



Università degli Studi di Salerno

Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Dipartimento di Chimica e Biologia

**MATERIALI IBRIDI E NANOSTRUTTURATI
DERIVATI DA COPOLIMERI MULTIBLOCCO
POLISTIRENE–POLIBUTADIENE:
SINTESI E APPLICAZIONI**

Tesi di Dottorato di Ricerca in Chimica
X Ciclo

Tutore:

Chiar.mo Prof. Alfonso Grassi

Autore:

Dr. Antonio Buonerba

Matr.: 8880700100

abuonerba@unisa.it

Coordinatore Dottorato:

Chiar.mo Prof. Gaetano Guerra

Controrelatore:

Prof. Christophe Daniel

Controrelatore:

Prof. Gianfranco Carotenuto

Anno Accademico **2011-2012**

a Carmen

Tutto ciò che è intelligente è già stato pensato; basta cercare di pensarlo di nuovo.

(Johann Wolfgang von Goethe)

Forse Goethe non ha mai conosciuto la Scienza...

Indice

INDICE.

Riassunto.....	8
Lista delle Abbreviazioni.....	10
Capitolo I. Polistirene Sindiotattico e Copolimeri Multiblocco Polistirene Sindiotattico-co-1,4-cis-Polibutadiene.....	13
I.1. Sintesi di Polistirene Sindiotattico e Copolimeri Multiblocco Polistirene Sindiotattico-co-1,4-cis-Polibutadiene.....	14
I.2. Cristallinità di sPS e Copolimeri Multiblocco sPSB.....	20
I.3. Morfologia di Film Sottili di Copolimeri sPSB.....	24
Capitolo II. Nanoparticelle di Oro Supportate in Matrici di Polistirene Sindiotattico o di Copolimeri Multiblocco Polistirene Sindiotattico-co-1,4-cis-Polibutadiene: Sintesi ed Utilizzo in Catalisi di Ossidazione di Alcoli.....	30
II.1. Introduzione.....	31
II.1.1. Materiali Ibridi e Nanoparticelle.....	31
II.1.2. Sintesi di Nanoparticelle d'Oro.....	35
II.1.3. Fattori Influenzanti la Catalisi da AuNPs.....	44
II.1.4. Ossidazione di Alcoli Primari e Secondari Catalizzata da AuNPs.....	50
II.2. Risultati e Discussione.....	58
II.2.1. Sintesi e Caratterizzazione di AuNPs in matrice di sPS o di Copolimeri Multiblocco sPSB.....	58

II.2.2. Effetto della Temperatura e dell'Esposizione a Solventi sulle AuNPs incluse in Matrice di sPSB.....	66
II.2.3. Ossidazione di Alcoli Primari e Secondari Catalizzata da AuNPs in Matrice di sPS o di Copolimeri sPSB.....	72
II.3. Conclusioni.....	84
Capitolo III. Tioacetilazione, Tiolazione e Solfonazione di Copolimeri Multiblocco Polistirene Sindiotattico-co-1,4-cis-Polibutadiene e Loro Applicazione.....	87
III.1. Introduzione.....	88
III.1.1. Generalità.....	88
III.1.2. Polimeri Solfonati come Catalizzatori Acidi.....	91
III.1.3. Celle a Combustibile e Polimeri Solfonati come Membrane a Scambio Protonico.....	94
III.2. Risultati e Discussione.....	97
III.2.1. Tioacetilazione, Tiolazione e Solfonazione di Copolimeri sPSB.....	97
III.2.2. Caratterizzazione FT-IR di Copolimeri sPSB Tioacetilati e Solfonati.....	104
III.2.3. Caratterizzazione NMR di PB e Copolimeri sPSB Tioacetilati, Tiolati e Solfonati.....	106
III.2.4. Analisi Termica e di Diffrazione dei Raggi x di Copolimeri sPSB Tioacetilati e Solfonati.....	117
III.2.5. Analisi morfologica di film sottile di Copolimeri sPSB Tioacetilati e Solfonati.....	123

Indice

III.2.6. Copolimeri sPSB Solfonati come Catalizzatori di Esterificazione di Fischer.....	126
III.3. Conclusioni.....	129
Capitolo IV. Parte Sperimentale.....	132
IV.1. Procedure Generali, Materiali, Strumentazione e Caratterizzazioni.	133
IV.1.1. Procedure generali e materiali.	133
IV.1.2. Strumentazioni e caratterizzazioni.	134
IV.2. Sintesi dei Sistemi Polimerici.....	137
IV.2.1. Sintesi di [2,2'-metilene-bis(6-t-butil-4-metilfenosso)]-ciclopentadienile-Titanio-cloruro {Ti(η^2 -MBMP)(η^5 -Cp)Cl}.....	137
IV.2.2. Sintesi di 1,4-cis-PB.....	138
IV.2.3. Sintesi di sPS.....	138
IV.2.4. Sintesi di copolimeri multiblocco sPSB.....	139
IV.3. Parte Sperimentale Relativa al Capitolo II.	140
IV.3.1. Sintesi del campione 1, tabella II.2.1.[1].	140
IV.3.2. Sintesi del campione 2, tabella II.2.1.[1].	140
IV.3.3. Sintesi del campione 3, tabella II.2.1.[1].	141
IV.3.4. Sintesi del campione 4, tabella II.2.1.[1].	141
IV.3.5. Sintesi del campione 5 (AuNPs-sPS), tabella II.2.1.[1].	142
IV.3.6. Sintesi dei campioni 6-9 (AuNPs-sPSB), tabella II.2.1.[1].....	142
IV.3.7. Sintesi del campione 10, tabella II.2.1.[1].....	143

IV.3.8. Determinazione del contenuto di Oro nei sistemi AuNPs-sPS ed AuNPs-sPSB.....	144
IV.3.9. Ossidazione aerobica di alcoli catalizzata da AuNPs-sPSB.....	144
IV.4. Parte Sperimentale Relativa al Capitolo III.....	145
IV.4.1. Studio cinetico dell'addizione di TAA a PB; campione 1-TA, tabella III.2.1.[1].....	145
IV.4.2. Studio cinetico dell'addizione di TAA a copolimeri SBS con attivazione di BZP e radiazione UV; campione 3-TA, tabella III.2.1.[1].....	145
IV.4.3. Studio cinetico dell'addizione di TAA a copolimeri SBS con attivazione di BZP e radiazione UV in atmosfera inerte; campione 6-TA, tabella III.2.1.[1].....	146
IV.4.4. Procedura per la tioacetilazione di copolimeri SBS.	146
IV.4.5. Procedura per l'ossidazione di S(B-TA)S ad S(B-SA)S.	147
IV.4.6. Procedura per la deacetilazione di S(B-TA)S ad S(B-T)S.....	147
IV.4.7. Procedura per la tioacetilazione di copolimeri sPSB.	148
IV.4.8. Procedura per l'ossidazione di copolimeri sPSB-TA ad sPSB-SA.....	148
IV.4.9. Procedura per la deacetilazione di copolimeri sPSB-TA ad sPSB-T.....	149
Ringraziamenti.....	150



Università degli Studi di Salerno

Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali
Dipartimento di Chimica e Biologia

Tesi di Dottorato in Chimica - Ciclo X

MATERIALI IBRIDI E NANOSTRUTTURATI DERIVATI DA COPOLIMERI MULTIBLOCCO POLISTIRENE-POLIBUTADIENE: SINTESI E APPLICAZIONI

RIASSUNTO.

Scopo della presente tesi di Dottorato di Ricerca in Chimica, avente ampio carattere di esplorazione e innovazione, è stato quello di sviluppare materiali ibridi di natura organica ed inorganica con controllo della morfologia a livello nanometrico. In particolare sono stati realizzati materiali a base di nanoparticelle di oro incluse in matrice di copolimeri multiblocco polistirene sindiotattico-*co*-1,4-*cis*-polibutadiene (**sPSB**). La idrofobicità, cristallinità e morfologia della matrice polimerica ha permesso il *design* di catalizzatori per l'ossidazione di alcoli che operano in condizioni eco-sostenibili. Infatti la reazione è stata condotta utilizzando ossigeno come agente ossidante ed, in alcuni casi, acqua come solvente. L'ossidazione di alcoli primari è stata condotta con alta selettività verso la formazione di aldeidi. Sono stati inoltre investigati alcuni aspetti del meccanismo di reazione ed è stata formulata una preliminare ipotesi di ciclo catalitico.

Nuovi materiali polimerici funzionali nanostrutturati sono stati ottenuti mediante funzionalizzazione delle unità dieniche dei copolimeri sPSB con gruppi tioacetato, tiolo e solfonico. I copolimeri sPSB solfonati (**sPSB-SA**) si sono rive-

Riassunto

lati particolarmente stabili termicamente e film ottenuti per spin-coating di questi polimeri hanno manifestato una buona e selettiva conducibilità protonica trovata in domini di scala nanometrica.

I copolimeri sPSB-SA sono anche catalizzatori acidi particolarmente efficienti. La reazione di esterificazione di acidi grassi e glicerolo, di potenziale interesse per il recupero di oli acidi grassi e conseguente produzione di bio-carburanti, è catalizzata efficacemente utilizzando 0.25÷1.0 % in peso di catalizzatore nell'intervallo di temperatura 120÷180°C.

Tutore:

Chiar.mo Prof. Alfonso Grassi

Autore:

Dr. Antonio Buonerba

Lista delle Abbreviazioni**LISTA DELLE ABBREVIAZIONI.**

- **a**: unità butadienica tioacetilata con regiochimica anti-Markovnikov
- **AAS**: spettroscopia di assorbimento atomico (*atomic absorption spectroscopy*)
- **AFM**: microscopia a forza atomica (*atomic force microscopy*)
- **aPS**: polistirene atattico
- **AuNPs**: nanoparticelle di oro (*gold nanoparticles*)
- **AuNPs-sPS**: campioni basati su AuNPs supportati in sPS
- **AuNPs-sPSB**: campioni basati su AuNPs supportati in sPSB
- **B**: 1,3-butadiene o unità di 1,3-butadiene in catena polimerica
- **BZP**: benzofenone
- **C**: unità 1,4-*cis*-B
- **Cp**: ciclopentadienile
- **DMSO**: dimetilsolfossido
- **DRIFT**: spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier di riflettanza diffusa (*diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*)
- **DSC**: calorimetria a scansione differenziale (*differential scanning calorimetry*)
- **FC**: pile a combustibile (*fuel cell*)
- **FT-IR**: spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier
- **HPLC**: cromatografia liquida ad alte prestazioni (*high performance liquid chromatography*)
- **HRTEM**: microscopia a trasmissione elettronica ad alta risoluzione
- **HSQC**: spettroscopia di correlazione eteronucleare a singolo quanto (*heteronuclear single-quantum correlation spectroscopy*)
- **ICP-OES**: spettrometria di emissione ottica di plasma accoppiato induttivamente (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*)

Lista delle Abbreviazioni

- **m**: unità butadienica tioacetilata con regiochimica Markovnikov
- **MAO**: metilalluminossano
- **MBMP**: 2,2'-metilene-*bis*-(6-*t*-butil-4-metilfenosso)
- **MNPs**: nanoparticelle metalliche (*metallic nanoparticles*)
- **mol%**: percentuale molare
- **MTPs**: particelle multi geminate (*multiple twinned particles*)
- **NMR**: spettroscopia di risonanza magnetica nucleare
- **PB**: 1,4-*cis*-polibutadiene (C \approx 85 mol%, V \approx 15 mol%)
- **PB-TA**: PB funzionalizzato con gruppi tioacetilato
- **PEM**: membrana a scambio protonico, chiamata anche membrana a elettrolita polimerico (*proton exchange membrane, or polymer electrolyte membrane*)
- **phr**: parti per cento rispetto alla quantità in peso di gomma
- **PVP**: poli(*N*-vinil-2-pirrolidone)
- **p-WAXD**: diffrazione dei raggi x a grandangolo di polveri (*powder wide angle x-ray diffraction*)
- **S**: stirene
- **SA**: unità di B solfonata
- **SBS**: copolimero triblocco polistirene-*b*-polibutadiene-*b*-polistirene (mol% S = 79)
- **S(B-SA)S**: copolimero SBS funzionalizzato con gruppi solfonico acido
- **S(B-T)S**: copolimero SBS funzionalizzato con gruppi tiolo
- **S(B-TA)S**: copolimero SBS funzionalizzato con gruppi tioacetilato
- **SEM**: microscopia a scansione elettronica
- **SPR**: risonanza plasmonica di superficie (*surface plasmon resonance*)
- **sPS**: polistirene sindiotattico
- **sPSB (sPS_qB_r)**: copolimeri multiblocco polistirene sindiotattico-*co*-1,4-*cis*-

Lista delle Abbreviazioni

polibutadiene, dove eventuali pedici q ed r indicano il contenuto molare della relativa unità monomerica

- **sPSB-SA**: copolimero sPSB funzionalizzato con gruppi solfonico acido
- **sPSB-T**: copolimero sPSB funzionalizzato con gruppi tiolo
- **sPSB-TA**: copolimero sPSB funzionalizzato con gruppi tioacetilato
- **(t)**: trattamento termico a 170°C per 5 ore
- **TA**: unità di B tioacetilata
- **TAA**: acido tiolacetico
- **TCDE**: 1,2-dideutero-1,1,2,2-tetracloroetano
- **TEM**: microscopia a trasmissione elettronica
- **TGA**: analisi termogravimetrica (*thermogravimetric analysis*)
- **TGA-IR**: analisi termogravimetrica accoppiata a spettroscopia infrarossa
- **THF**: tetraidrofurano
- **T_m**: temperatura di fusione
- **T_g**: temperatura di transizione vetrosa
- **TM-AFM**: microscopia a forza atomica operante in modalità *tapping* (*tapping mode AFM*)
- **TUNA-AFM**: microscopia a forza atomica operante in modalità di corrente di *tunneling* (*tunneling current AFM*)
- **UV**: radiazione ultravioletta
- **V**: unità 1,2-vinilica di B
- **v/v**: rapporto volumetrico
- **v%**: percentuale in volume
- **wt%**: percentuale in peso

CAPITOLO I

POLISTIRENE SINDIOTATTICO E COPOLIMERI MULTIBLOCCO POLISTIRENE SINDIOTATTICO-CO-1,4-CIS-POLIBUTADIENE

«Non fa scienza, senza lo ritener, l'aver inteso.»

(Dante Alighieri, Paradiso V, 41-2)

sPS ed sPSB

I.1. SINTESI DI POLISTIRENE SINDIOTATTICO E COPOLIMERI MULTIBLOCCO POLISTIRENE SINDIOTATTICO-CO-1,4-CIS- POLIBUTADIENE.

Uno dei maggiori successi nel campo delle tecniche di polimerizzazione è stato lo sviluppo di catalizzatori in grado di controllare finemente il processo di sintesi del polimero, ottenendo un elevato controllo della regiochimica e della stereochimica d'inserzione dei monomeri nella catena polimerica. In quest'ambito hanno contribuito significativamente i composti metallocenici del gruppo 4, ossia complessi metallorganici del gruppo 4 contenenti leganti ciclopentadienilici¹. Questi catalizzatori, oltre ad aver permesso la sintesi di nuovi materiali polimerici, hanno contribuito alla comprensione del meccanismo di polimerizzazione stereospecifico delle olefine.

Significativo è l'esempio della polimerizzazione sindiospecifica dello stirene. Il polistirene sindiotattico (**sPS**, figura I.1.[1]) è un polimero semicristallino caratterizzato da eccellenti proprietà fisiche e chimiche quali le elevate temperature di transizione vetrosa ($T_g = 105^\circ\text{C}$) e di fusione ($T_m = 270^\circ\text{C}$), l'eccellente resistenza all'attacco di forti ossidanti, di acidi e di basi di Brønsted-Lowry e Lewis, le buone proprietà di isolante elettrico, nonché la buona stabilità dimensionale e il basso assorbimento di umidità. Notevole è anche la sua velocità di cristallizzazione, superiore a quella del polistirene isotattico e comparabile a quella del polietilene.

¹ *Selectivity in Propene Polymerization with Metallocene Catalysts*. Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F.; *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1253-1345.

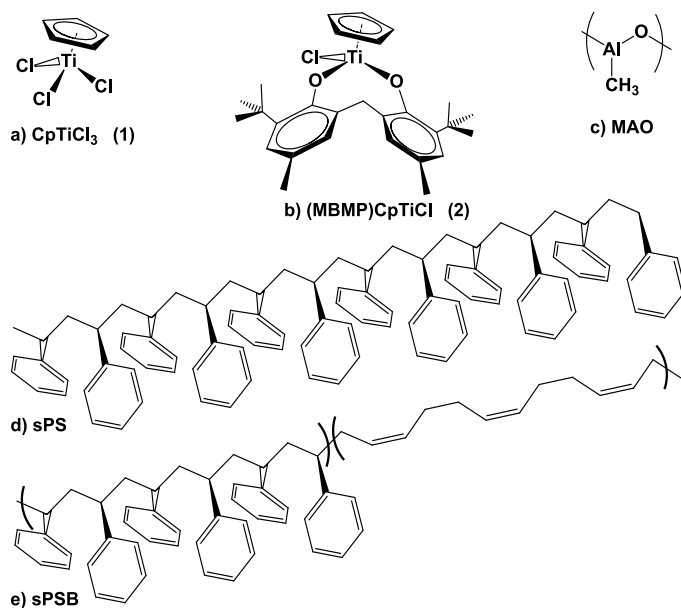


Figura I.1.[1]. Sistemi catalitici e polimerici di interesse in questa dissertazione: **a)** sistema catalitico **1**, ciclopentadienil-Titanio-tricloruro (CpTiCl_3); **b)** sistema catalitico **2**, [2,2'-metilene-bis-(6-*t*-butil-4-metilfenosso)]-ciclopentadienil-Titanio-cloruro $\{(\text{MBMP})\text{CpTiCl}\}$; **c)** metilalluminossano (MAO); **d)** polistirene sindiotattico (**sPS**); **e)** copolimero multiblocco polistirene sindiotattico-*co*-1,4-*cis*-polibutadiene (**sPSB**).

Le interessanti caratteristiche chimico-fisiche di questo polimero hanno contribuito alla sua commercializzazione nel 1999.²

Dalla sua scoperta avvenuta nel 1986,³ il sPS ha destato un elevato interesse a livello industriale ed ha attratto l'attenzione della comunità scientifica per la comprensione del suo meccanismo di polimerizzazione⁴ e la sua complessa morfologia cristallina⁵.

Nel presente progetto di Dottorato sono stati impie-

² *Syndiotactic Polystyrene, Characterization, Processing, and Application*. Ed. Schellenberg, J.; John Wiley & Sons, Inc. **2010**.

³ **(a)** *Crystalline syndiotactic polystyrene*. Ishihara, N.; Seimiya, T.; Kuramoto, M.; Uoi, M.; *Macromolecules*, **1986**, *19*, 2464-2465. **(b)** *Selective synthesis of syndiotactic polystyrene*. Grassi, A.; Pellecchia, C.; Longo, P.; Zambelli, A.; *Gazz. Chim. Ital.* **1987**, *117*, 249-250. **(c)** *β -Hydrogen abstraction and regiospecific insertion in syndiotactic polymerization of styrene*. Zambelli, A.; Longo, P.; Pellecchia, C.; Grassi, A. *Macromolecules*, **1987**, *20*, 2035-2037.

⁴ *Group 3 and 4 single-site catalysts for stereospecific polymerization of styrene*. Rodrigues, A.-S.; Kirillov, E.; Carpentier, J.-F.; *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*, 2115-2136.

⁵ *Understanding at molecular level of nanoporous and co-crystalline materials based on syndiotactic polystyrene*. Milano, G.; Guerra, G.; *Prog. Mater. Sci.*, **2009**, *54*, 68-88.

sPS ed sPSB

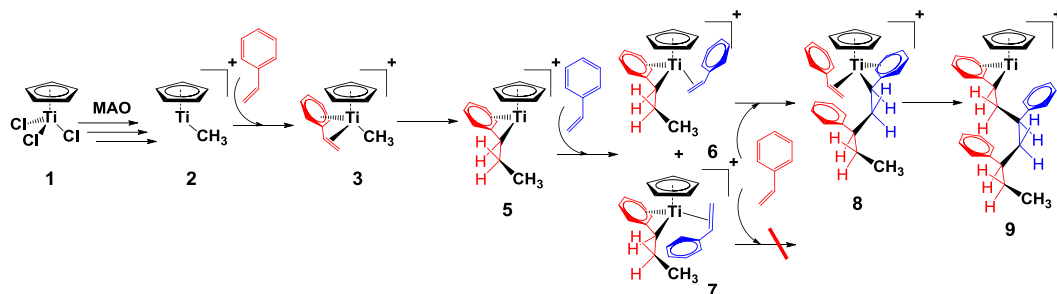
gati catalizzatori monociclopentadienilici di titanio, Cp^*TiX_3 , ed in particolare i complessi **1** e **2** in figura I.1.[1]; ($Cp^* = \eta^5-C_5H_5$; $X = Cl$, [2,2'-metilene-bis-(6-*t*-butil-4-metilfenosso)]) attivati con metilalluminossano (MAO). Questi catalizzatori sono attivi nella polimerizzazione stereocontrollata dello stirene (**S**) e di 1,3-butadiene (**B**). Il meccanismo di reazione per la polimerizzazione sindiotattico-specifica dello stirene catalizzata da composti ciclopentadienilici di metalli del gruppo 4 è rappresentato nello schema I.1.[1]. Durante i primi stadi di reazione la specie cationica⁶ $[CpTi(III)R]^+$ (specie **2** nello schema I.1.[1]) è generata attraverso i seguenti stadi: 1) alchilazione del precursore ciclopentadienilico di Ti(IV) ad opera del metilalluminossano (MAO); 2) riduzione del complesso ciclopentadienilico Ti(IV) nel corrispondente di Ti(III); 3) formazione del complesso alchilcationico **2** dello schema I.1.[1]. Alcuni stadi di questo processo sono stati provati mediante tecniche spettroscopiche ESR mentre altri rimangono ancora da chiarire.⁴

Il meccanismo di polimerizzazione prevede che il complesso cationico $[CpTi(III)R]^+$ coordini una molecola di stirene; la successiva migrazione del gruppo alchilico legato al metallo sul carbonio metilenico dell'unità monomerica coordinata produce una inserzione secondaria⁷ e *cis*⁸ dello stirene sul legame me-

⁶ (a) *Syndiospecific polymerization of styrene. 3. Catalyst structure.* Chien, J.C.W.; Salajka, Z.; Dong, S.; *Macromolecules*, **1992**, 25, 3199–3203. (b) *A combined NMR and electron spin resonance investigation of the $(C_5(CH_3)_5)Ti(CH_2C_6H_5)_3/B(C_6F_5)_3$ catalytic system active in the syndiospecific styrene polymerization.* Grassi, A.; Pellecchia, C.; Oliva, L.; Laschi, F.; *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 1093–1100. (c) *Reductive Decomposition of Cationic Half-Titanocene(IV) Complexes, Precursors of the Active Species in Syndiospecific Styrene Polymerization.* Grassi, A.; Zambelli, A.; Laschi, F.; *Organometallics*, **1996**, 15, 480–482. (d) *Reactivity of the $[(\eta^5-C_5Me_5)TiCH_3][RB(C_6F_5)_3]$ Complexes Identified as Active Species in Syndiospecific Styrene Polymerization.* Grassi, A.; Saccheo, S.; Zambelli, A.; Laschi, F.; *Macromolecules*, **1998**, 31, 5588–5591.

⁷ *Synthesis of highly syndiotactic polystyrene with organometallic catalysts and monomer insertion.* Pellecchia, C.; Longo, P.; Grassi, A.; Ammendola, P.; Zambelli, A.; *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1987**, 8, 277–279.

tallo-carbonio. La catena polimerica resta coordinata al metallo attraverso il carbonio benzilico e l'anello aromatico dello stirene^{6(d)}. Il metino chirale legato a centro metallico controlla la stereochimica di inserzione della successiva molecola di stirene mediante un meccanismo di controllo sterico definito di tipo “*chain end*”. L'unità stirenica può coordinarsi al centro metallico disponendo il carbonio metilenico in prossimità del metino della catena polimerica crescente (specie **6**) oppure con il carbonio metinico (specie **7**). La specie **6** determina l'inserzione secondaria dello stirene favorendo la successiva coordinazione dell'anello aromatico al metallo. L'alternanza delle facce pro-Re e pro-Si dello stirene nello stadio di coordinazione conduce alla formazione del polimero sindiotattico con regiochimica di inserzione di tipo testa-coda.

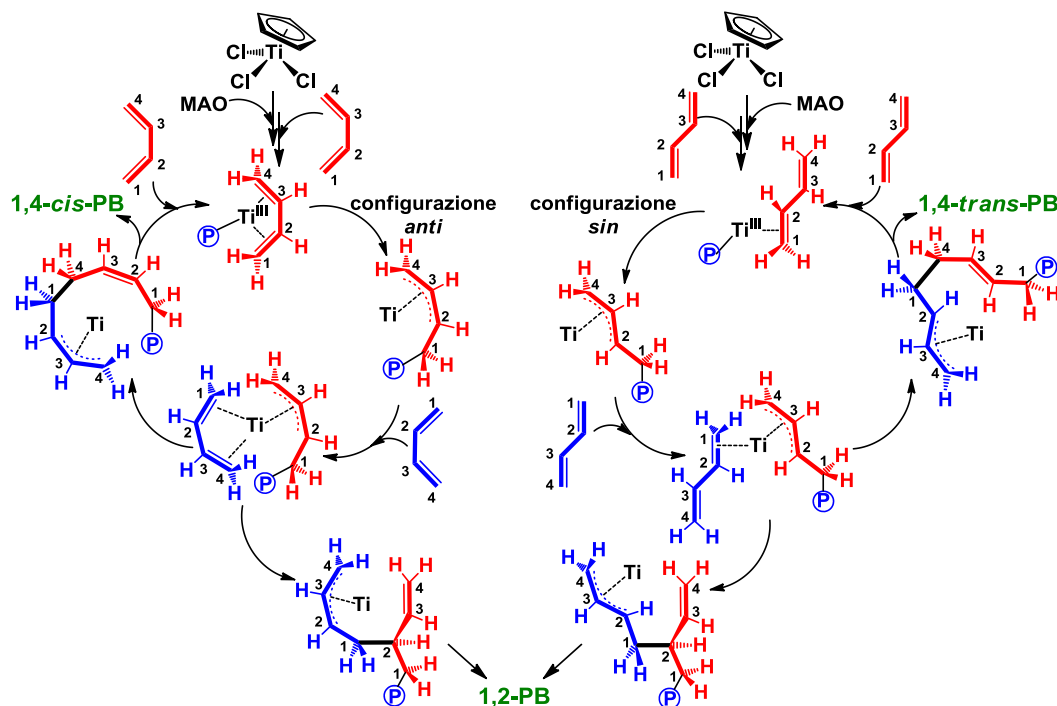


Schema I.1.[1]. Polimerizzazione sindiospecifica dello stirene ad opera di CpTiCl_3 .

Il catalizzatore **1** controlla anche la regio e stereochimica di polimerizzazione dei dieni coniugati come l'1,3-butadiene. In questo caso si ottiene polibutadiene contenente all'incirca l'85 *mol%* di unità 1,4-*cis* e il 15 *mol%* di unità 1,2-viniliche.⁹

⁸ Syndiotactic polymerization of styrene: mode of addition to the double bond. Longo, P.; Grassi, A.; Proto, A.; Ammendola, P.; *Macromolecules*, **1988**, 21, 24.

⁹ (a) Syndiotactic styrene-butadiene block copolymers synthesized with $\text{CpTiX}_3/\text{MAO}$ ($\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}$; $\text{Cp} = \text{C}_5\text{Me}_5$, $\text{X} = \text{Me}$) and TiX_n/MAO ($n = 3$, $\text{X} = \text{acac}$; $n = 4$, $\text{X} = \text{O-tert-Bu}$). Zambelli,

sPS ed sPSB

Schema I.1.[2]. Polimerizzazione dell'1,3-butadiene ad opera di CpTiCl_3 .

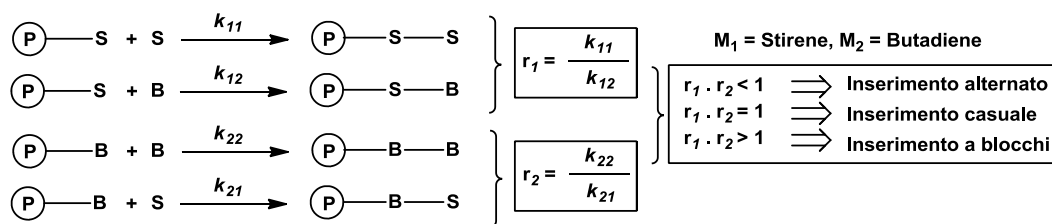
Nello schema I.1.[2] è illustrato il meccanismo di polimerizzazione dell'1,3-butadiene catalizzata dal complesso **1**. Nel caso di inserzione 1,4, l'intermedio η^3 -allilico può assumere una configurazione *anti* o una configurazione *sin*; la prima conduce all'inserzione 1,4-*cis* mentre la seconda alla formazione

A.; Caprio, M.; Grassi, A.; Bowen, D. E.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, 201, 393–400. (b) *Structural Characterization of Novel Styrene-Butadiene Block Copolymers Containing Syndiotactic Styrene Homosequences*. Caprio, M.; Serra, M. C.; Bowen, D. E.; Grassi, A.; *Macromolecules*, **2002**, 35, 9315–9322. (c) *Copolymerization of Styrene with Butadiene and Isoprene Catalyzed by the Monocyclopentadienyl Titanium Complex $\text{Ti}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^2\text{-MBMP})\text{Cl}$* . Cuomo, C.; Serra, M. C.; Gonzalez Maupoey, M.; Grassi, A.; *Macromolecules*, **2007**, 40, 7089–7097. (d) *Crystalline Syndiotactic Polystyrene as Reinforcing Agent of cis-1,4-Polybutadiene Rubber*. Buonerba, A.; Cuomo, C.; Speranza, V.; Grassi, A.; *Macromolecules*, **2010**, 43, 367–374.

dell'unità 1,4-*trans*. Nel caso in cui avvenga un'inserzione di tipo 1,2 entrambe le configurazioni portano all'unità 1,2-vinile.^{9(c),10}

Nella copolimerizzazione di S e B i sistemi catalitici **1** e **2** producono copolimeri multiblocco polistirene sindiotattico-*co*-1,4-*cis*-polibutadiene (**sPSB**) in cui si alternano segmenti di sPS e di 1,4-*cis*-PB (figura I.1.[1].e). La formazione di questa microstruttura polimerica è dovuta alla maggiore probabilità di inserzione consecutiva di unità monomeriche dello stesso genere rispetto all'alternanza dei due monomeri. I valori di queste probabilità sono proporzionali ai rapporti di reattività r_1 e r_2 definiti nello schema I.1.[3].

Per la copolimerizzazione catalizzata dal sistema catalitico **2**, sono stati trovati rapporti di reattività $r_1 = 1.2$ e $r_2 = 70$ che suggeriscono una elevata tendenza alla bloccosità nel corso della polimerizzazione. Solo l'occasionale inserzione di un'unità diversa dalla precedente porta alla formazione di segmenti alterni dei due polimeri.^{9(c)}



Schema I.1.[3]. Definizione dei rapporti di reattività nella copolimerizzazione di stirene e 1,3-butadiene

¹⁰ *Fondamenti di scienza dei polimeri*. Guaita, M.; Ciardelli, F.; La Mantia, F.; Pacini Editore, 2003.

sPS ed sPSB

I.2. CRISTALLINITÀ DI SPS E COPOLIMERI MULTIBLOCCO SPSB.

sPS presenta un complesso polimorfismo,^{2,5,11} comprendente cinque fasi cristalline denominate α , β , γ , δ , ed ϵ . La forma δ è quella in cui comunemente sPS cristallizza nei processi di sintesi. Nelle forme α e β le catene polimeriche assumono una conformazione *trans*-planare (*zig-zag*) mentre nelle forme γ , δ , ed ϵ le catene polimeriche assumono una conformazione ad elica. Le forme α e β possono essere ottenute da sPS fuso rispettivamente per rapido o lento raffreddamento; la forma β anche per riscaldamento della forma δ a temperature maggiori di 150°C. La forma γ può essere ottenuta dalla δ tramite riscaldamento a temperatura superiore a 110°C, mentre la forma ϵ si può ottenere tramite esposizione della forma γ a vapori di cloroformio. Di tutte queste forme cristalline è nota la struttura cristallina tranne che nel caso della forma γ .

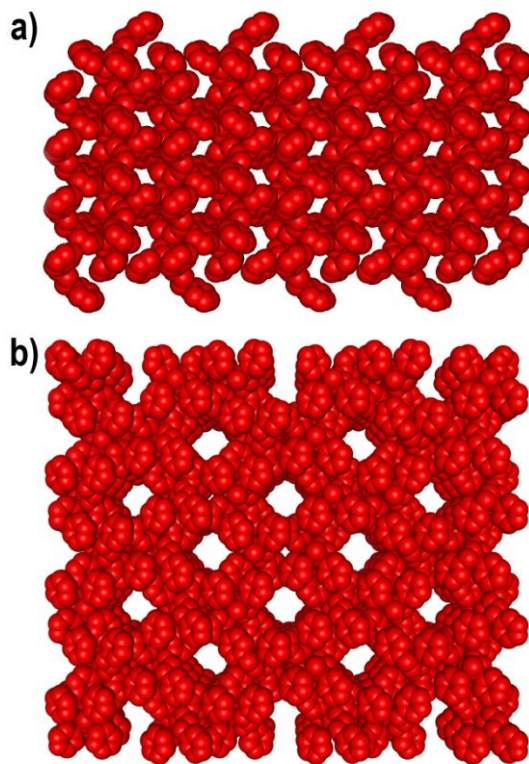


Figura I.2.[1]. Strutture cristalline del sPS delle forme: **a)** delta^{12(b)}; **b)** epsilon^{12(c)}.

¹¹ **(a)** *Crystalline Orientation in Syndiotactic Polystyrene Cast Films.* Rizzo, P.; Lamberti, M.; Albuina, A.; R. Ruiz de Ballesteros, O.; Guerra, G.; *Macromolecules*, **2002**, 35, 5854-5860. **(b)** *Structural phase transitions of syndiotactic polystyrene.* Bhoje Gowd, E.; Tashiro, K.; Ramesh, C.; *Prog. Polym. Sci.*, **2009**, 34, 280-315. **(c)** *Polymorphism, thermal behavior, and crystal stability in syndiotactic polystyrene vs. its miscible blends.* Woo, E.M.; Sun, Y.S.; Yang, C.-P.; *Prog. Polym. Sci.*, **2001**, 26, 945-983.

Le forme $\alpha^{12(a)}$ e β^2 sono compatte mentre nelle forme δ ed ϵ le catene polimeriche lasciano delle cavità di dimensione nanometrica (circa 120 Å). Queste cavità sono isolate nella forma cristallina $\delta^{12(b)}$ o formano dei canali nella forma $\epsilon^{12(c)}$ (figura I.2.[1]) e possono ospitare numerose molecole organiche (quali ad esempio toluene, 1,2-dicloroetano, cloroformio ecc.) formando *co*-cristalli in cui le molecole clatrate sono posizionate all'interno delle cavità della forma cristallina. E' possibile la formazione anche di intercalati, in cui strati di molecole organiche si dispongono in maniera alternata a stati di catene polimeriche.

Tabella I.2.[1]. Composizione e proprietà termiche di copolimeri sPSB.

Campione	Sigla Lab.	mol% S ^[a]	wt% S ^[a]	mol% B ^[a]	wt% B ^[a]	T _m (°C)	$\Delta H_m^{[b]}$ (J/g)
1	MTC45	41	57	59	43	244	10,5
2	MTC12	43	59	57	41	235	12,3
3	MTC46	44	60	56	40	241	10,6
4	MTC14	58	72	42	28	241	12,7
5	MTB13bis	77	87	23	13	251	15,4
6	MTC43	77	87	23	13	253	15,7
7	MTC48	88	93	12	7	250	16,9
8	MTC41	95	97	5	3	250	16,5
9	MTC42	98	99	2	1	252	19,5

[a] Determinata da analisi ¹H-NMR. [b] Calore di fusione normalizzato al contenuto in peso di sPS.

¹² (a) *Crystal Structure of the α -Form of Syndiotactic Polystyrene*. De Rosa, C. Guerra, G. Petraccone, V. Corradini, P. *Polym. J.*, **1991**, 23, 1435–1442. (b) *Crystal Structure of the Emptied Clathrate Form (δ e Form) of Syndiotactic Polystyrene*. De Rosa, C.; Guerra, G.; Petraccone, V.; Pirozzi, B.; *Macromolecules* **1997**, 30, 4147-4152. (c) *Polymeric Films with Three Different Orientations of Crystalline-Phase, Empty Channels*. Alburnia, A. R.; Rizzo, P.; Guerra, G.; *Chem. Mater.* **2009**, 21, 3370–3375.

sPS ed sPSB

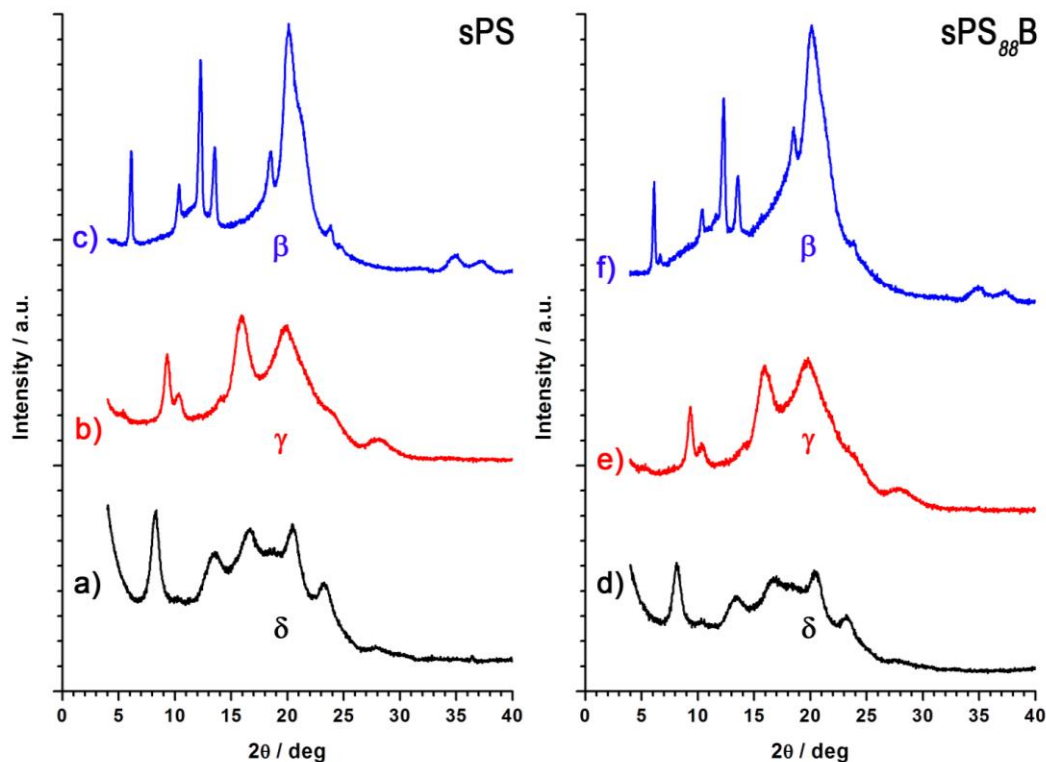


Figura I.2.[2]. Traccianti p -WAXD a sinistra di sPS nelle forme cristalline: **a)** δ , **b)** γ , **c)** β ; ed a destra relativi a $sPS_{88}B$ nelle forme cristalline: **d)** δ , **e)** γ , **f)** β .

I copolimeri $sPSB$ presentano un polimorfismo delle fasi cristalline del tutto identico a quello del sPS (figura I.2.[2]).^{9(b)} La composizione dei copolimeri $sPSB$ e la lunghezza media dei segmenti di sPS e PB può essere controllata variando la composizione dei due monomeri in fase di alimentazione nel corso della copolimerizzazione. Quando la concentrazione molare di stirene in $sPSB$ è superiore a circa il 40 % e i segmenti di sPS hanno lunghezza media superiore a circa nove unità stireniche, questi sono in grado di formare cristalliti (tabella I.2.[1]). Dal grafico in figura I.2.[3] è possibile osservare come entalpia e temperature di fusione dei campioni di $sPSB$ da sintesi siano dipendenti dal contenuto in stirene.

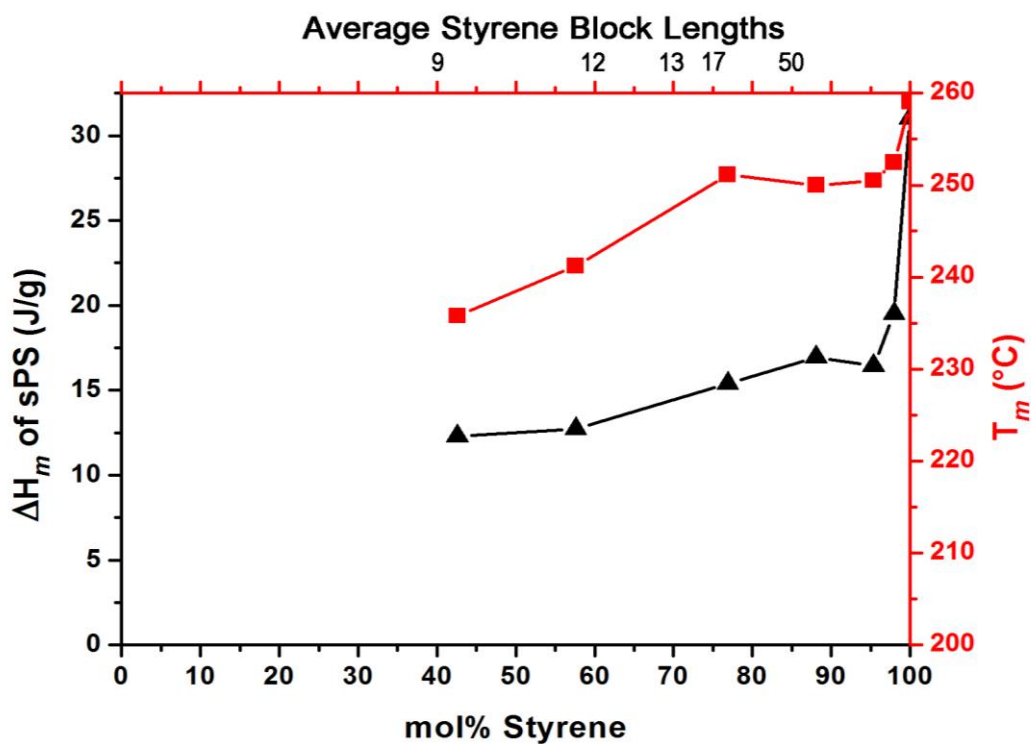
sPS ed sPSB

Figura I.2.[3]. Andamento di entalpia (\blacktriangle) e temperatura (\blacksquare) di fusione del sPS in copolimeri sPSB al variare del contenuto molare di S e della relativa lunghezza in unità stireniche.

sPS ed sPSB

I.3. MORFOLOGIA DI FILM SOTTILI DI COPOLIMERI SPSB.

Polistirene e polibutadiene sono polimeri non miscibili tra di loro, ossia loro miscele da soluzione o da mescolamento meccanico portano alla separazione casuale delle due fasi polimeriche.¹³ In copolimeri diblocco SB la separazione delle fasi è vincolata dal fatto che i due segmenti polimerici sono legati tra loro covalentemente, con conseguente formazione di segregazioni di fase ordinate dipendenti dalla composizione, dalla massa molecolare del polimero e dalla relativa lunghezza dei segmenti polimerici. A seconda della composizione volumetrica delle due fasi si può osservare una morfologia in cui sono presenti delle *sfere*, dei *cilindri* o dei *giroidi* del componente minore immersi nella matrice del componente più abbondante; mentre quando il contenuto dei due componenti è paragonabile si osservano strutture *lamellari* (figura I.3.[1]).

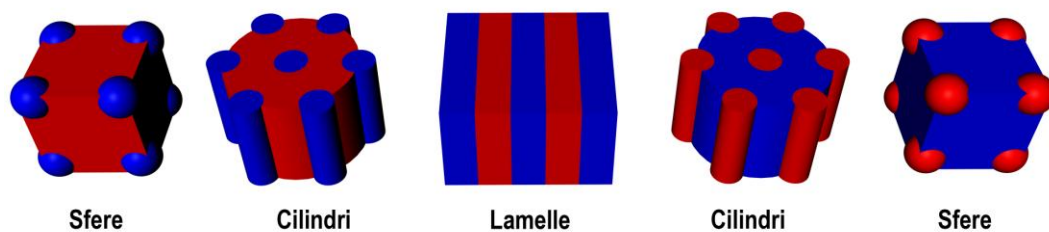


Figura I.3.[1]. Morfologia di copolimeri a blocchi S-B in funzione della composizione nelle due fasi

Per i copolimeri sPSB è stato osservato un comportamento morfologico simile. Film sottili di sPSB possono esser ottenuti tramite deposizione via *spin-coating* di

¹³ Influence of molecular architecture on morphology and micromechanical behavior of styrene/butadiene block copolymer systems. Adhikari, R.; Michler, G. H.; Prog. Polym. Sci. **2004**, 29, 949–986.

soluzioni polimeriche in cloroformio (0.2 wt%). L'analisi mediante microscopia a forza atomica in modalità *tapping* (*tapping mode atomic force microscopy*, TM-AFM) permette di rivelarne la morfologia. In questa tecnica la superficie polimerica viene rilevata da una punta sottilissima (*probe*) di pochi nanometri collegata all'estremità di una micro leva riflettente (*cantilever*) la cui deflessione viene rivelata da un laser che permette di analizzare la topografia della superficie. Nella modalità TM-AFM il cantilever oscilla ad una frequenza, vicina a quella di risonanza, ed il contatto con la superficie produce variazioni dell'ampiezza di oscillazione. Queste variazioni dipendono dalle caratteristiche della superficie quali la viscosità o la rigidità-elasticità; in questo modo è possibile discriminare diverse fasi che costituiscono una superficie. sPS e PB posseggono proprietà fisiche molto diverse: il primo è un rigido termoplastico mentre il secondo è un materiale viscoelastico. I domini dei due polimeri sono quindi facilmente differenziabili mediante la tecnica TM-AFM. Inoltre le due fasi possono essere selettivamente colorate (*staining*) con opportuni agenti chimici per la conferma dell'attribuzione.¹⁴

In figura I.3.[2] è possibile osservare la morfologia di film sottili del copolimero sPS₄₃B (43 mol% di S, campione **2**, tabella I.2.[1]). Dall'immagine di altezza non è possibile apparentemente discriminare le fasi, mentre dall'immagine di fase si può vedere come alcune regioni siano maggiormente rigide (rappresentate come rilievi di colorazione chiara), che possono essere quindi attribuite al sPS. Queste formano zone isolate irregolari di dimensione di circa 20÷50 nm immerse nella matrice di PB.

Innalzando il contenuto molare di stirene al 77 % (sPS₇₇B, campione **6**) la fase polistirenica prevale su quella del PB. In questo caso si osserva la formazione di

¹⁴ Per PS e PB i rispettivi agenti di staining sono RuO₄ e OsO₄, che determinano un imbrunimento della fase, osservabile con tecniche TEM, SEM (o di microscopia ottica se le fasi hanno dimensioni poco al di sotto del micrometro).

sPS ed sPSB

pori oblunghi di $50\div 100$ nm (figura I.3.[3]) di PB che assumono una forma circolare regolare (figura I.3.[4]) con grandezza di circa $20\div 50$ nm (figura I.3.[5]) quando il contenuto molare di S sale al 88 % (sPS₈₈B, campione 7). Il film sottile di questo campione è stato trattato a 120°C per 45 min per verificare la stabilità della morfologia. Dalla figura I.3.[6] è possibile osservare come la dimensione e distribuzione dei pori risultano pressoché inalterate dopo il trattamento termico. Riducendo ulteriormente il contenuto in butadiene nel campione 8 (sPS₉₅B, figura I.3.[7]) la dimensione dei pori resta sostanzialmente invariata, mentre il loro numero si riduce fortemente.

sPS ed sPSB

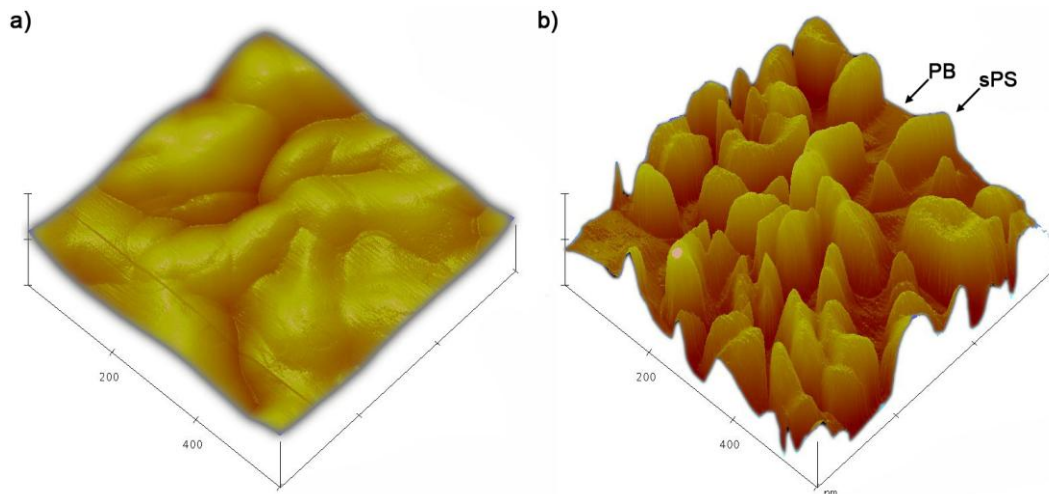


Figura I.3.[2]. Micrografie AFM del campione 2 (sPS₄₃B): **a)** immagine di altezza; **b)** immagine di fase. Dimensione di acquisizione = 500 nm; scala verticale = 50 nm.

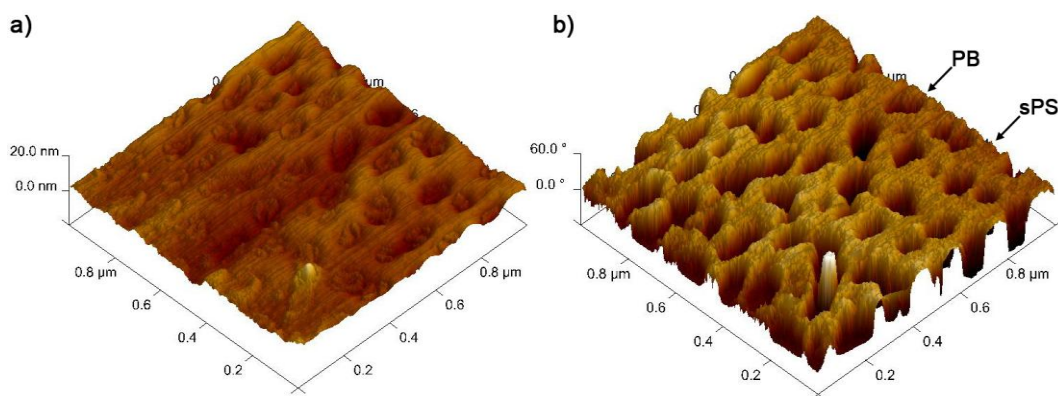


Figura I.3.[3]. Micrografie AFM del campione 6 (sPS₇₇B): **a)** immagine di altezza; **b)** immagine di fase. Dimensione di acquisizione = 1 μm; scala verticale = 20 nm.

sPS ed sPSB

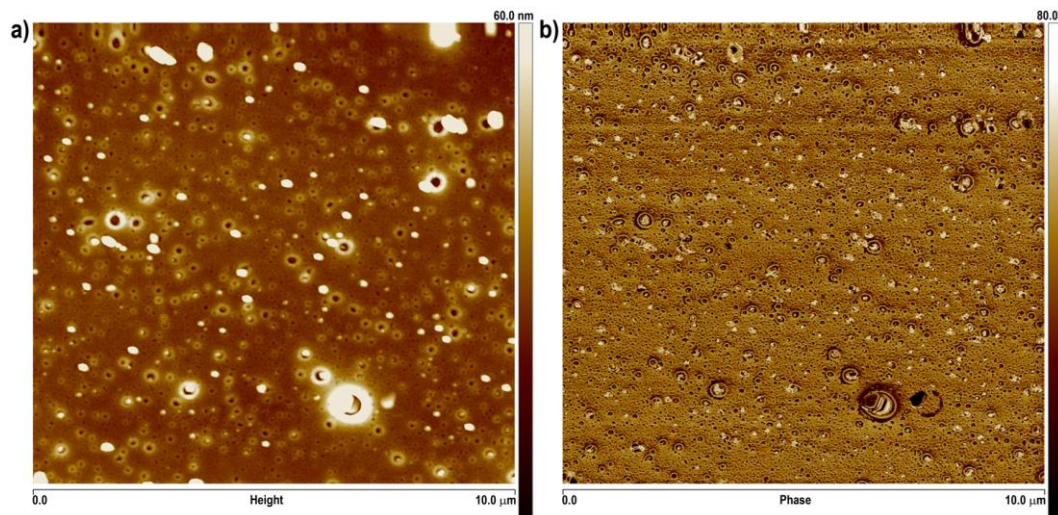


Figura I.3.[4]. Micrografie AFM del campione 7 ($sPS_{88}B$): **a)** immagine di altezza; **b)** immagine di fase. Dimensione di acquisizione = 10 μm ; scala verticale = 60 nm.

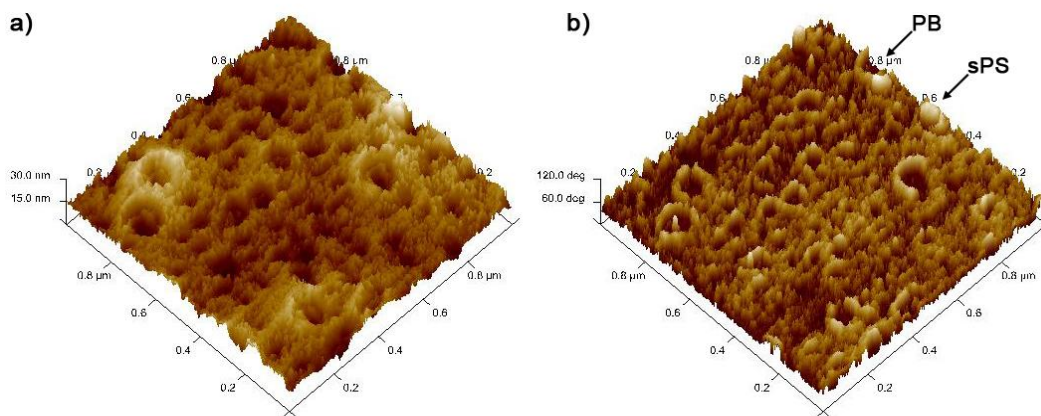


Figura I.3.[5]. Ingrandimento della micrografia in figura I.3.[4] relativa al campione 7 ($sPS_{88}B$): **a)** immagine di altezza; **b)** immagine di fase. Dimensione di acquisizione = 1 μm ; scala verticale = 60 nm.

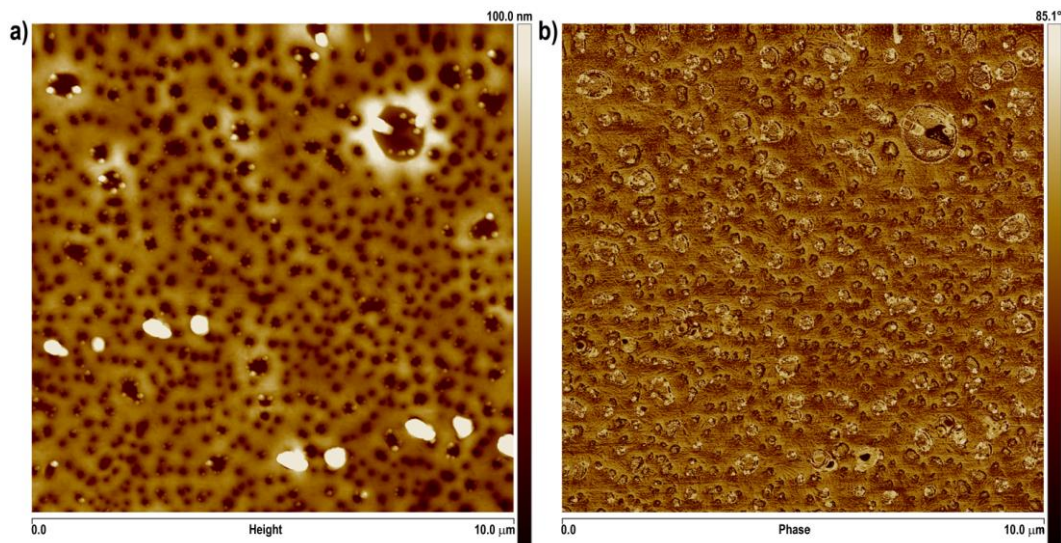


Figura I.3.[6]. Micrografie AFM del campione 7 (sPS₈₈B) trattato a 120°C per 45 min: **a)** immagine di altezza; **b)** immagine di fase. Dimensione di acquisizione = 10 μm; scala verticale = 100 nm.

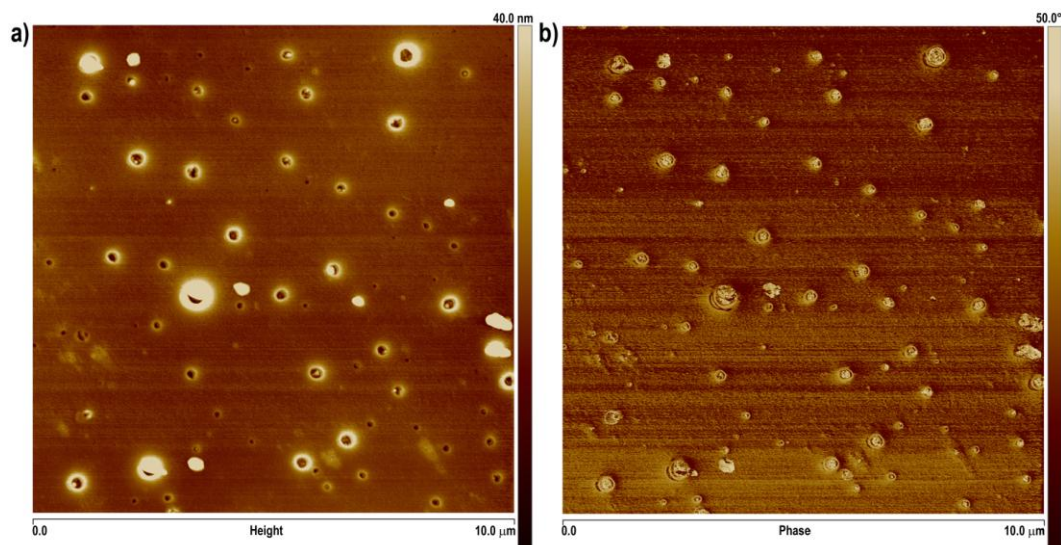


Figura I.3.[7]. Micrografie AFM del campione 8 (sPS₉₃B): **a)** immagine di altezza; **b)** immagine di fase. Dimensione di acquisizione = 10 μm; scala verticale = 40 nm.

CAPITOLO II

NANOPARTICELLE DI ORO SUPPORTATE IN MATRICI DI POLISTIRENE SINDIOTATTICO O DI COPOLIMERI MULTIBLOCCO

POLISTIRENE SINDIOTATTICO-CO-1,4-CIS-POLIBUTADIENE: SINTESI ED UTILIZZO IN CATALISI DI OSSIDAZIONE DI ALCOLI

«It is then shown that several simple and compound bodies, soluble and insoluble, have the property of exercising on other bodies and action very different from chemical affinity. The body effecting the changes does not take part in the reaction and remains unaltered through the reaction. This unknown body acts by means of an internal force, whose nature is unknown to us. This new force, up till now unknown, is common to organic and inorganic nature. I do not believe that this force is independent of the electrochemical affinities of matter; I believe on the contrary, that it is a new manifestation of the same, but, since we cannot see their connection and independence, it will be more convenient to designate the force by a new name. I will therefore call it the “Catalytic Force” and I will call “Catalysis” the decomposition of bodies by this force, in the same way that we call by “Analysis” the decomposition of bodies by chemical affinity.»

(J. J. Berzelius, Royal Swedish Academy of Sciences, 1835)

II.1. INTRODUZIONE.

II.1.1. *Materiali Ibridi e Nanoparticelle.*

La domanda di materiali con proprietà chimico-fisiche nuove o superiori rispetto a quelle delle tradizionali plastiche, ceramiche o metalli, ha spinto la ricerca verso nuove frontiere.¹⁵ Una linea di ricerca tradizionale, sempre attiva, prevede una opportuna formulazione o combinazione di materiali tradizionali al fine di ottenere proprietà meccaniche, ottiche, elettriche o magnetiche superiori a quelle dei materiali di partenza: questo approccio è ovviamente rapido, versatile ed economico. Tra questi, i materiali ibridi organici-inorganici stanno riscuotendo un significativo successo. Per materiali ibridi si intendono miscele di componenti inorganici o organici, o miscele di questi in cui le fasi abbiano dimensioni inferiori al micron.¹⁶ Un esempio è rappresentato dalla dispersione di un materiale inorganico, di scala micrometrica o meglio nanometrica, in una matrice organica, tipicamente polimerica. Ben noto è l'utilizzo dei riempitivi (*filler*) inorganici per il rinforzo di gomme o materie plastiche. La rigidità del filler inorganico conferisce resistenza mentre l'elasticità del materiale polimerico preserva la tenacità del composito. La riduzione delle dimensioni del riempitivo e la migliore compatibilizzazione tra le fasi migliorano enormemente le prestazioni del materiale.¹⁷

Un ulteriore esempio di fase inorganica da utilizzare per la realizzazione di materiali ibridi funzionali è rappresentato da particelle metalliche di dimensioni di pochi nanometri (*metal nanoparticles*, MNPs), tipicamente con dimensione infe-

¹⁵ *Hybrid Materials*. Kickelbick, G.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2007**.

¹⁶ *Compendium of Chemical Terminology, (the "Gold Book")*. McNaught, A. D.; Wilkinson, A.; 2nd ed. IUPAC. Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.

¹⁷ *How Nano Are Nanocomposites?* Schaefer, D. W.; Justice R. S.; *Macromolecules*, **2007**, 40, 8501–8517.

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

riore a 100 nm. In queste condizioni il metallo presenta proprietà del tutto diverse da quelle del metallo massivo o di suoi composti molecolari. Le proprietà delle MNPs dipendono fortemente dalle loro dimensioni, dalla distanza interparticellare, dalla loro forma e dalla natura del materiale che le include.

Dal punto di vista fisico le peculiarità delle MNPs si possono spiegare tramite tre fenomeni: 1) la riduzione della temperatura di fusione; 2) la risonanza plasmonica di superficie (*Surface Plasmon Resonance*, SPR); 3) gli effetti quantistici di dimensione (*Quantum Size Effects*, QSEs).¹⁸ L'elevato rapporto tra il numero di atomi superficiali e quelli interni determina importanti cambiamenti fisici e chimici rispetto al metallo nativo. Ad esempio, gli atomi superficiali di MNPs sono coordinativamente insaturi, e, a causa dell'elevato raggio di curvatura della superficie delle nanoparticelle, non sono in grado di disporsi in maniera perfettamente ordinata a formare un reticolo cristallino; di conseguenza la temperatura di fusione decresce rispetto al metallo massivo in maniera proporzionale alle loro dimensioni.¹⁹

Un altro interessante fenomeno riguarda la conduzione elettrica, tipica dei metalli massivi, che viene soppressa quando gli atomi sono confinati in una particella molto piccola. In queste condizioni si crea una marcata separazione energetica tra le bande di valenza e quelle di conduzione (figura II.1.1.[1].a) e le MNPs diventano semiconduttrici.²⁰ A causa di questi effetti, definiti quantistici di dimensione, le MNPs assumono colorazioni dipendenti dalle loro dimensioni. Quando le MNPs sono sottoposte ad un campo elettrico oscillante, come quello di una radiazione

¹⁸ *Chirality at the Nanoscale*. Amabilino, D. B.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2009**.

¹⁹ *Size-Dependent Melting of Silica-Encapsulated Gold Nanoparticles*. Dick, K.; Dhanasekaran, T.; Zhang, Z.; Meisel, D.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 2312-2317.

²⁰ *Local investigation of the electronic properties of size-selected Au nanoparticles by scanning tunneling spectroscopy*. Naitabdi, A.; Roldan Cuenya, B.; *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 043101.

Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

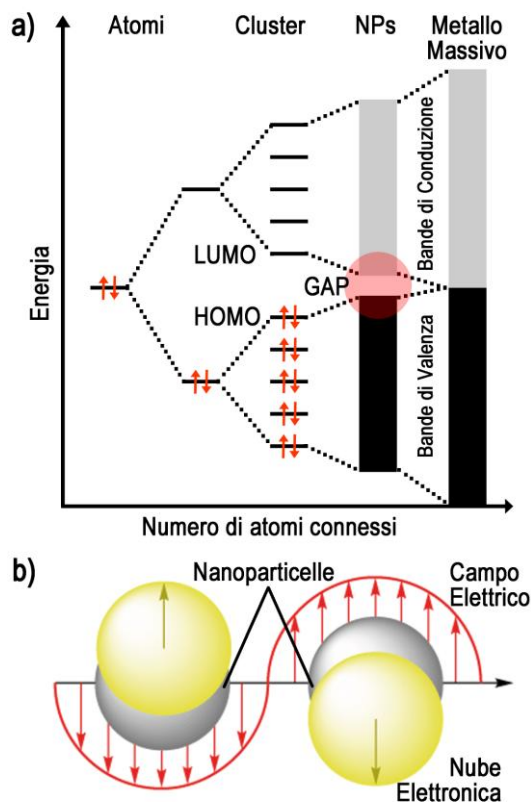


Figura II.1.1.[1]. a) Schematizzazione degli effetti quantistici di dimensione. **b)** Risonanza plasmonica di superficie: effetto di un campo elettrico su NPs.

elettromagnetica luminosa con lunghezza d'onda paragonabile alla dimensione delle particelle, si osserva lo spostamento della nube elettronica nelle particelle (plasmon) nella direzione imposta dalla componente elettrica del campo elettromagnetico (figura II.1.1.[1].b). Il movimento degli elettroni richiede la conduzione da parte della superficie della particella: parte quindi della radiazione elettromagnetica, la cui lunghezza d'onda è proporzionale alla separazione energetica tra bande di valenza e di conduzione, viene assorbita mentre la restante viene riflessa conferendo colore alle NPs.

La risonanza plasmonica di superficie delle MNPs è definita locale (SPRL),²¹ ed oltre a determinare il colore delle NPs ha importanti conseguenze nell'applicazione di queste come materiali avanzati.

Poiché l'oscillazione del plasmon si svolge sulla superficie della particella, le sue proprietà sono strettamente dipendenti dalle sostanze prossime ad essa. Questo effetto rende le MNPs promettenti mezzi di analisi in sensoristica, sia nella rivelazione che nella quantizzazione di analiti. Il fenomeno della SPR interessa anche superfici metalliche massive in contatto con un materiale dielettrico

²¹ *Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing*. Willets, K. A.; Van Duyne, R. P.; *Annu. Rev. Phys. Chem.*; **2007**, 58, 267.

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

ed è largamente utilizzato in chimica analitica.²² La presenza di un analita sulla superficie del metallo modifica l'indice di rifrazione dell'interfaccia dielettrico-metallo: la rivelazione di questo cambiamento permette la quantificazione analitica. La SPRL delle MNPs mostra una sensibilità enormemente superiore alla SPR delle superfici metalliche massive, permettendo di rilevare singole interazioni molecolari.²³ Questa tecnica trova impiego anche in applicazioni analitiche di tipo biochimico. Le nanoparticelle vengono funzionalizzate con anticorpi specifici per un dato analita biologico, la cui interazione è sensibilmente rivelata tramite SPRL.²³

L'esistenza del divario energetico tra le bande di valenza e quelle di conduzione ha reso le nanoparticelle inorganiche valide candidate per l'impiego in dispositivi opto-elettronici ibridi.²⁴ Diversi composti molecolari organici e metallorganici, o polimeri coniugati, sono di notevole interesse per lo sviluppo di sistemi elettronici quali le celle fotovoltaiche, i diodi emettitori di luce (*light emitting diodes*, LEDs) e dispositivi basati su ottica non lineare. La loro efficacia è stata implementata introducendo componenti nanostrutturati inorganici. In questi nuovi dispositivi ibridi opto-elettronici si unisce l'elevata capacità di cattura degli elettroni e la conducibilità della componente inorganica con la forte interazione con la luce della componente organica al fine di incrementare la loro efficienza complessiva.

²² (a) *Gold nanoparticle-based signal amplification for biosensing*. Cao, X.; Ye, Y.; Liu, S.; *Anal. Biochem.*; **2011**, 417, 1-16. (b) *A Label-Free Immunoassay Based Upon Localized Surface Plasmon Resonance of Gold Nanorods*. Mayer, K. M.; Lee, S.; Liao, H.; Rostro, B. C.; Fuentes, A.; Scully, P. T.; Nehl, C. L.; Hafner, J. H. *ACS Nano*; **2008**, 2, 687-692.

²³ *Localized Surface Plasmon Resonance Sensors*. Mayer, K. M.; Hafner, J. H.; *Chem. Rev.*; **2011**, 111, 3828-3857.

²⁴ (a) *Hybrid Resonant Organic-Inorganic Nanostructures for Optoelectronic Applications*. Agranovich, V. M.; Gartstein, Y. N.; Litinskaya, M.; *Chem. Rev.*; **2011**, 111, 5179-5214. (b) *Monolayers and Multilayers of Conjugated Polymers as Nanosized Electronic Components*. Zotti, G.; Vercelli, B.; Berlin, A.; *Acc. Chem. Res.*; **2008**, 41, 1098-1109

II.1.2. Sintesi di Nanoparticelle d'Oro.

L'utilizzo dell'oro colloidale risale a tempi remoti. Il suo primo impiego in manufatti risale all'età Imperiale Romana, di cui la coppa di Licurgo è uno degli esempi più noti (figura II.1.2.[1]).²⁵ Nel vetro della coppa sono state trovate nanoparticelle d'oro (AuNPs) e argento, di dimensione compresa tra 5 e 60 nm. Queste conferiscono al vetro un comportamento di-



Figura II.1.2.[1]. Coppa di Licurgo: a destra osservata con luce in riflettanza, a sinistra osservata in trasmittanza.

croico: ossia esso assume una diversa colorazione a seconda se la luce lo attraversa o vi si riflette.

Tabella II.1.2.[1]. Principali metodi di sintesi di AuNPs.

Tipologia	Precursore Au	Stabilizzante	Riduzione	Stabilità
Colloidi di Au stabilizzati da agenti di capping	Au ^(III)	Citrato, ascorbato / Chimica		Bassa
	Au ⁽⁰⁾ , Au ^(III)	Agenti di Protezione	Chimica	Elevata
	Au ⁽⁰⁾ L ⁽⁻¹⁾ , Au ⁽⁰⁾ X ⁽⁻¹⁾ L ⁽⁰⁾ , Au ^(III) X ₃ ⁽⁻¹⁾ L ⁽⁰⁾ , Au ^(III) X _{3-n} ⁽⁻¹⁾ L _n ⁽⁻¹⁾	Legante di Au	Chimica	Dipendente dal legante
AuNPs Supportate	Au(Tiolo)	Tiolo/Polimeri	Termica	Buona
	Au ⁽⁰⁾ , Au ^(III)	Polimeri	Chimica	Buona
	Au ^(III)	Polimeri / Termica		Buona
	Au ⁽⁰⁾ , Au ^(III)	Composti inorganici	Termica Chimica	Elevata Elevata

²⁵ *Invisibility cup*. Leonhardt, U.; *Nat. Photonics*; **2007**, *1*, 207-208.

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

In epoca moderna la sintesi dell'oro colloidale risale a Michael Faraday che per primo ha introdotto un metodo di sintesi basato sulla riduzione di sali di oro.²⁶ Nella recente letteratura scientifica il termine oro colloidale è stato prevalentemente sostituito dalla dizione “*nanoparticelle di oro*” soprattutto quando la dimensione di queste particelle può essere compresa tra 1 e 100 nm.

Nel metodo di riduzione chimica di precursori di Au(III) o Au(I), il meccanismo di formazione di AuNPs generalmente accettato prevede la nucleazione di Au(0), l'accrescimento dei nuclei, la loro eventuale aggregazione e quindi coalescenza.²⁷ La tecnica di sintesi dipende dal tipo di protezione che si vuole utilizzare per prevenire l'aggregazione delle AuNPs e dal loro uso finale. Possiamo preliminarmente distinguere due categorie principali: 1) AuNPs protette da agenti di *cap-ping*; 2) AuNPs supportate (tabella II.1.2.[1]). Questa suddivisione discrimina tra AuNPs colloidali nel senso stretto del termine, ossia disperse o ridispersibili in liquidi stabilizzate da molecole discrete, e AuNPs supportate o disperse in matrici solide o gel.

Il primo metodo sintetico di AuNPs è stato sviluppato da Turkevich²⁸ nel 1951 ed affinato successivamente da Frens²⁹ nel 1973. Questo metodo permette di preparare AuNPs di circa 20 nm. Precursori di Au(III), fortemente ossidanti, vengono fatti reagire con citrato o ascorbato. Questi composti organici hanno la duplice funzione: di agire come riducenti e allo stesso tempo da agenti stabilizzanti. La

²⁶ *The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light.* Faraday, M.; *Philos. Trans. R. Soc. London*; **1857**, 147, 145–181.

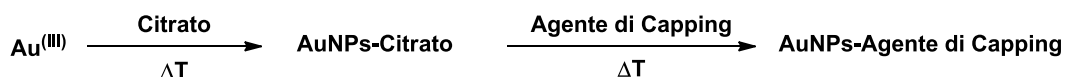
²⁷ *Functionalized gold nanoparticles: Synthesis, structure and colloid stability.* Zhou, . J.; Ralston, J.; Sedev, R.; Beattie, D. A.; *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 331, 251-262.

²⁸ *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold.* Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. *Discuss. Faraday. Soc.*, **1951**, 11, 55-75.

²⁹ *Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions.* Frens, G.; *Nature Phys. Sci.* **1973**, 241, 20-22.

Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

stabilizzazione elettrostatica delle AuNPs è in questo caso debole e limitata temporalmente; spesso questo metodo è seguito dalla sostituzione con altri agenti di capping che offrono una maggiore stabilizzazione di tipo sterico³⁰ (schema II.1.2.[1]).



Schema II.1.2.[1]. Sintesi di AuNPs secondo i metodi di Turkevich e Frens (primo stadio) e loro implementazione (secondo stadio).

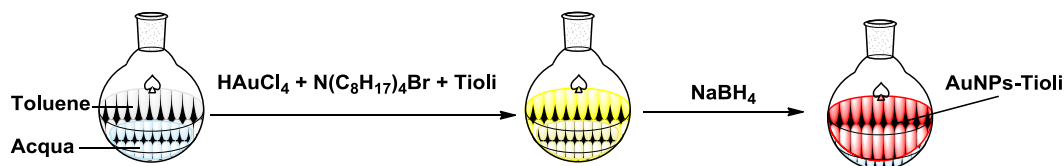
Il metodo di Brust³¹ permette di ottenere particelle stabili di dimensione compresa tra 1.5 e 5.2 nm e stretta distribuzione dimensionale. La procedura prevede la riduzione di acido tetracloroaurico con boroidruro di sodio in una miscela di acqua e toluene in presenza di un trasferitore di fase quale il tetraottilammonio bromuro e di tioli quali agenti di capping. Il trasferitore di fase conduce lo ione tetracloroaurato nella fase organica, dove avviene la riduzione in presenza dei tioli che proteggono rapidamente le particelle formatesi (schema II.1.2.[2]). L'utilizzo di una alta concentrazione di tiolo, la rapida aggiunta del riducente e basse temperature di reazione producono particelle piccole e monodisperse. Le AuNPs protette da tioli possono essere quindi purificate, asciugate e ridissolte senza cambiamento delle loro dimensioni. La loro facile manipolazione ha reso possibile la separazione mediante cromatografia di esclusione e l'ottenimento di particelle mo-

³⁰ *Practical Preparation of Anionic Mercapto Ligand-Stabilized Gold Nanoparticles and their Immobilization.* Yonezawa, T.; Kunitake, T.; *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **1999**, 149, 193-199.

³¹ (a) *Synthesis of Thiol-Derivatized Gold Nanoparticles in a Twophase Liquid-Liquid System.* Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 801-802. (b) *Synthesis and Reactions of Functionalised Gold Nanoparticles.* Brust, M.; Fink, J.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Kiely, C. J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1655-1656.

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

nodisperse di cui è stato possibile studiare le proprietà.³²



Schema II.1.2.[2]. Sintesi di AuNPs secondo il metodo di Brust.

Il metodo di Brust è stato in seguito sviluppato con precursori di oro, agenti di capping e agenti riducenti che potessero esser sciolti in unica fase liquida, evitando l'uso dei trasferitori di fase. Un'ulteriore estensione del metodo prevede la riduzione del precursore di oro in presenza di labili agenti di *capping*, quali ammidi o cloruro, seguiti da scambio con agenti maggiormente stabilizzanti.³³

La scelta dell'agente di protezione condiziona fortemente il valore medio e la dispersione della dimensione delle AuNPs. In tal senso un ruolo fondamentale è svolto anche dall'agente riducente: in genere l'utilizzo di forti riducenti, come il boridruro di sodio, conduce alla formazione di particelle più piccole.³⁴

L'utilizzo di complessi di oro con leganti tiolato o fosfine permette di evitare l'impiego di ulteriori agenti di capping in quanto il legante stesso svolge già que-

³² (a) *Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites.* Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 8706–8715. (b) *The Monolayer Thickness Dependence of Quantized Double-Layer Capacitances of Monolayer-Protected Gold Clusters.* Hicks, J. F.; Templeton, A. C.; Chen, S. W.; Sheran, K. M.; Jasti, R.; Murray, R. W.; Debord, J.; Schaaf, T. G.; Whetten, R. L.; *Anal. Chem.*, **1999**, *71*, 3703–3711.

³³ *Charged gold nanoparticles in non-polar solvents: 10-min synthesis and 2D self-assembly.* Martin, M. N.; Basham, J. I.; Chando, P.; Eah, S.-K.; *Langmuir*, **2010**, *26*, 7410–7417.

³⁴ *Self-Assembling Nanoparticles at Surfaces and Interfaces.* Kinge, S.; Crego-Calama, M.; Reinhoudt, D. N.; *ChemPhysChem*, **2008**, *9*, 20–42.

Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

sta funzione.³⁵

La riduzione del precursore d'oro può essere effettuata anche termicamente. La riduzione termica di tiolati di oro richiede un fine controllo della temperatura e dei tempi di reazione, e un'opportuna scelta della matrice in cui stabilizzare le nanoparticelle.³⁶ Metodi alternativi impiegano la riduzione fotochimica³⁷ o gli ultrasuoni³⁸.

La decomposizione termica di precursori d'oro inorganici è largamente impiegata nella preparazione di AuNPs supportate su composti inorganici. I supporti inorganici più utilizzati sono il carbone, l'ossido di titanio, l'ossido di cerio, l'ossido di magnesio, l'ossido ferrico, l'allumina, la silice, l'idrocalcite e le zeoliti.^{39,40,41} I principali metodi di supporto delle AuNPs sono di seguito brevemente descritti.^{42,43,44}

³⁵ (a) *Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters*. Wilcoxon, J. P.; Abrams, B. L.; *Chem. Soc. Rev.*, **2006**, 35, 1162–1194. (b) *Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology*. Daniel, M.-C.; Astruc, D.; *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 293–346.

³⁶ *Synthesis of Polymer-Embedded Noble Metal Clusters by Thermolysis of Mercaptides Dissolved in Polymers*. Carotenuto, G.; Nicolais, L.; Perlo, P.; *Polym. Eng. Sci.* **2006**, 46, 1016–1021.

³⁷ *Photochemical synthesis of colloidal gold nanoparticles*. Dong, S.-A.; Zhou, S.-P.; *Mater. Sci. Eng., B.*, **2007**, 140, 153–159.

³⁸ *Sonochemical Formation of Gold Sols*. Caruso, R. A.; Ashokkumar, M.; Grieser, F.; *Langmuir*, **2002**, 18, 7831–7836.

³⁹ *Catalytically active gold on ordered titania supports*. Chenab, M.; Goodman, D. W.; *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 1860–1870.

⁴⁰ (a) *Selective oxidation using gold*. Della Pina, C.; Falletta, E.; Prati, L.; Rossi, M.; *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2077–2095. (b) Update on selective oxidation using gold. Della Pina, C.; Falletta, E.; Rossi, M.; *Chem. Soc. Rev.*, 2011, DOI: 10.1039/C1CS15089H.

⁴¹ *Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions*. Corma, A.; García, H.; *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 2096–2126.

⁴² *Catalysis by Gold*. Bond, G. C.; Louis, C.; Thompson, D. T.; *Imperial College Press*, **2006**.

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

Il metodo di *impregnazione* consiste nel sospendere il supporto in una soluzione del precursore di oro. Il metodo è in teoria applicabile a qualunque tipo di supporto, ma ha lo svantaggio di non permettere un preciso controllo della concentrazione di oro e di fornire AuNPs relativamente grandi a causa della locale concentrazione di precursore di oro.

Il metodo di *coprecipitazione* prevede la precipitazione simultanea di una soluzione del precursore di oro e di un sale del supporto in seguito ad una variazione di pH della soluzione. Tipicamente viene preparata una soluzione acida contenente acido tetracloroaurico ed un sale del metallo di cui si vuole precipitare l'ossido che fungerà da supporto, e successivamente si innalza il pH mediante aggiunta di carbonato di sodio. In questa maniera si ottiene un buon controllo del contenuto di oro, ma la tecnica è applicabile a pochi tipi di supporto.

Una variante del metodo di coprecipitazione prevede la sola precipitazione del precursore di oro in una sospensione del supporto insolubile in seguito a variazioni di pH. Questo metodo, denominato *precipitazione-deposizione*, mostra una certa validità generale ed un buon controllo del contenuto di oro. Il catalizzatore sviluppato da Rossi via deposizione di AuNPs su carbone è utilizzato dal Consiglio Mondiale dell'Oro (World Gold Council) come catalizzatore di riferimento.⁴⁴

Il *metodo di adsorbimento anionico*, impiegato principalmente quando il supporto è costituito da ossido di titanio, sfrutta l'attrazione elettrostatica tra lo ione tetracloroaurato e l'ossido protonato a pH acidi.

La *tecnica dello scambio ionico* è stata utilizzata per la sintesi di AuNPs supportate su materiali in grado di subire lo scambio cationico come zeoliti, resine

⁴³ *Synthesis of Solid Catalysts*. De Jong, K. P.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2009**.

⁴⁴ *Gold: Science and Applications*. Corti, C.; Holliday, R.; CRC press - Taylor & Francis Group, **2010**.

Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

polimeriche e silice basica. Consiste nell'utilizzo di precursori di oro cationici che vengono scambiati sul supporto, ed in seguito ridotti sia chimicamente che termicamente.⁴³ Il principale precursore utilizzato in questo metodo è dietilendiammina cloruro di oro(III) $[\text{Au}(\text{en})_2\text{Cl}_3]$, il quale viene sciolto in una sospensione del supporto e depositato completamente tramite rimozione del solvente. La calcinazione in presenza di ossigeno, tipicamente fornisce AuNPs prive di residui organici.⁴⁵

La stabilità termica e l'interazione delle AuNPs col supporto sono le principali peculiarità offerte dai supporti inorganici. Un supporto alternativo è rappresentato dai materiali polimerici che possono offrire notevoli vantaggi.⁴⁶ Innanzitutto la tipologia di gruppi funzionali presenti nel polimero permette di calibrare finemente l'intorno chimico delle nanoparticelle al fine di regolarne le proprietà elettroniche. Inoltre è possibile regolare l'idrofobicità-idrofilicità del polimero per avere un accesso selettivo di uno specifico substrato al sito catalitico. Infine i materiali polimerici sono di facile sintesi e processabilità e possono, all'occorrenza, essere reticolati al fine di prevenire la sinterizzazione ed il rilascio delle particelle. Le complesse morfologie polimeriche, le segregazioni di fase e la cristallinità possono intervenire in vario modo per assistere l'attività catalitica. Inoltre la presenza di domini cristallini di un polimero termoplastico può offrire una reticolazione di tipo fisica reversibile, atta a fornire rigidità alla matrice polimerica. Ugualmente importante è la capacità dei polimeri di subire rigonfiamento e rammollimento per esposizione a solventi, al fine di favorire l'accesso dei reagenti alle particelle metalliche.

In linea di principio tutti i metodi di preparazione delle AuNPs precedentemen-

⁴⁵ *Development of Novel Supported Gold Catalysts: A Materials Perspective*. Ma, Z.; Dai, S.; *Nano Res.* **2011**, 4, 3–32.

⁴⁶ *Polymer and biopolymer mediated self-assembly of gold nanoparticles*. Ofir, Y.; Samanta B.; Rotello, V.; *M. Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 1814–1825.

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

te illustrati possono essere applicati, con le dovute modifiche, alla sintesi di AuNPs incluse in matrici polimeriche. La stabilità termica della maggior parte dei polimeri non permette però il raggiungimento delle elevate temperature richieste per la calcinazione. Per questo si possono utilizzare complessi organometallici dell'oro la cui temperatura di decomposizione è notevolmente più bassa di quella dei composti inorganici. In alternativa è possibile impiegare il polimero stesso come agente riducente utilizzando temperature di reazione non molto elevate.⁴⁷

Numerose tecniche di supporto delle nanoparticelle su matrici polimeriche sono state sviluppate;^{46,47,48} tra queste, quelle maggiormente impiegate, possono essere raggruppate in quattro metodologie (figura II.1.2.[2]).⁴⁹

Il primo esempio (figura II.1.2.[2].a), proposto da Tsukuda,⁵⁰

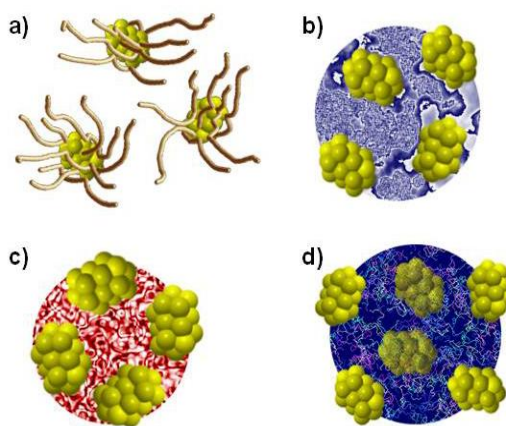


Figura II.1.2.[2]. Esempi di AuNPs stabilizzate da polimeri: **a)** particelle stabilizzate da polimeri solubili; **b)** particelle in cavità di resine; **c)** particelle depositate su superficie polimerica; **d)** particelle incarcerate in matrice polimerica.

⁴⁷ *Gold Nanoparticle Synthesis, Morphology Control, and Stabilization Facilitated by Functional Polymers.* Alexandridis, P.; *Chem. Eng. Technol.* **2011**, 34, 15–28.

⁴⁸ **(a)** *Recent advances in polymer protected gold nanoparticles: synthesis, properties and applications.* Shan, J.; Tenhu, H.; *Chem. Commun.*, **2007**, 4580–4598. **(b)** *Polymer thin films embedded with in situ grown metal nanoparticles.* Ramesh, G. V.; Porel, S.; Radhakrishnan, T. P.; *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 2646–2656

⁴⁹ *Gold Catalysts: Towards Sustainable Chemistry.* Ishida, T.; Haruta, M.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 7154–7156.

⁵⁰ *Size-Specific Catalytic Activity of Polymer-Stabilized Gold Nanoclusters for Aerobic Alcohol Oxidation in Water.* Tsunoyama, H.; Sakurai, H.; Negishi, Y.; Tsukuda, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 9374–9375.

Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

prevede la sintesi di AuNPs in una soluzione acquosa di poli(*N*-vinil-2-pirrolidone) (PVP) mediante riduzione dell'acido tetracloroaurico con boroidruo di sodio. Gli autori hanno proposto che i gruppi funzionali presenti nella catena polimerica stabilizzano e modulano l'attività catalitica delle AuNPs.

Il metodo di Corain⁵¹ (figura II.1.2.[2].b) prevede la sintesi templata di AuNPs, in cui la stessa reazione di riduzione è effettuata in pori di resine acriliche reticolate rigonfie di un opportuno solvente.

Il metodo di Haruta⁵² (figura II.1.2.[2].c) prevede la deposizione di AuNPs sulla superficie di polimeri.

Infine il metodo proposto da Kobayashi⁵³ prevede la sintesi di AuNPs mediante riduzione di $(PPh_3)AuCl$ con boroidruo di sodio in presenza di una matrice polistirenica in seguito reticolata. Questo ultimo metodo consente la sintesi di una larga varietà di MNPs che vengono definite microincapsulate quando la matrice polimerica non è reticolata, ed incarcerate quando la matrice è reticolata (figura II.1.2.[2].d).⁵⁴

⁵¹ *Generation of size-controlled palladium(0) and gold(0) nanoclusters inside the nanoporous domains of gel-type functional resins: Part II: Prospects for oxidation catalysis in the liquid phase.* Burato, C.; Centomo, P.; Pace, G.; Favaro, M.; Prati, L.; Corain, B.; *J. Mol. Catal. A*, **2005**, 238, 26-34.

⁵² Ishida, T.; Haruta, M.; Makiyama, R.; *Patent JP 2007-082287*, **2007**.

⁵³ *Aerobic Oxidation of Alcohols at Room Temperature and Atmospheric Conditions Catalyzed by Reusable Gold Nanoclusters Stabilized by the Benzene Rings of Polystyrene Derivatives.* Miyamura, H.; Matsubara, R.; Miyazaki, Y.; Kobayashi, S.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4151-4154.

⁵⁴ *"Microencapsulated" and Related Catalysts for Organic Chemistry and Organic Synthesis.* Akiyama, R.; Kobayashi, S.; *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 594-642.

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

II.1.3. Fattori Influenzanti la Catalisi da AuNPs.

L'oro è definito un metallo nobile, in quanto per lungo tempo è stato considerato scarsamente reattivo; notevole è infatti la sua resistenza all'ossidazione e ad attacchi chimici. L'acqua regia è definita in questo modo proprio perché in grado di attaccare un così nobile metallo. Viceversa è ben consolidata la chimica di coordinazione di Au(III) e Au(I), i cui complessi hanno trovato largo impiego in catalisi omogenea.⁵⁵ Di recente anche Au(0) è stato riconosciuto altamente reattivo. Allo stato massivo l'oro presenta una scarsa tendenza al chemoadsorbimento superficiale di reagenti (fattore essenziale nella catalisi da metalli massivi), mentre allo stato colloidale mostra una forte tendenza alla sinterizzazione delle sue particelle. Questi fattori hanno fatto ritenere per lungo tempo Au(0) cataliticamente inattivo.

Nel 1973 Bond per primo infranse questo pregiudizio, utilizzando Au(0) supportato su boehmite come catalizzatore di idrogenazione di alchini in condizioni molto blande.⁵⁶ Nel 1985 Hutchings^{57(a)} ha riportato l'idroclorurazione dell'acetilene catalizzata da Au(0); poco dopo Haruta^{58(a)} ha mostrato come le AuNPs fossero attive nella ossidazione del monossido di carbonio ad anidride carbonica a

⁵⁵ *Gold catalyzed organic reactions*. Hashmi, A. S. K.; *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 3180.

⁵⁶ *Hydrogenation over supported gold catalysts*. Bond, G. C.; Sermon, P. A.; Webb, G.; Buchanan, D. A.; Wells, P. B.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1973**, 444.

⁵⁷ (a) *Vapor phase hydrochlorination of acetylene: Correlation of catalytic activity of supported metal chloride catalysts*. Hutchings, G. J.; *J. Catal.* **1985**, 96, 292-295. (b) *Hydrochlorination of acetylene using supported bimetallic Au-based catalysts*. *J. Catal.*, **2008**, 257, 190-198.

⁵⁸ (a) *Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0 °C*. Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H.; Yamada, N.; *Chem. Lett.* **1987**, 16, 405-408. (b) *Gold nanoparticles on ceria supports for the oxidation of carbon monoxide*. Carabineiro, S.A.C.; Silva, A.M.T.; Dražić, G.; Tavares, P.B.; Figueiredo, J.L.; *Catal. Today*, **2010**, 154, 21-30. (c) *Selective oxidation of CO in the presence of H₂, H₂O and CO₂ via gold for use in fuel cells*. Landon, P.; Ferguson, J.; Solsona, B. E.; Garcia, T.; Carley, A. F.; Herzing, A. A.; Kiely, C. J.; Golunski, S. E.; Hutchings, G. J.; *Chem. Commun.*, **2005**, 3385-3387. (d) *Gold-based catalysts for the water-gas shift reaction: Active sites and reaction mechanism*. Rodriguez, J. A.; *Catal. Today*, **2011**, 160, 3-10.

Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

basse temperature. Da allora l'oro si è rivelato un attivo e selettivo catalizzatore in moltissime reazioni, specialmente di ossidazione, di cui alcune stanno trovando anche applicazione industriale.⁵⁹ La biocompatibilità, l'atossicità e le prestazioni catalitiche in condizioni blande e rispettose dei principi della chimica sostenibile, rendono le AuNPs un catalizzatore di particolare interesse per l'industria farmaceutica e per applicazioni biomediche.⁶⁰ Oggi le AuNPs sono attive in numerosi processi catalitici, i più importanti dei quali sono elencati in tabella II.1.3.[1].^{40,41,44,45,49,54,61,62}

⁵⁹ *Progress towards the commercial application of gold catalysts.* Corti, C.W.; Holliday, R. J.; Thompson, D. T.; *Top. Catal.*, **2007**, *44*, 331.

⁶⁰ *Biological applications of gold nanoparticles.* Sperling, R. A.; Gil, P. R.; Zhang, F.; Zanella, M.; Parak, W. J.; *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 1896-1908.

⁶¹ Recenti libri e reviews sulla catalisi da AuNPs: (a) *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis Design, Reactions and Characterization.* Mizuno, N.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2009**. (b) *Nanotechnology in Catalysis.* Zhou, B.; Han, S.; Raja, R.; Somorjai, G. A.; Springer, **2007**. (c) *Nanoparticles and Catalysis.* Astruc, D.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**. (d) *Nanocrystalline gold and gold palladium alloy catalysts for chemical synthesis.* Hutchings, G. J.; *Chem. Commun.*, **2008**, 1148–1164. (e) *Heterogeneous Catalysts for the One-Pot Synthesis of Chemicals and Fine Chemicals.* Climent, M. J.; Corma A.; Iborra, S.; *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1072–1133. (f) *Precious metal magic: catalytic wizardry.* Freyschlag, C. G.; Madix, R. J.; *Mater. Today*; **2011**, *14*, 134-142. (g) *Sustainable Preparation of Supported Metal Nanoparticles and Their Applications in Catalysis.* J. M.; Campelo, Luna, D.; Luque, R.; Marinas, J. M.; Romero, A. A.; *ChemSusChem*, **2009**, *2*, 18–45. (h) *Nano-Gold Catalysis in Fine Chemical Synthesis.* Zhang, Y.; Cui, X.; Shi, F.; Deng, Y.; *Chem. Rev.*, **2011**, DOI: 10.1021/cr200260m.

⁶² (a) *Switching Off Hydrogen Peroxide Hydrogenation in the Direct Synthesis Process.* Edwards, J. K.; Solsona, B.; Ntainjua N, E.; Carley, A. F.; Herzing, A. A.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J.; *Science*, **2009**, *323*, 1037–1041. (b) *Selective oxidation of alkenes using graphite-supported gold-palladium catalysts.* Bawaked, S.; He, Q.; Dummer, N. F.; Carley, A. F.; Knight, D. W.; Bethell, D.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J.; *Catal. Sci. Tech.* **2011**, *1*, 747–759. (c) *Aerobic oxidation of cyclohexane by gold-based catalysts: New mechanistic insight by thorough product analysis.* Hereijgers, B. P.C.; Weckhuysen, B. M.; *J. Catal.*, **2010**, *270*, 16-25. (d) *The nature of the active site for vinyl acetate synthesis over Pd–Au.* Chen, M.S.; Luo, K.; Wei, T.; Yan, Z.; Kumar, D.; Yi, C.-W.; Goodman, D. W.; *Catal. Today*, **2006**, *117*, 37. (e) *Gold–palladium supported on porous steel fiber ma-*

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

Tabella II.1.3.[1]. Principali reazioni catalizzate da AuNPs.

Reazione	Riferimenti
Ossidazione del CO	58(a),(b), 44
Ossidazione Preferenziale del CO in H ₂	58(c), 44
Water Gas Shift Reaction	58(d), 44
Idroclorinazione dell'Acetilene	57, 44
Sintesi Diretta di H ₂ O ₂ da O ₂ e H ₂	41, 62(a), 44
Eossidazione di Alcheni	41, 62(b), 44
Ossidazione di Idrocarburi	40, 41, 87,
Ossidazione del Cicloesano	40, 62(c), 44
Sintesi dell'Acetato di Vinile	62(d), 44
Ossidazione di Ammine	40, 62(e)
Ossidazione di Alcoli con Ossigeno	40, 41, 54
Riduzione di Nitroareni	41

Benché l'oro sia stato trovato cataliticamente attivo anche allo stato massivo, come ad esempio nella sintesi di isocianati organici a partire da ammine⁶³ o nella ossidazione del glicerolo in ambiente basico,⁶⁴ la sua maggiore reattività è stata osservata quando ridotto in dimensioni di pochi nanometri, appunto come AuNPs.

Fattori fondamentali da comprendere per determinare la reattività delle AuNPs sono: il rapporto superficie/volume delle nanoparticelle, lo stato d'ossidazione de-

trix: Structured catalyst for benzyl alcohol oxidation and benzyl amine oxidation. Guo, H.; Kemell, M.; Al-Hunaiti, A.; Rautiainen, S.; Leskelä, M.; Repo, T.; *Catal. Commun.* **2001**, 12, 1260–1264.

⁶³ *Organometallic chemistry and catalysis on gold metal surfaces.* Angelici, R. J.; *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 847.

⁶⁴ *The catalytic activity of "naked" gold particles.* Comotti, M.; Della Pina, C.; Matarrese, R.; Rossi, M.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5812.

Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

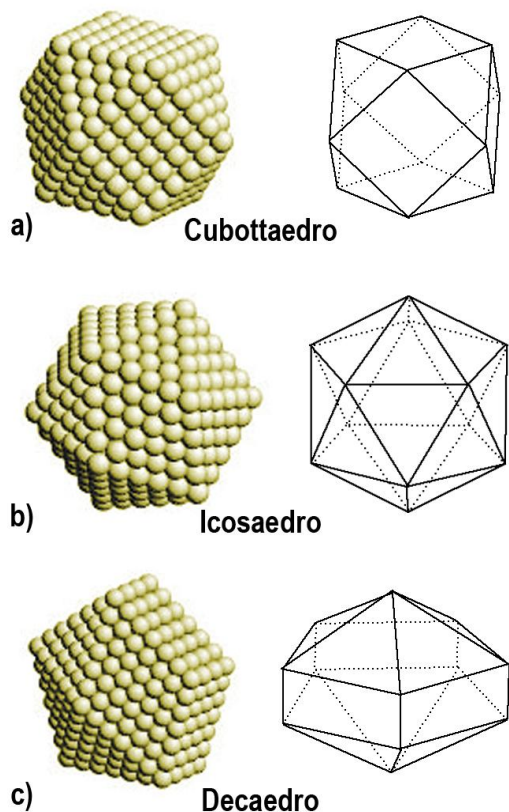


Figura II.1.3.[1]. Esempi di morfologie di MNPs.

gli atomi di oro superficiali, la loro geometria, la composizione e il loro intorno chimico-fisico.⁶⁵ Una nanoparticella deve essere considerata un sistema eterogeneo in quanto i piani cristallini superficialmente esposti, sono differenti tra loro e variano in funzione della morfologia della particella. In figura II.1.3.[1] sono rappresentate alcune geometrie possibili per le AuNPs. I diversi piani cristallini presentano atomi con differente numero di coordinazione, configurazione elettronica e quindi diversa reattività (figura II.1.3.[2]).⁶⁶

Spesso anche questa rappresentazione è considerata semplicistica poiché ritiene perfettamente cristallina anche la superficie della nanoparticella.

La tensione superficiale, generata dal differente grado di coordinazione degli atomi di oro appartenenti a facce diverse della particella, deforma la superficie, rendendola disordinata; gli atomi superficiali perdono quindi la loro natura metallica.⁶⁷

⁶⁵ *Synthesis and catalytic properties of metal nanoparticles: Size, shape, support, composition, and oxidation state effects.* Roldan Cuenya, B. R. *Thin Solid Films*, **2010**, 518, 3127-3150.

⁶⁶ *Structure and Surface Chemistry of Gold-Based Model Catalysts.* Gong, J.; *Chem. Rev.*; **2011**. DOI: 10.1021/cr200041p.

⁶⁷ (a) *The Problem with Determining Atomic Structure at the Nanoscale.* Billinge, S. J. L.; Levin, I.; *Science*, **2007**, 316, 561-565. (b) *Periodicity and Atomic Ordering in Nanosized Particles of Crystals.*

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

Per spiegare l'elevata reattività delle AuNPs, Goodman ha considerato gli effetti quantistici di dimensione.⁶⁸

Le AuNPs utilizzate in catalisi non sono “*particelle nude*” ma supportate o stabilizzate. Per questo è stato proposto un ruolo attivo del supporto, sia nel prevenire la sinterizzazione delle AuNPs che nella loro attivazione. Nel caso di supporti a base di ossidi inorganici si ritiene che le vacanze di ossigeno sulla superficie dei supporti abbiano un ruolo nell'attivare l'oro o reagenti come l'O₂.⁶⁵ Inoltre il supporto potrebbe aiutare a generare e a mantenere atomi di oro coordinativamente insaturi altamente reattivi, come quelli periferici all'interfaccia tra supporto e particella (figura II.1.3.[3]).⁶⁹ In questi atomi gli effetti quantistici di dimensione si accentuano a causa della bassa coordinazione; questi perdono il loro

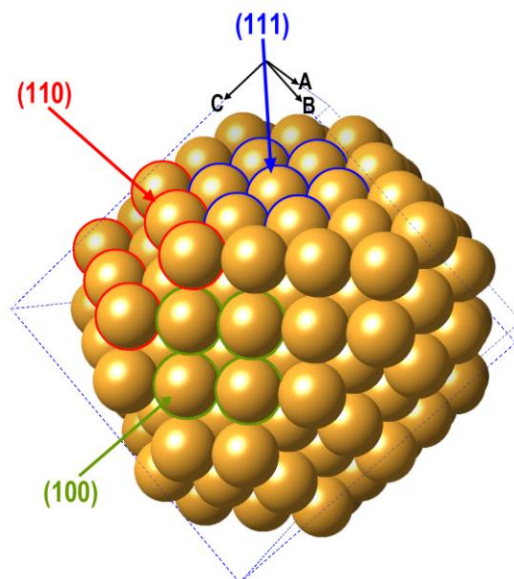


Figura II.1.3.[2]. Rappresentazione di AuNP con evidenziati i piani con più bassi indici di Miller.

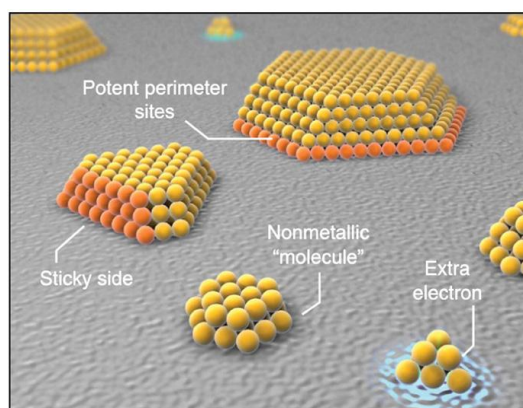


Figura II.1.3.[3]. Generazione dell'attività catalitica in AuNPs.⁶⁹

Petkov, V.; Bedford, N.; Knecht, M. R.; Weir, M. G.; Crooks, R. M.; Tang, W.; Henkelman, G.; Frenkel, A.; *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 8907–8911.

⁶⁸ *Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties*. Valden, M.; Lai, X.; Goodman, D.W.; *Science*, **1998**, *281*, 1647-1650.

⁶⁹ *Connecting the Dots to Custom Catalysts*. Cho, A.; *Science*, **2003**, *299*, 1684-1685.

Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

carattere metallico cominciando a comportarsi come "molecole discrete". In nanoparticelle molto piccole e quindi amorfe, gli atomi superficiali presentano numerose lacune coordinative e sono quindi estremamente reattivi (figura II.1.3.[2]).

Largamente irrisolta è la natura dello stato di ossidazione dell'oro attivo in catalisi. La specie cataliticamente attiva di oro è stata proposta come anionica⁷⁰, neutra⁷¹ o cationica⁷².

⁷⁰ *When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts.* Sanchez, A.; Abbet, S.; Heiz, U.; Schneider, W.-D.; Häkkinen, H.; Barnett, R. N.; Landman, U.; *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 9573–9578.

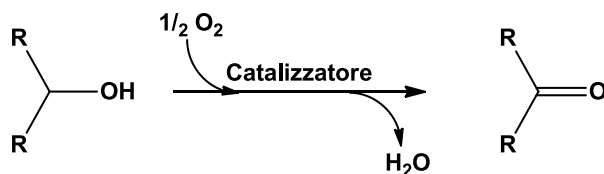
⁷¹ *Advances in the catalysis of Au nanoparticles.* Haruta, M.; Daté, M.; *Appl. Catal. A*, **2001**, *222*, 427.

⁷² **(a)** *Active Nonmetallic Au and Pt Species on Ceria-Based Water-Gas Shift Catalysts.* Fu, Q.; Saltsburg, H.; Flytzani-Stephanopoulos, M.; *Science*, **2003**, *301*, 935–938. **(b)** *Catalysis by Supported Gold: Correlation between Catalytic Activity for CO Oxidation and Oxidation States of Gold.* Guzman, J.; Gates, B. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 2672–.

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

II.1.4. Ossidazione di Alcoli Primari e Secondari Catalizzata da AuNPs.

Gli alcoli rappresentano un interessante categoria di reagenti per la sintesi di un'ampia gamma di prodotti chimici. Di particolare interesse è l'ossidazione di al-



Schema II.1.4.[1]. Ossidazione di alcoli con O_2 .

coli derivanti da fonti rinnovabili⁷³, come i saccaridi naturali o quelli provenienti da fermentazione microbica di materiale vegetale. La formazione dei corrispondenti composti carbonilici è di notevole interesse sia per le loro dirette applicazioni che per l'uso di questi come sintoni.⁴¹

L'ossidazione di alcoli con forti agenti ossidanti, come i composti del manganese o del cromo in alto stato di ossidazione, risulta poco eco-sostenibile in quanto richiede l'eccesso di questi reagenti e lo smaltimento di sottoprodotti tossici.⁷⁴ L'ossidazione di alcoli catalizzata da AuNPs è certamente più interessante in quanto economica ed eco-sostenibile soprattutto se si considera che l'agente ossidante è l'ossigeno ed il principale sottoprodotto è l'acqua (schema II.1.4.[1]).⁷⁵ Benché sia ampiamente riconosciuta l'importanza delle dimensioni delle AuNPs ai fini delle proprietà catalitiche, non esiste ancora un accordo sul loro meccanismo di ossidazione. Il difficile controllo dimensionale, l'utilizzo di molteplici tipi di supporto e le diverse condizioni di reazione complicano notevolmente il quadro

⁷³ *Selective oxidation of alcohols and aldehydes on metal catalysts.* M. Besson, P. Gallezot, *Catal. Today*, **2000**, *57*, 127–141.

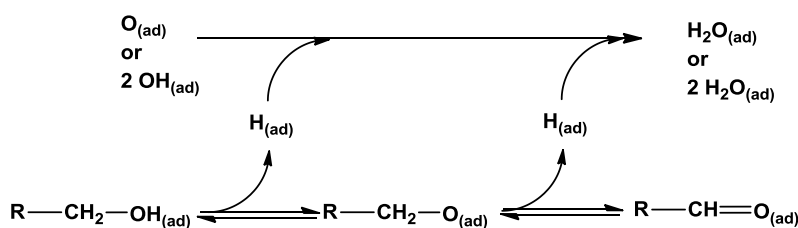
⁷⁴ *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure.* March, J.; 5th ed., John Wiley and Sons Inc, **2001**.

⁷⁵ *Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts.* Mallat, T.; Baiker, A.; *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 3037-3058.

Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

meccanicistico.

Tre modelli generali sono stati proposti per l'ossidazione di alcoli sulla superficie di metalli di transizione.⁷⁵ Il primo (Modello A, schema II.1.4.[2].) proposto generalmente per catalizzatori di palladio e platino, prevede che l'alcol e la specie ossidante, ad esempio l'ossigeno o l'idrossile (se la reazione è condotta in ambiente basico), vengano adsorbiti sulla superficie del metallo. La coordinazione dell'alcol attiva il legame O–H promuovendone la dissociazione; questa reazione è seguita da trasferimento dell'idrogeno carbinolico β -C–H dell'alcolato al metallo, con formazione del composto carbonilico. Successivamente i due atomi di idrogeno adsorbiti sulla superficie del metallo vengono trasferiti all'ossigeno con formazione di acqua. La presenza di idrogeno sulla superficie del metallo rende possibili anche reazioni secondarie: ad esempio nell'ossidazione di alcol cinnamico con Pd/Al₂O₃, è stata osservata la formazione di prodotti di reazione secondari ridotti quali il 3-fenil-1-propanolo, l'1-fenil-1-propene e l'1-fenilpropano.⁷⁶



Schema II.1.4.[2]. Meccanismo di ossidazione di alcoli tipico di Pd e Pt (Modello A).⁷⁵

Il secondo modello (B), strettamente pertinente al meccanismo Langmuir-Hinshelwood, prevede come nel precedente, che l'alcol e la specie ossidante siano adsorbite sulla superficie metallica, ma la reazione tra le due specie è in questo ca-

⁷⁶ *On the Role of Oxygen in the Liquid-Phase Aerobic Oxidation of Alcohols on Palladium*. Kereszszegi, C.; Bürgi, T.; Mallat, T.; Baiker, A.; *J. Catal.*, **2002**, *211*, 244-251.

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

so diretta, ossia l'ossidante sottrae direttamente gli atomi di idrogeno all'alcol.

Il terzo meccanismo (modello C) prevede che il metallo operi la deidrogenazione dell'alcol come nel caso A e l'ossigeno, senza essere adsorbito sulla superficie del metallo, ripristina la superficie del metallo con formazione di acqua.

In tutti i meccanismi proposti il decorso della reazione dipende dalla tendenza a chemoadsorbire i reagenti in modo dissociativo sulla superficie del metallo, come mostrato in modo qualitativo in figura II.1.4.[1].^{61(f)} Nel caso di adsorbimento dissociativo di ossigeno su oro a temperature

ordinarie (figura II.1.4.[2]) il valore dell'energia ricavato da calcoli computazionali risulta positivo, confermando la scarsa tendenza dell'Au(0) ad essere attaccato dall'ossigeno (l'adsorbimento dissociativo di O₂ è il presupposto della formazione dell'ossido).⁷⁷ Ciò lascia intuire che l'ossigeno sia coinvolto nell'ossidazione senza

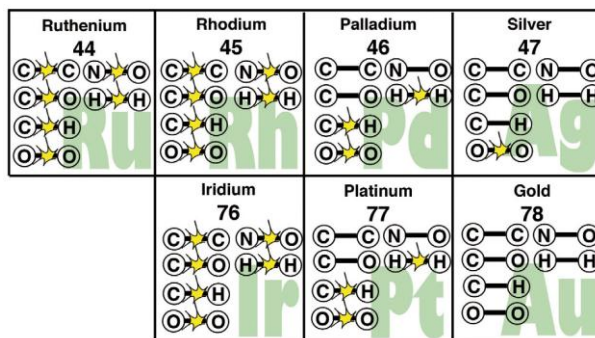
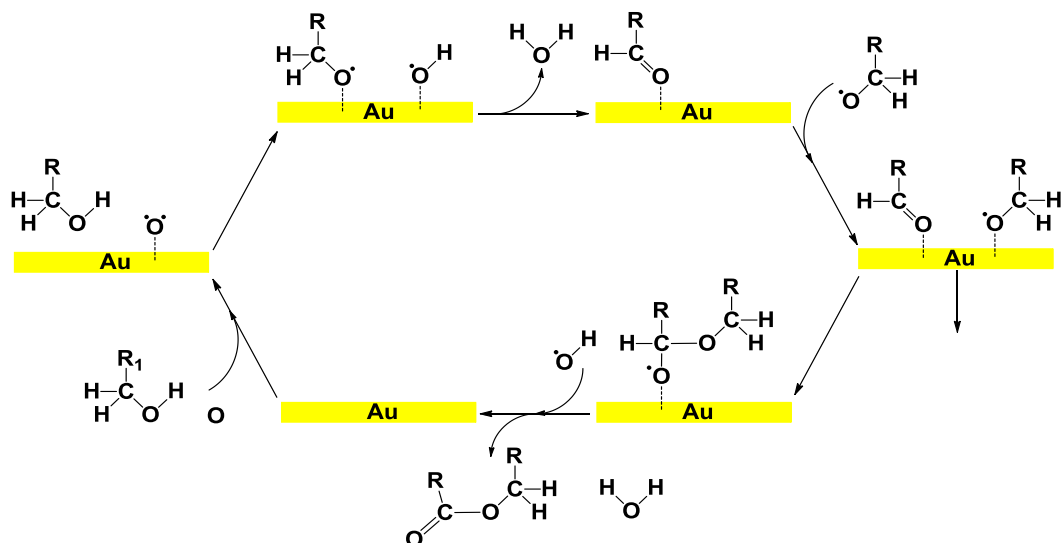


Figura II.1.2.[1]. Classificazione qualitativa della tendenza dei metalli preziosi a rompere alcuni legami chimici.^{61(f)}

Cr	Mn	Fe -6,30	Co -5,07	Ni -3,90	Cu -2,51
Mo -7,48	Tc	Ru -4,62	Rh -4,03	Pd -1,20	Ag -0,65
W -8,62	Re	Os	Ir -4,65	Pt -2,17	Au +0,54

Figura II.1.4.[2]. Andamento delle energie (eV) di chemoadsorbimento dissociativo dell'ossigeno sulla superficie di metalli di transizione.⁷⁷

⁷⁷ *Catalytic activity of Au nanoparticles*. Hvolbæk, B.; Janssens, T. V. W.; Clausen, B. S.; Falsig, H.; Christensen, C. H.; Nørskov, J. K.; *Nano Today*, **2007**, 2, 14–18. (b) *The Brønsted–Evans–*

Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

Schema II.1.4.[3]. Meccanismo di ossidazione di alcoli con ossigeno adsorbito su oro proposto da Friend.⁷⁹

il suo adsorbimento dissociativo sulla superficie del metallo.

Studi condotti utilizzando tecniche di desorbimento a temperatura programmata (*temperature-programmed desorption*, TPD) hanno permesso di chiarire alcuni punti del meccanismo di ossidazione con ossigeno degli alcoli su Au(0) a basse temperature. Se l'ossigeno viene depositato via plasma oppure tramite ozono, è stato mostrato che esso può essere adsorbito in maniera dissociativa sull'oro a temperatura di 200 K.⁶⁶ Inoltre è stato rivelato che gli alcoli vengono adsorbiti in maniera non dissociativa relativamente al legame O–H, come invece osservato per altri metalli di transizione.^{66,78} Secondo quanto proposto da Friend⁷⁹ l'adsorbimento

Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis. Bligaard, T.; Nørskov, J. K.; Dahl, S.; Matthiesen, J.; Christensen, C. H.; Sehested, J.; *J. Catal.*, **2004**, 224, 206–217.

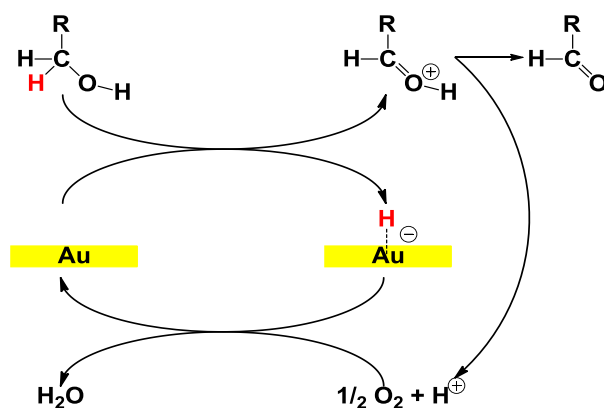
⁷⁸ *Surface Science Investigations of Oxidative Chemistry on Gold.* Gong, J.; Mullins, C. B.; *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 42, 1063-1073.

⁷⁹ (a) *Vapour-phase gold-surface-mediated coupling of aldehydes with methanol.* Xu, B. J.; Liu, X. Y.; Haubrich, J.; Friend, C. M. *Nat. Chem.* **2010**, 2, 61. (b) *Nanoporous Gold Catalysts for Selective*

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

dissociativo dell'alcol avviene se mediato dall'ossigeno preadsorbito sull'oro, il quale strappa l'idrogeno del gruppo ossidrilico all'alcol divenendo così un ossidrilico e favorendo l'adsorbimento dell'alcolato (Schema II.1.4.[3]). L'ossidrilico a sua volta è in grado di strappare il secondo idrogeno del legame β -C-H all'alcol producendo l'aldeide. L'aldeide può eventualmente subire l'accoppiamento con un altro alcolato precedentemente formato, e la rimozione del terzo idrogeno da parte di un ossidrilico fornisce il relativo estere. Bisogna sottolineare che questo meccanismo è stato proposto per reazioni condotte su superfici d'oro prericoperte da ossigeno con ozono a 200K e le successive reazioni sono condotte a 140K.

Il meccanismo di ossidazione degli alcoli è stato studiato in condizione di catalisi anche da altri gruppi di ricerca. Corma⁸⁰ e Kobayashi⁸¹ indipendentemente hanno suggerito una β -eliminazione di idruro da parte dell'oro come stadio chiave dell'ossidazione dell'alcol. In particolare Kobayashi (schema II.1.4.[4]) propone che il ruolo dell'ossigeno sia limitato al solo ripristino della superficie catali-



Schema II.1.4.[4]. Meccanismo di ossidazione di alcoli con O_2 proposto da Kobayashi.⁸¹

Gas-Phase Oxidative Coupling of Methanol at Low Temperature. Wittstock, A.; Zielasek, V.; Biener, J. Friend, C. M.; Bäumer, M.; *Science*, **2010**, 327, 319–322.

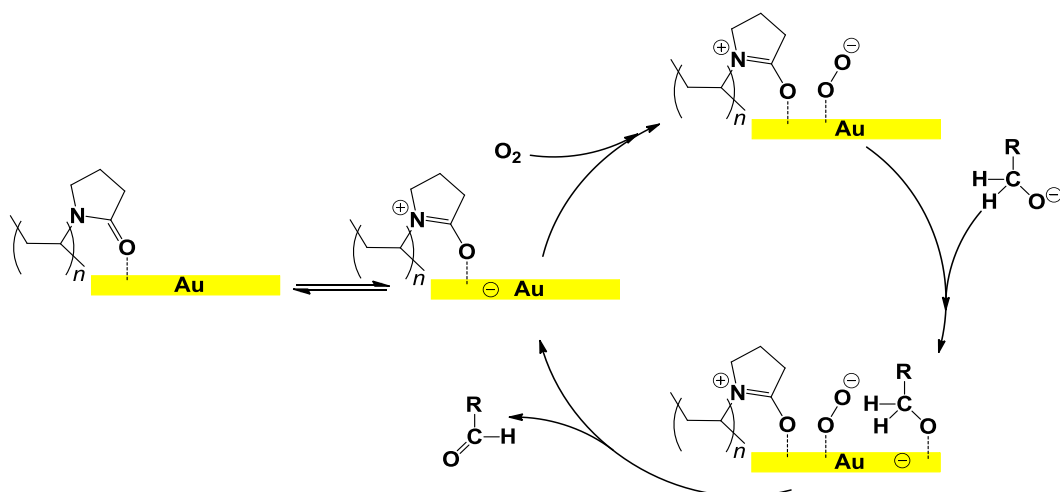
⁸⁰ *Catalyst Parameters Determining Activity and Selectivity of Supported Gold Nanoparticles for the Aerobic Oxidation of Alcohols: The Molecular Reaction Mechanism.* Abad, A.; Corma, A.; García, H.; *Chem. Eur. J.* 2008, 14, 212–222.

⁸¹ *Spin Trapping of Au-H Intermediate in the Alcohol Oxidation by Supported and Unsupported Gold Catalysts.* Conte, M.; Miyamura, H.; Kobayashi, S.; Chechik, V.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 7189–7196.

Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

tica, facendo così rientrare il meccanismo ipotizzato nella categoria generale del modello C precedentemente illustrato.

Tsukuda ha proposto che il PVP stabilizzi le AuNPs attraverso coordinazione degli atomi di ossigeno; questi trasferiscono densità elettronica alle nanoparticelle attivando la coordinazione dell'ossigeno molecolare e dell'alcolato sulla superficie di oro. I due reagenti quindi evolvono verso la formazione dell'aldeide ed il perossido.⁸² Questo meccanismo può essere considerato un esempio specifico del modello di *Langmuir-Hinshelwood* (modello B).



Schema II.1.4.[5]. Meccanismo di ossidazione di alcoli con O_2 proposto da Tsukuda.⁸²

Un importante contributo alla comprensione del meccanismo di ossidazione degli alcoli da AuNPs è stato fornito da Davis.⁸³ Lo studio riguarda l'ossidazione di glicerolo condotta con ossigeno a temperatura di $60^\circ C$ in soluzioni acquose ba-

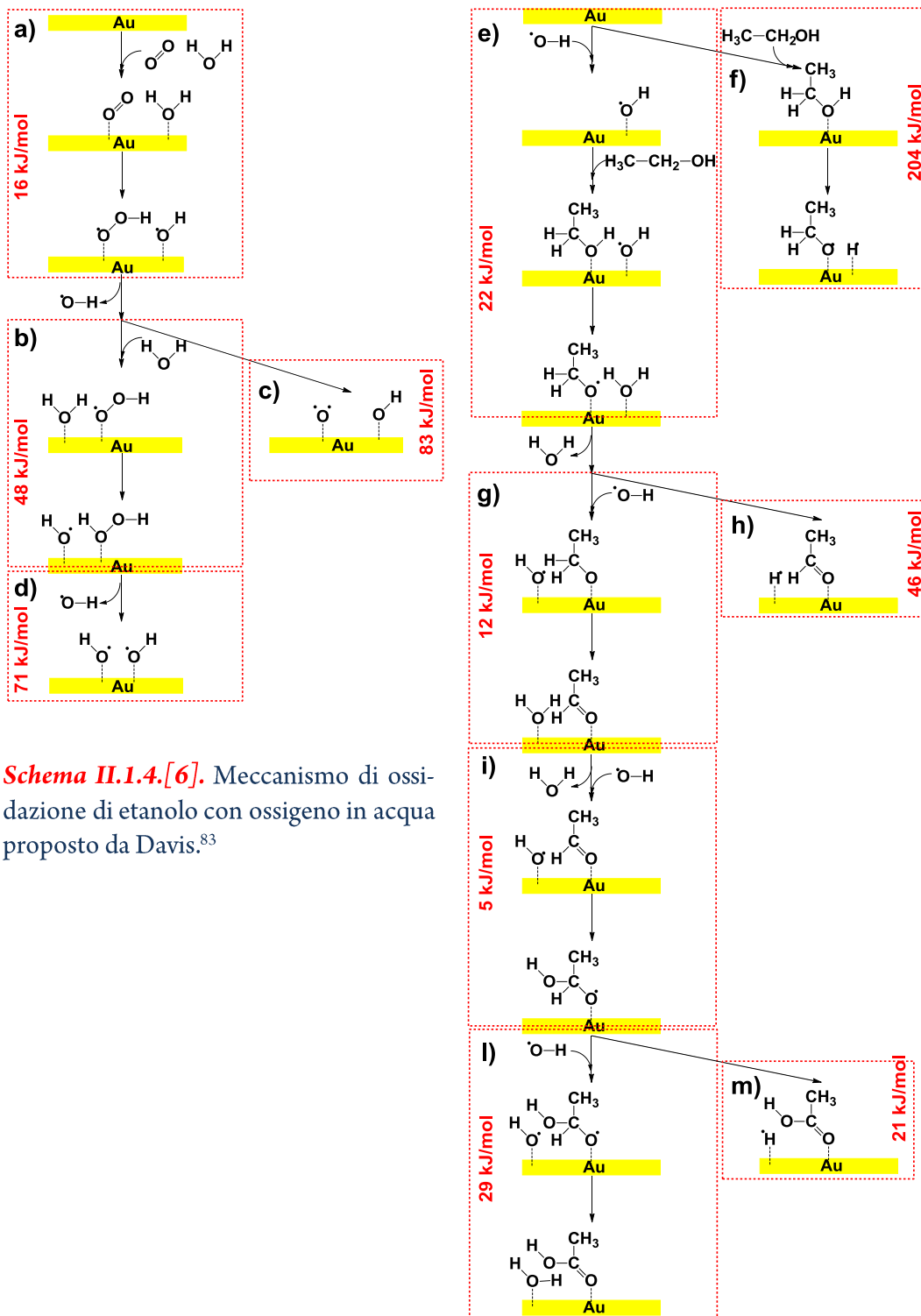
⁸² *Aerobic Oxidations Catalyzed by Colloidal Nanogold*. Tsukuda, T.; Tsunoyama, H.; Sakurai, H.; *Chem. Asian J.*, **2011**, 6, 736–748.

⁸³ *Reactivity of the Gold/Water Interface During Selective Oxidation Catalysis*. Zope, B. N.; Hibbitts, D. D.; Neurock, M.; Davis, R. J.; *Science*, **2010**, 330, 74–78.

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

siche. Combinando studi di marcatura isotopica e calcoli computazionali, è stato proposto un meccanismo radicalico dell'ossidazione dell'etanolo (schema II.1.4.[6]). La specie attiva nella deidrogenazione dell'alcol è l'ossidrile (riquadro *a*) generato dalla reazione tra ossigeno e acqua (o dall'idrossido probabilmente in condizioni basiche). Questa specie adsorbita sulla superficie, promuove l'adsorbimento dissociativo dell'alcol sulla superficie dell'oro deprotonando l'alcol (riquadro *e*) e promuovendo il trasferimento del idrogeno carbinolico β -C-H sull'oro, liberando l'aldeide corrispondente (riquadro *g*). L'ossidrile legato alla superficie dell'oro può reagire, in ambiente acquoso, con l'aldeide (riquadro *i*) a formare un intermedio emiacetilico, che può evolvere a carbossilato (riquadro *l*). I calcoli computazionali suggeriscono un percorso con un'energia d'attivazione di 22 kJ/mol nel caso dello stadio dell'ossidazione dell'etanolo ad acetaldeide e di 29 kJ/mol nello stadio di ossidazione ad acido acetico. I percorsi non mediati dall'ossidrile relativi all'adsorbimento dissociativo dell'alcol (riquadro *f*) e la β -eliminazione di idrogeno dall'alcol (riquadro *h*) presentano energie di attivazione di 204 e 46 kJ/mol, troppo elevate rispetto al precedente percorso e lontane dalle energie di attivazione sperimentali (riquadro *m*).

Nelle ricerche prese in esame non sono stati considerati in maniera esplicita i percorsi che tenessero in considerazione l'intervento dello ione idrossido, nonostante il suo ampiamente riconosciuto intervento positivo nella catalisi di ossidazione di alcoli da AuNPs.

Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

Schema II.1.4.[6]. Meccanismo di ossidazione di etanolo con ossigeno in acqua proposto da Davis.⁸³

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

II.2. RISULTATI E DISCUSSIONE.

II.2.1. Sintesi e Caratterizzazione di AuNPs in matrice di sPS o di Copolimeri Multiblocco sPSB.

Nel presente progetto di Dottorato sono stati esplorati diversi metodi di sintesi di AuNPs stabilizzate da matrice polimerica di sPS oppure di copolimeri sPSB (tabella II.2.1.[1]).

Tabella II.2.1.[1]. Campioni di AuNPs in matrice di sPS o sPSB.

Campione	Matrice Polimerica ^[a]	Metodica (precursore) ^[b] / Riduzione (agente)	Contenuto Au (wt%)	Diametro AuNPs ^[c] (nm)
1	sPS	Impregnazione (HAuCl ₄)/Chimica (NaHBEt ₃)	n.d.	7.8
2	sPS	Impregnazione (HAuCl ₄)-Deposizione AuNPs/Chimica (NaHBEt ₃)	2	13.8
3	sPS	Impregnazione (HAuCl ₄)/Termica (sPS)	2	16.9
4	sPS	Incorporazione (HAuCl ₄)/Termica (sPS)	2	17.1
5	sPS	Dissoluzione (HAuCl ₄)/Chimica (NaHBEt ₃)	2	6.1
6	sPS ₇₇ B	Dissoluzione (HAuCl ₄)/Chimica (NaHBEt ₃)	2	4.6
7	sPS ₇₇ B	Dissoluzione (HAuCl ₄)/Chimica (NaHBEt ₃)	1	4.5
8	sPS ₈₈ B	Dissoluzione (HAuCl ₄)/Chimica (NaHBEt ₃)	2	5.6
9	sPS ₄₄ B	Dissoluzione (HAuCl ₄)/Chimica (NaHBEt ₃)	2	4.9
10	sPS ₇₇ B	Dissoluzione (Ph ₃ PAuCl)/Chimica (NaHBEt ₃)	n.d.	≈1 ^[d]

[a] Il numero in pedice indica il contenuto molare percentuale in stirene. [b] Metodo di dispersione del precursore di oro. [c] Diametro medio ponderale stimato tramite analisi *p*-WAXD utilizzando l'equazione di Scherrer.⁸⁴ [d] Stimato mediante analisi TEM.

Inizialmente è stato esplorato il metodo di impregnazione di precursori di oro su polveri della matrice polimerica. sPS, in forma di polveri fini, è stato trattato

Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

per 120 ore con una soluzione acquosa di acido tetracloroaurico (2.5 mM). Il polimero è stato filtrato, lavato con un eccesso di acqua, asciugato in vuoto e sottoposto ad analisi mediante diffrazione a grande angolo dei raggi x delle polveri (*p*-WAXD). Successivamente le polveri, di colore giallo, sono state sospese in acetonitrile e trattate con trietilboroidruro di sodio. All'aggiunta dell'agente riducente si osserva un rapido cambio di colore delle polveri che da giallo diventano viola. La sospensione è stata filtrata ed il polimero asciugato e caratterizzato mediante *p*-WAXD (campione **1**, tabella II.2.1.[1]). L'equazione di Scherrer⁸⁴ permette di definire un diametro medio ponderale delle AuNPs di 7.9 nm (figura II.2.1.[1].a) calcolato dall'ampiezza a mezza altezza del riflesso (111) dell' Au(0) a 38°.

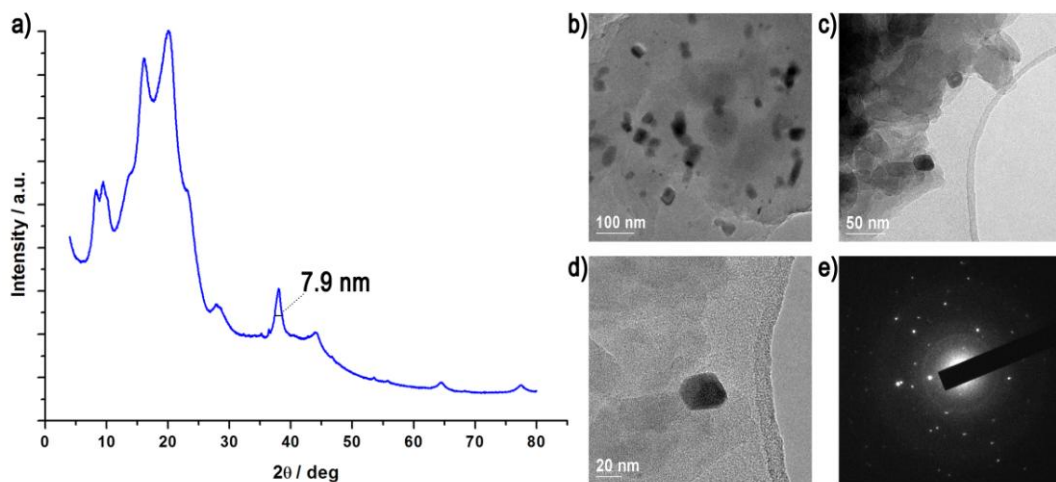


Figura II.2.1.[1]. Analisi del campione **1**: **a)** diffrattogramma *p*-WAXD; **b-d)** micrografie TEM; **e)** diffrazione elettronica TEM.

⁸⁴ (a) $D = K/\Gamma \cos\theta$, dove: D è il diametro medio ponderale dei cristalliti di Au(0), K è una costante ($= 1.4476^\circ$) dipendente dalla forma dei cristalliti e dalla lunghezza d'onda dei raggi x impiegati, Γ e θ sono rispettivamente l'ampiezza a mezza altezza e l'angolo di Bragg del picco (111) dell' Au(0). (b) *Metal Nanocluster in Catalysis and Material Science*. Corain, B.; Schmid, G.; Toshima, N.; Elsevier, Amsterdam, 2008.

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

L'analisi TEM ha confermato la dimensione delle particelle determinata ai raggi x e mostra che una significativa frazione delle AuNPs è presente sulla superficie dei grani polimerici senza penetrarli molto (figure II.2.1.[1] *b* e *c*). Le AuNPs sono cristalline, come evidenziato dalla diffrazione elettronica, (figura II.2.1.[1].e) e la loro geometria è ottaedrica troncata o cubottaedrica (figura II.2.1.[1].d).

Sfortunatamente il metodo utilizzato non permette un'efficace controllo del contenuto in oro nel campione polimerico, in quanto una significativa quantità di acido tetracloroaurico rimane in soluzione acquosa dopo la fase di impregnazione. Per questo motivo si è deciso di adottare una diversa procedura. Dopo la fase di impregnazione le polveri polimeriche sono state asciugate in vuoto. In questo modo il precursore di oro rimane depositato sulle polveri di sPS quantitativamente. Il polimero viene quindi sospeso in acetonitrile, e trattato con trietilboroidruo di sodio. L'isolamento e la caratterizzazione del prodotto di reazione sono analoghe a quelli della precedente sintesi (campione **2**, tabella II.2.1.[1]). Le dimensioni delle AuNPs ottenute in questo caso sono di circa 13.8 nm (diffratogramma *p*-WAXD in figura II.2.1.[2]). Entrambe le procedure di impregnazione adottate portano alla formazione di AuNPs sulla superficie delle particelle polimeriche senza permearle: questo è probabilmente dovuto all'incompatibilità tra sPS idrofobico e acido tetracloroaurico idrofilo. Se le polveri di sPS vengono impregnate con H₂AuCl₄ e trattate a 170°C per 5 min si ottengono AuNPs di circa 16.9 nm (campione **3**, tabella II.2.1.[1]). Il

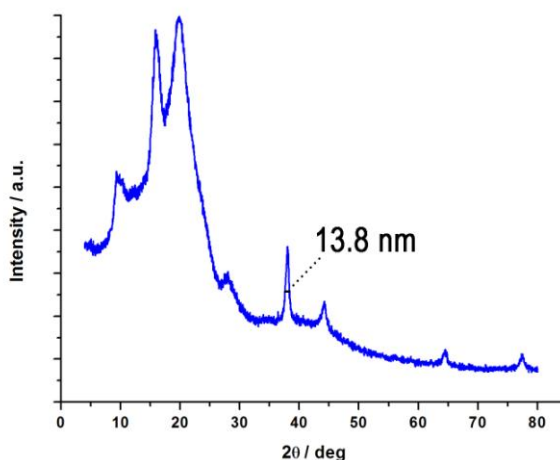


Figura II.2.1.[2]. Diffratogramma *p*-WAXD del campione **2**.

Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

tentativo di riduzione termica dell'oro non ha quindi prodotto miglioramenti significativi a causa della probabile coalescenza delle AuNPs sulla superficie delle particelle polimeriche. Se sPS ed acido tetracloroaurico vengono disciolti in THF e il solvente viene poi distillato in vuoto, le polveri polimeriche gialle possono essere trattate per 5 min a 170°C, producendo AuNPs di dimensione analoga alle precedenti, (circa 17.1 nm; campione **4**, tabella II.2.1.[1]).

I metodi preliminarmente esplorati portano ad una eterogenea dispersione superficiale di AuNPs di dimensione di circa 17 nm. Al fine di ottenere AuNPs più piccole ed incluse nei grani polimerici si è deciso di percorrere una diversa strategia sintetica. sPS ed acido tetracloroaurico vengono accuratamente disciolti in THF, e a 60°C trattati con trietilboroidruro di sodio (figura II.2.1.[3]). La rapida coagulazione in metanolo produce AuNPs incarcerate nel polimero (**AuNPs-sPS**, campione **5**, tabella II.2.1.[1]). Il materiale ibrido di colore rosso violaceo viene quindi filtrato ed asciugato. Le AuNPs ottenute seguendo questa procedura hanno una dimensione ridotta di circa 6.1 nm (tracciato *p*-WAXD in figura II.2.1.[4].a), probabilmente a causa della viscosità della soluzione polimerica che riduce la mobilità delle AuNPs in fase di sintesi. Inoltre la coordinazione degli anelli aromatici della catena polimerica alle nanoparticelle contribuisce ad inibire la loro coalescenza permettendo di contenerne le dimensioni.

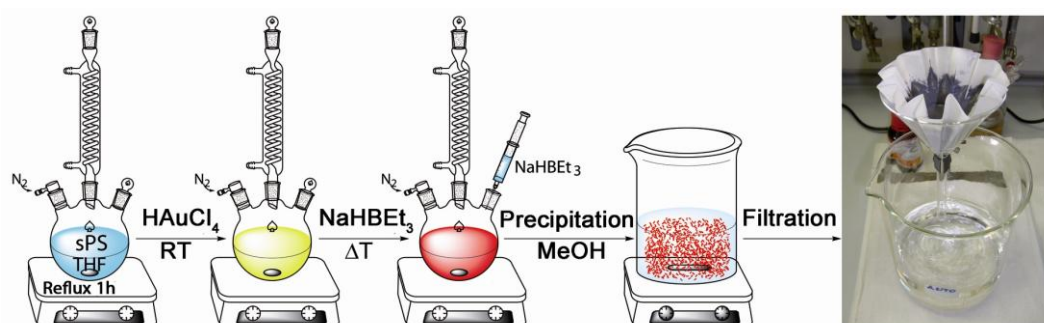


Figura II.2.1.[3]. Modalità di sintesi dei sistemi AuNPs-sPS ed AuNPs-sPSB.

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

E' interessante notare dalla figura II.2.1.[3] come il filtrato, risultante dal recupero del polimero, sia incolore. Questo lascia ipotizzare la completa incarcerazione delle AuNPs da parte del sPS; affermazione successivamente confermata dall'analisi di spettroscopia di assorbimento atomico (AAS) e da analisi di spettrometria di emissione ottica a plasma accoppiato induttivamente (ICP-OES) sia dei campioni polimerici che dei filtrati. La completa incarcerazione delle AuNPs permette di predeterminare il contenuto di oro nel campione ed

evidenzia l'economicità complessiva del processo. L'analisi *p*-WAXD del campione 5 (figura II.2.1.[4].a) ha fornito una dimensione media ponderale dei cristalliti di oro di 6.1 nm, apparentemente in contrasto con il valore di circa 20nm ottenuta dall'analisi TEM (figura II.2.1.[4].b) dello stesso campione. In realtà una più attenta analisi HRTEM (figura II.2.1.[4].c) ha evidenziato che le AuNPs consistono di aggregati di particelle più piccole, le cui dimensioni sono in buon accordo con il valore di diffrazione dei raggi x.

Secondo questa metodica di incarcerazione di AuNPs in sPS è necessario effettuare la riduzione dell'Au(III) a temperature intorno i 60°C, per poter rigonfiare in solvente il polimero cristallino.

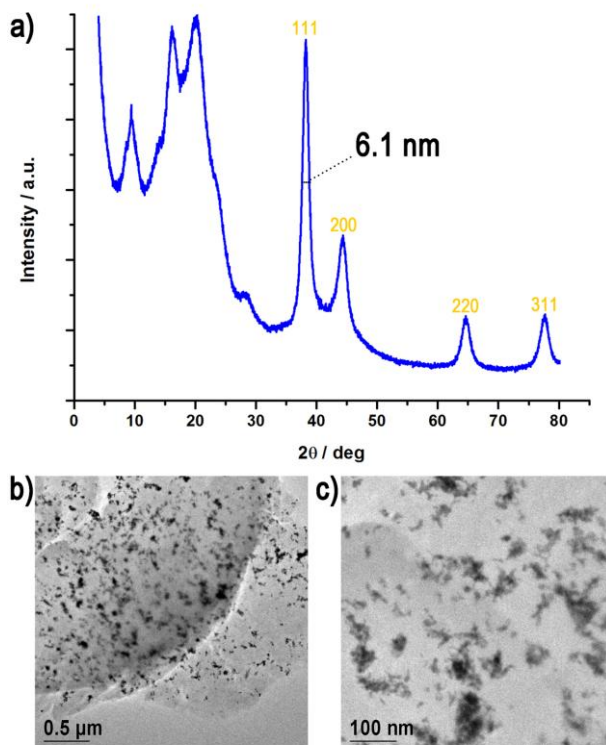


Figura II.2.1.[4]. Analisi morfologica del campione 5: *a)* diffrattogramma *p*-WAXD; *b-c)* micrografie TEM.

Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

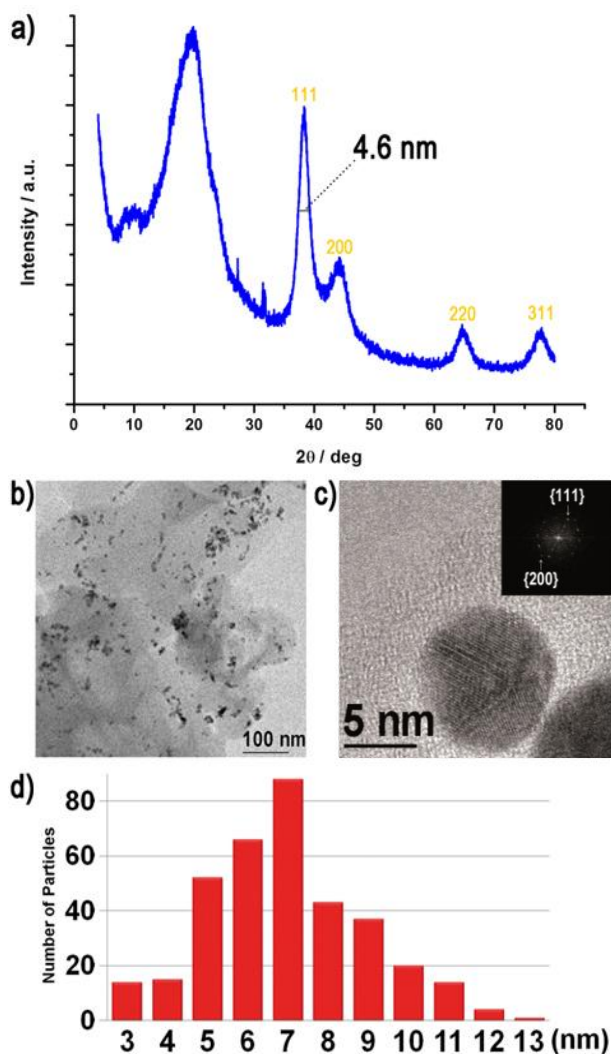


Figura II.2.1.[5]. Analisi morfologica del campione **6**: *a*) diffrattogramma *p*-WAXD; *b*-*c*) micrografie TEM; *d*) diagramma di distribuzione delle dimensioni delle particelle ricavato dalla micrografia in *b*.

Utilizzando i copolimeri sPSB, che rigonfiano più facilmente nei comuni solventi organici per la presenza di segmenti amorfi di PB, è possibile effettuare la riduzione dell' Au(III) a più bassa temperatura. La procedura sintetica decritta per il campione **5** è stata quindi ripetuta con un copolimero sPSB contenente il 77 % in moli di polistirene (sPS₇₇B). Il contenuto di H AuCl₄ nel gel polimerico in THF è stato regolato in modo che la concentrazione di oro fosse del 2% in peso rispetto al polimero. Con questo metodo sono state ottenute AuNPs di circa 4.6 nm (campione **6** in figura II.2.1.[5].a). L'analisi morfologica TEM del campione **6** ha permesso di ricavare un diagramma di distribuzione delle dimensioni, che ha fornito un

valore medio ponderale di 7.0 nm, (figura II.2.1.[5].d). La discrepanza di questo dato con quello ottenuto con il metodo di Scherrer è da ricondurre al fatto che l'equazione di Scherrer determina la dimensione dei cristalliti e non delle particelle

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

come mostrato dal TEM. Le micrografie TEM del campione **6** rivelano inoltre la presenza di particelle cristalline, con forma cubottaedrica non difettiva, omogeneamente disperse nella matrice polimerica (figura II.2.1.[5].c). La migliore solubilità del copolimero sPS₇₇B rispetto a sPS permette quindi una ottimale dispersione delle AuNPs nella matrice polimerica e di ridurre le dimensioni.

La riduzione del contenuto di oro dal 2 wt% all'1 wt% nel campione **7** non ha significativamente modificato la grandezza delle AuNPs. Il valore stimato con il metodo di Scherrer è di 4.5 nm (figura II.2.1.[6].a), analogo con il valore di 4.6 nm determinato per il campione **6**. L'ispezione TEM del campione **7** mostra AuNPs regolarmente disperse nella matrice polimerica (figura II.2.1.[6].b) di forma cubottaedrica (figura II.2.1.[6].c). La dimensione stimata dalla microscopia elettronica di 4.5 nm è in accordo con l'analisi *p*-WAXD (figura II.2.1.[6].d).

Questa procedura sintetica è stata estesa a copolimeri sPSB con differenti composizioni ottenendo AuNPs con analoghe dimensioni (**AuNPs-sPSB** campioni **8** e **9**, tabella II.2.1.[1]). La sostituzione di HAuCl₄ con il complesso (PPh₃)Au(I)Cl in tetraidrofurano ha prodotto particelle molto piccole (campione **10**, tabella II.2.1.[1]), di cui non è stato possibile effettuare una stima accurata tramite il metodo di Scherrer a causa del notevole allargamento dei picchi (111) e (200) dell'oro nel diffrattogramma *p*-WAXD (figura II.2.1.[7].a). Le particelle esaminate al TEM si sono rivelate effettivamente molto piccole e di dimensione subnanometrica (figure II.2.1.[7]. *b* ed *c*). La sintesi condotta in altri solventi apolari, quali il toluene o il cloroformio, ha prodotto analoghi risultati. L'utilizzo di (PPh₃)Au(I)Cl, quale precursore di AuNPs, non ha però permesso la quantitativa incarcerazione dell'oro nella matrice polimerica. Durante la fase di filtrazione parte dei colloidi di oro rimane sospesa nel metanolo piuttosto che deporsi nel polimero in conseguenza della maggiore solubilità in metanolo di questi colloidi di Au(0) protetti dalla trifenilfosfina.

Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

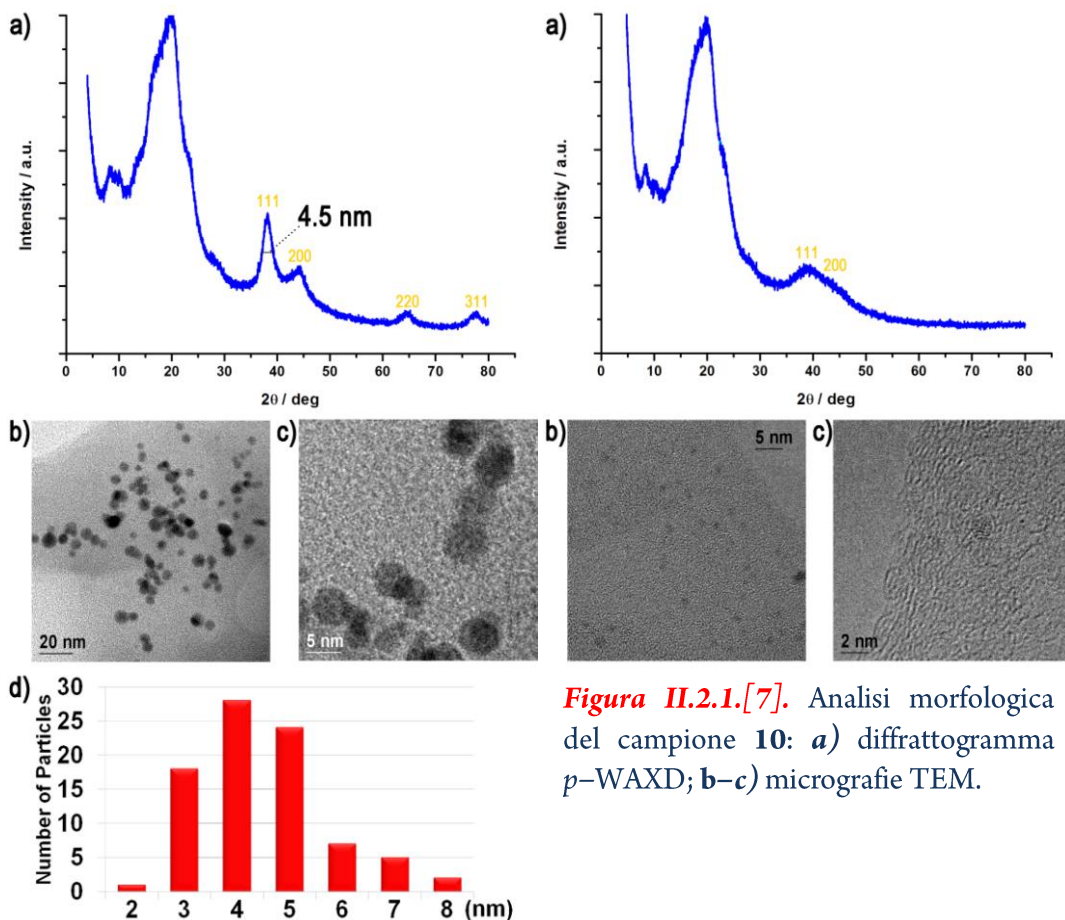


Figura II.2.1.[7]. Analisi morfologica del campione 10: **a)** diffrattogramma *p*-WAXD; **b-c)** micrografie TEM.

Figura II.2.1.[6]. Analisi morfologica del campione 7: **a)** diffrattogramma *p*-WAXD; **b-c)** micrografie TEM; **d)** diagramma di distribuzione delle dimensioni delle particelle ricavato dalla micrografia in **b)**.

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

II.2.2. Effetto della Temperatura e dell'Esposizione a Solventi sulle AuNPs incluse in Matrice di sPSB.

E' stata testata la stabilità in solventi e la resistenza termica dei campioni AuNPs-sPSB. In tabella II.2.2.[1] sono elencati i risultati che riguardano i campioni **6** e **8**.

Tabella II.2.2.[1]. Effetto di trattamenti termici ed esposizione a solventi su AuNPs-sPSB.

Campione ^[a]	Matrice ^[b]	Trattamenti ^[c]	Forma Cristallina sPS ^[d]	Diametro AuNPs ^[e] (nm)
6	sPS ₇₇ B	-	δ	4.6
6-cw	sPS ₇₇ B	CHCl ₃ /H ₂ O	δ	4.6
6(t)	sPS ₇₇ B	170°C, 5h	β	9.5
6(t)-cw	sPS ₇₇ B	1) 170°C, 5h; 2) CHCl ₃ /H ₂ O	δ	9.5
8	sPS ₈₈ B	-	δ	5.6
8-cw	sPS ₈₈ B	CHCl ₃ /H ₂ O	δ	5.6
8(t)	sPS ₈₈ B	170°C, 5h	$\gamma+\beta$	7.4
8(t)-cw	sPS ₈₈ B	1) 170°C, 5h; 2) CHCl ₃ /H ₂ O	$\epsilon+\delta$	7.1

[a] la sigla **cw** indica campioni che hanno subito dibattimento in CHCl₃/H₂O per 24 h, campione = 0.500g, CHCl₃ = 7.5 mL, H₂O=7.5mL; mentre (**t**) indica campioni che hanno subito trattamenti termici. [b] Il numero in pedice indica il contenuto molare percentuale in stirene. [c] Trattamenti termici o con solventi subito post-sintesi dal campione. [d] Rivelata tramite p-WAXD. [e] Diametro medio ponderale stimato utilizzando l'equazione di Scherrer.⁸⁴

La figura II.2.2.[1] mostra l'analisi TEM del campione **6** disciolto in cloroformio e deposto su griglia per misure TEM. La figura a destra in alta risoluzione mostra come dopo il trattamento con il solvente le nanoparticelle abbiano formato degli aggregati. I campioni **6** ed **8** dibattuti in una miscela di cloroformio e acqua (0.500g di campione; CHCl₃/H₂O=1/1, 15 mL totali) per 24 ore invece non mo-

Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

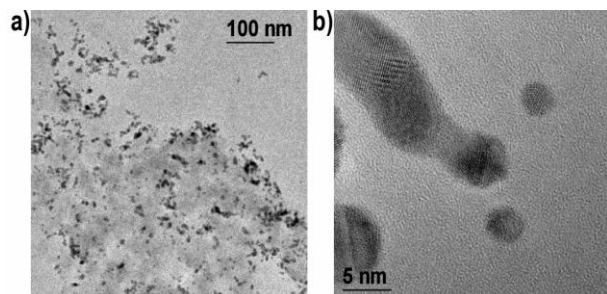


Figura II.2.2.[1]. Micrografie del campione **6** disciolto in CHCl_3 e depositato su griglia TEM.

strano sostanziale accrescimento delle nanoparticelle (tabella II.2.2.[1] e figure II.2.2.[2].b ed II.2.2.[3].b).⁸⁵

Differente è l'effetto della temperatura. Trattando i campioni a temperatura superiore alla T_g del sPS (105°C), in particolare a 170°C per 5 ore, si osserva l'accrescimento delle AuNPs.⁸⁶ la dimensione delle AuNPs nel campione **6** passa da 4.6 nm a 9.5 nm mentre per il campione **8** si è osservata una variazione più modesta, da 5.6 a 7.4 nm. (figura II.2.2.[4]).

Il valore di 10.1 nm per le AuNPs di **6(t)**, ricavato dalla distribuzione in figura II.2.2.[4].a, è in buon accordo col valore di 9.5 nm ricavato dell'equazione di

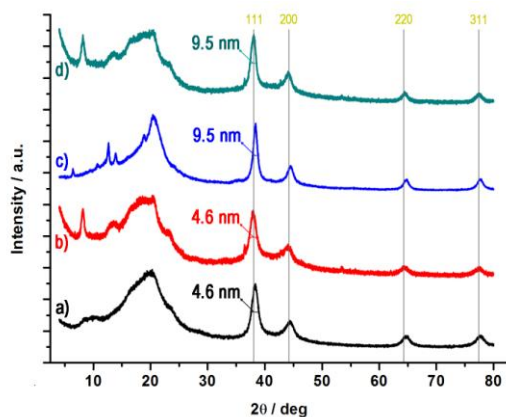


Figura II.2.2.[2]. Profili *p*-WAXD di: a) **6**; b) **6-cw**; c) **6(t)**; d) **6(t)-cw**.

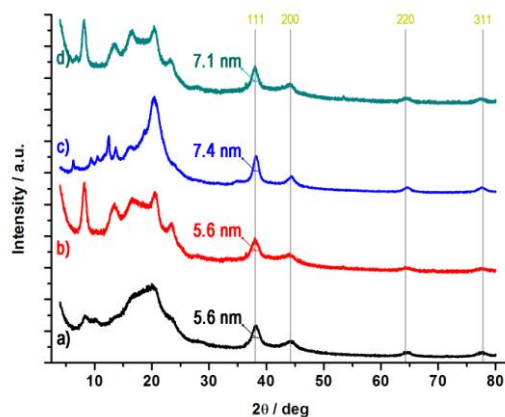


Figura II.2.1.[3]. Profili *p*-WAXD di: a) **8**; b) **8-cw**; c) **8(t)**; d) **8(t)-cw**.

⁸⁵ I campioni che hanno subito questo dibattimento in cloroformio e acqua verranno indicati con la sigla *-cw*.

⁸⁶ I campioni trattati termicamente a 170°C per 5 ore verranno indicati con la sigla *(t)*.

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

Scherrer (tabella II.2.2.[1]; figura II.2.2.[2].c).

E' interessante notare che l'esposizione a 170°C modifica la morfologia delle AuNPs: da singole e di forma cubottaedrica a multigeminate (Multiple Twinned Particles, MTPs, si confronti la figura II.2.2.[4].b con la figura II.2.1.[5] nel paragrafo II.2.1). In alcuni casi, dopo trattamento termico, le particelle isolate sono state osservate con geometria icosaedrica. Una possibile origine delle MTPs è la coalescenza di particelle di piccola dimensione in conseguenza del trattamento termico.

Anche il campione preparato da $(PPh_3)AuCl$ (campione **10**, tabella II.2.1.[1]) dopo trattamento a 170°C per 5 ore mostra, all'analisi TEM, un accrescimento delle AuNPs subnanometriche che nel campione **10(t)** (figura II.2.1.[7]) diventano mediamente di 4.7 nm (figura II.2.2.[5].c), rimanendo omogeneamente distribuite nella matrice polimerica (figura II.2.2.[5].b).

L'esposizione di questi campioni a miscele di cloroformio ed acqua, non modifica le dimensioni delle AuNPs. Dalla tabella II.2.2.[1] e dalle figure II.2.2.[2].d ed II.2.2.[3].d si evince che per i campioni **6(t)-cw** ed **8(t)-cw** non si osserva incremento delle dimensioni delle particelle rispetto ai campioni putativi **6(t)** ed **8(t)**.

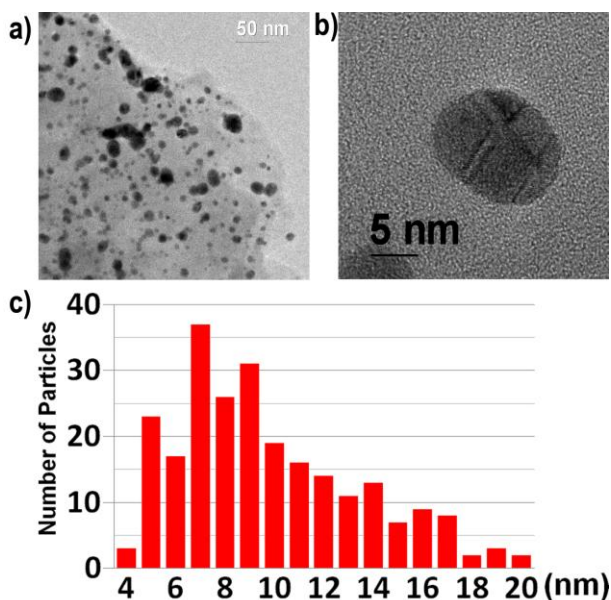


Figura II.2.2.[4]. Analisi morfologica del campione **6(t)**: **a)** micrografia TEM; **b)** micrografia HRTEM; **c)** diagramma di distribuzione delle dimensioni delle AuNPs relativo alla micrografia **a)**: diametro medio = 10.1 nm.

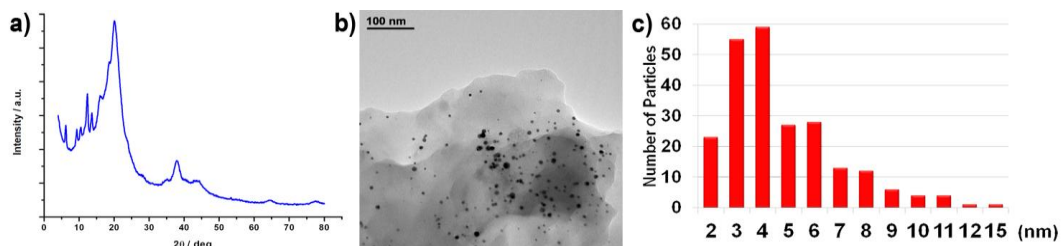
Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

Figura II.2.2.[5]. Analisi morfologica del campione **10(t)**: **a)** diffrattogramma p -WAXD; **b)** micrografia TEM; **c)** diagramma di distribuzione delle dimensioni delle AuNPs relativo alla micrografia **b)**.

I trattamenti termici e l'esposizione a solventi producono invece variazioni significative della fase cristallina dei domini di sPS. Il trattamento termico a 170°C per 5 ore del campione **6** (AuNPs in matrice di sPS_{77}B) converte la forma nanoporosa δ clatrata di tetraidrofurano, osservata nel campione proveniente dal processo di sintesi (figura II.2.2.[2].a), nella forma cristallina β (figura II.2.2.[2].c). In campioni in cui il contenuto di stirene è superiore, come ad esempio nel campione **8** (AuNPs in sPS_{88}B), la forma δ clatrata di THF (figura II.2.2.-2.a) è convertita, in conseguenza del trattamento termico (campione **8(t)**) in una miscela di forma β e forma γ (figura II.2.2.[3].c). Probabilmente il maggior contenuto in sPS rende maggiormente persistente la forma γ .

L'esposizione a cloroformio e acqua dei campioni **6** ed **8** in forma δ incrementa la cristallinità dei domini di sPS. Infatti i corrispondenti riflessi di Bragg dei profili di diffrazione dei raggi x dei campioni **6-cw** ed **8-cw** sono maggiormente intensi rispetto a quelli dei campioni putativi **6** ed **8** (si confrontino i diffrattogramma c con a in figura II.2.2.[2] ed il diffrattogramma c con a in figura II.2.2.[3]). Si può osservare che anche i campioni trattati termicamente e successivamente dibattuti con la miscela cloroformio/acqua presentano riflessi di Bragg molto intensi, a testimonianza della loro elevata cristallinità (diffrattogrammi d nelle figure II.2.2.[2] e II.2.2.[3]).

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

Le variazioni di cristallinità sono state confermate mediante analisi termica a scansione differenziale (DSC). L'entalpia di fusione del campione **6(t)**, trovata pari a 9.8 J/g, è molto vicina al valore di 10.7 J/g del campione nativo **6**, indicando che il trattamento termico non ha apportato notevoli modifiche alla cristallinità (termogrammi *b* ed *a* in figura II.2.2.[6]).

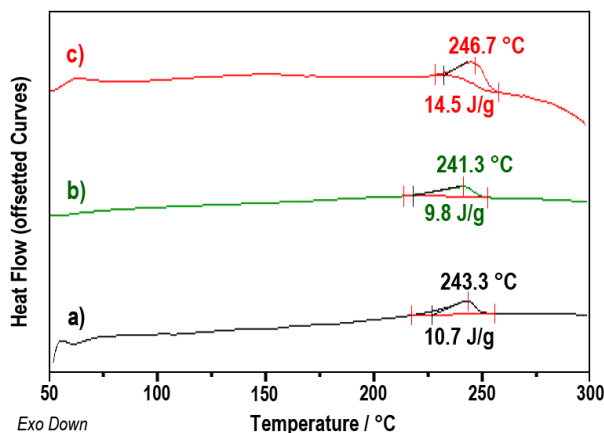


Figura II.2.2.[6]. Termogrammi DSC dei campioni: *a)* **8**; *b)* **8(t)**; *c)* **8(t)-cw**.

L'esposizione del campione **6(t)** alla miscela cloroformio/acqua incrementa notevolmente l'entalpia di fusione dello stesso campione portandola al valore di 14.5 J/g (campione **6(t)-cw**, termogramma *c* in figura II.2.2.[6]).

Il trattamento con cloroformio ed acqua produce in **6(t)** ed **8(t)** la trasformazione delle forme cristalline polimeriche β e γ nelle nanoporose δ ed ϵ (si confronti in figura II.2.2.[2] il diffrattogramma *d* con il *c*, ed in figura II.2.2.[3] il diffrattogramma *d* con il *c*). In conseguenza dei trattamenti termici e con solvente sono state osservate anche variazioni della morfologia della fase polimerica su scala

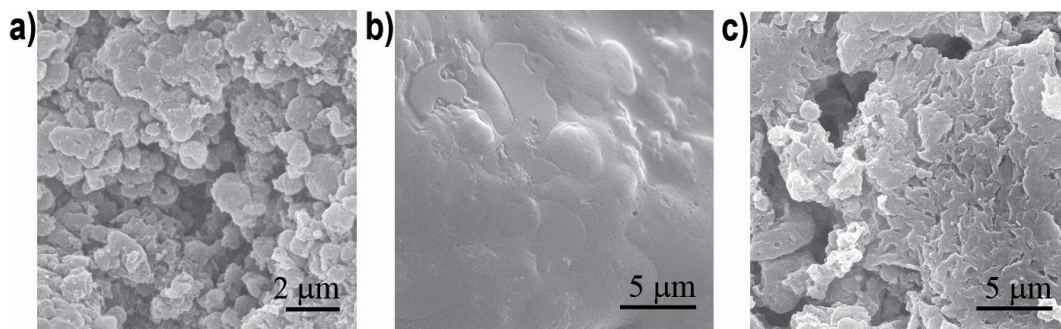


Figura II.2.2[7]. Micrografie SEM dei campioni: *a)* **8**; *b)* **8(t)**; *c)* **8(t)-cw**.

Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

micrometrica.

Il campione **6** in figura II.2.2.[7].a, osservato al microscopio elettronico a scansione (SEM), si presenta sotto forma di particelle di dimensione micrometrica mentre la morfologia del derivato **6(t)** trattato a 170°C (figura II.2.2.[7].b) è molto compatta. Il dibattimento in cloroformio e acqua del campione **6(t)** modifica la sua morfologia compatta convertendola in una ad elevata porosità (si veda **6(t)-cw** in figura II.2.2.[7].c).

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

II.2.3. Ossidazione di Alcoli Primari e Secondari Catalizzata da AuNPs in Matrice di sPS o di Copolimeri sPSB.

I sistemi ibridi AuNPs-sPS ed AuNPs-sPSB sono stati utilizzati come catalizzatori nella reazione di ossidazione di alcoli con ossigeno. Inizialmente è stata studiata l'ossidazione di (\pm)-1-feniletanolo, alcol ampiamente utilizzato nella letteratura scientifica come riferimento per questa reazione. Lo studio è stato poi esteso ad altri alcoli secondari e primari.

L'Ossidazione del (\pm)-1-feniletanolo è stata condotta inizialmente in acqua con i diversi catalizzatori adoperando 1.25 mmol di alcol, ossigeno a pressione atmosferica, rapporto molare alcol/oro di 25 ed idrossido di potassio come co-catalizzatore in rapporto equimolare con l'alcol.⁵³ I campioni 1–4 (tabella II.2.1.[1].) ottenuti con metodo di impregnazione, non sono stati utilizzati in quanto contenevano AuNPs di notevoli dimensioni. Il catalizzatore **5**, costituito da AuNPs in matrice di sPS, ha prodotto il 30% di conversione in acetofenone in 24 ore ed è risultato meno attivo del catalizzatore **6**, con matrice polimerica costituita da sPS₇₇B, che ha prodotto il 57% di conversione nelle stesse condizioni (prove 1 e 2, tabella II.2.3.[1]). E' interessante osservare che il catalizzatore trattato termicamente **6(t)**, in cui è presente la forma cristallina polimerica β , è maggiormente attivo del suo precursore, realizzando il 74% di conversione in 24 ore (prova 3).

Al fine di discriminare il contributo della morfologia delle AuNPs sull'attività catalitica, la matrice polimerica del campione **6(t)** è stata riportata nella forma cristallina porosa δ tramite trattamento con una miscela di acqua e toluene per 24 ore, seguito da precipitazione in metanolo. Il catalizzatore **6(t)** in forma δ presenta attività catalitica superiore a quella del precursore **6** con la stessa forma cristallina, effettuando l'84% di conversione in 24 ore (si confrontino le prove 4 ed 2); tale risultato è anche superiore a quello dello stesso catalizzatore con la matrice poli-

Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

merica in forma β (si confrontino le prove 4 ed 3) e documenta l'importanza del trattamento termico delle AuNPs sull'attività catalitica.

Tabella II.2.3.[1]. Ossidazione di 1-feniletanolo con AuNPs-sPS o AuNPs-sPSB.

Prova ^[a]	Catalizzatore	Solvente	Base ^[b] (Base/Alcol)	Ossidante	Tempo (ore)	Resa ^[c] (%)
1	5	H ₂ O	KOH (1)	O ₂	24	30
2	6	H ₂ O	KOH (1)	O ₂	24	57
3	6(t)	H ₂ O	KOH (1)	O ₂	24	74
4 ^[d]	6(t)	H ₂ O	KOH (1)	O ₂	24	84
5 ^[e]	6(t)-cw	H ₂ O	KOH (1)	O ₂	7	83
6	6	H ₂ O/CHCl ₃	KOH (1)	O ₂	24	70
7	6(t)	H ₂ O/CHCl ₃	KOH (1)	O ₂	5	>99
8	6(t)	CHCl ₃	–	O ₂	24	0.3
9	6(t)	H ₂ O/CHCl ₃	K ₂ CO ₃ (3)	O ₂	24	75
10	6(t)	H ₂ O/CHCl ₃	KOH (0.3)	O ₂	24	68
11	6(t)	H ₂ O/CHCl ₃	KOH (0.5)	O ₂	24	88
12	6(t)	H ₂ O/CHCl ₃	KOH (3)	O ₂	24	>99
13	6(t)	H ₂ O/CHCl ₃	K ₂ CO ₃ (3)	Aria	24	52
14	6(t)	H ₂ O/CHCl ₃	KOH (1)	–	24	0.1
15 ^[f]	6(t)	H ₂ O/CHCl ₃	KOH (1)	O ₂	1	96
16 ^[f]	7(t)	H ₂ O/CHCl ₃	KOH (1)	O ₂	24	43

[a] Condizioni di reazione: (\pm)-1-feniletanolo = 1.25 mmol, 15 mL di solvente, T = 25°C, P = 1 bar. [b] Rapporto molare. [c] Determinata via GC usando anisolo (1.25mmol) come standard interno. [d] Catalizzatore (0.5 g) pretrattato in una miscela di acqua e toluene per 24 ore (15 mL, v/v=1/1), precipitato in metanolo, filtrato ed asciugato. [e] Catalizzatore (0.5 g) pretrattato in una miscela di acqua e toluene per 24 ore (15mL, v/v=1/1), precipitato in metanolo, filtrato ed asciugato. [f] T = 35°C.

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

Migliori prestazioni sono state osservate per il catalizzatore **6(t)** dopo trattamento con la miscela cloroformio/acqua (catalizzatore indicato come **6(t)-cw**). Il catalizzatore **6(t)-cw** ha permesso l'83% di ossidazione dell'1-feniletanolo (prova 5) in 7 ore, inferiori alle 24 ore richieste per il **6(t)** non trattato.

L'ossidazione dell'1-feniletanolo con il catalizzatore **6** in una miscela di acqua/cloroformio 1:1 v/v, ha fornito una resa del 70 % in acetofenone (prova 6), superiore a quella osservata con lo stesso in sola acqua (prova 2). Il benefico apporto del cloroformio è stato confermato utilizzando **6(t)**; per questo catalizzatore è stata osservata la totale ossidazione dell'1-feniletanolo in 5 ore (prova 7).

L'aggiunta di idrossido di potassio è fondamentale ai fini dell'attività catalitica delle AuNPs (prova 8); la sostituzione con carbonato di potassio ha ridotto l'attività catalitica, fornendo il 75% di ossidazione in 24 ore (prova 9). E' ampiamente documentato nella letteratura scientifica la necessità di utilizzare una base per l'attivazione delle AuNPs in catalisi di ossidazione, ma non sono mai stati effettuati studi sistematici inerenti l'influenza della concentrazione della base sull'attività catalitica. E' stato da noi osservato che concentrazioni di idrossido di potassio al di sotto della equimolarità (prove 10 e 11), o un eccesso di tre equivalenti (prova 12) rallentano la reazione di ossidazione.

La sostituzione dell'ossigeno con l'aria ha prodotto un abbassamento dell'attività catalitica portandola al 52% di conversione nelle 24 ore (prova 13) mentre in assenza di ossigeno non si osserva alcuna reazione (prova 14).

L'incremento della temperatura di reazione da 25°C a 35°C ha permesso la completa ossidazione dell'alcol in 1 ora (prova 15). Il catalizzatore **7(t)** contenente l'1 wt% di oro, ha effettuato il 43% di ossidazione in 24 ore (prova 16).

I dati riportati possono esser razionalizzati nel modo seguente. Le migliori prestazioni ottenute con matrice polimerica sPSB invece di sPS possono essere spiegate considerando la dispersione e la morfologia delle nanoparticelle. Nei copoli-

Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

meri sPSB si osserva una migliore dispersione delle AuNPs (si confrontino le micrografie TEM riportate nelle figure II.2.1.[4] e II.2.1.[5]) e quindi una maggiore attività catalitica rispetto a AuNPs aggregate in matrice di sPS. La maggiore attività in acqua riscontrata per i catalizzatori sottoposti a trattamento termico era del tutto inattesa. L'aumento delle dimensioni delle particelle d'oro da 4.6 nm del campione **6** ai 9.5 nm per il campione **6(t)** (tabella II.2.2.[1]), avrebbe dovuto deprimere l'attività catalitica. Nello stesso senso la fase cristallina β di **6(t)**, meno permeabile della fase cristallina δ nanoporosa, avrebbe dovuto inibire la reazione. L'incremento di attività e la nuova morfologia osservata per effetto del trattamento termico fa ipotizzare che in **6(t)** le AuNPs siano diverse e più attive di quelle risultanti dalla sintesi. Le AuNPs, dopo l'esposizione a 170°C, si presentano come multigeminate e con geometria icosaedrica (si confronti la figure II.2.2.[4].b con la figura II.2.1.[5].c). Questa morfologia potrebbe esser responsabile della maggiore attività. Recentemente Hutchings ha documentato che questa tipologia di particelle è maggiormente attiva nella ossidazione del toluene a benzoato di benzile.⁸⁷

Anche la fase polimerica cristallina gioca un ruolo sull'attività catalitica. Nei catalizzatori **6(t)** trattati con acqua e toluene, oppure con acqua e cloroformio, vengono prodotte le forme cristalline polimeriche nanoporose δ e ϵ . In seguito ad esposizione acqua e cloroformio la morfologia polimerica microscopica cambia, ripristinando la porosità persa in seguito al trattamento termico (micrografie SEM *c* ed *b* in figura II.2.2[7]) ottenendo notevoli benefici in catalisi.

Lo studio cinetico dell'ossidazione dell'1-feniletanolo in acqua catalizzato da

⁸⁷ *Solvent-Free Oxidation of Primary Carbon-Hydrogen Bonds in Toluene Using Au-Pd Alloy Nanoparticles.* L.; Kesavan, R.; Tiruvalam, M. H.; Ab Rahim, M. I.; bin Saiman, Enache, D. I.; Jenkins, R. L.; Dimitratos, N.; Lopez-Sanchez, J. A.; Taylor, S. H.; Knight, D. W.; Kiely, C. J.; Hutchings, G. J.; *Science*, **2011**, 331, 195–199.

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

6(t)-cw (prova 5, figura II.2.3. [1].) ha evidenziato una cinetica del pseudo-primo ordine rispetto all'alcol, con un valore della costante cinetica $k = 0.23 \pm 0.01 \text{ h}^{-1}$.

Kobayashi⁸⁸ ha determinato un ordine di reazione di zero rispetto all'1-feniletanolo, in condizioni analoghe alla prova 5, utilizzando le AuNPs incluse in una matrice polistirenica stereoirregolare. Il risultato è stato interpretato dagli autori assumendo che la diffusione dell'alcol attraverso la fase amorfa del supporto polimerico controlli la cinetica di ossidazione. I nostri studi confermano quindi che la matrice nanoporosa permette una veloce diffusione dell'alcol verso le AuNPs, analogamente a quanto accade per AuNPs supportate su ossidi ceramici. L'incremento dell'attività catalitica dovuto al cloroformio può essere ricondotto all'effetto di swelling di questo solvente sulla matrice polimerica, che agevola l'accesso dei reagenti alla superficie delle AuNPs. Inoltre questo solvente aumenta la cristallinità della fase polimerica nelle forme cristalline nanoporose δ e ϵ .

Per confermare la trasformazione

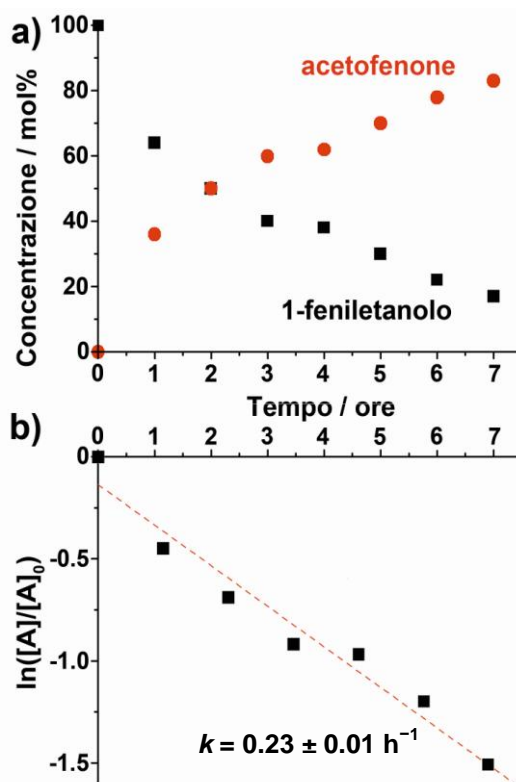


Figura II.2.3.[1]. Ossidazione dell'1-feniletanolo in acqua catalizzato da **6(t)-cw** (prova 5, tabella II.2.3.[1].): **a)** diagramma di reazione; **b)** tracciato di $\ln([A]/[A]_0)$ dove A indica la concentrazione dell'alcol.

⁸⁸ *Aerobic Oxidation of Alcohols under Mild Conditions Catalyzed by Novel Polymer-Incarcerated, Carbon-Stabilized Gold Nanoclusters*. Lucchesi, C.; Inasaki, T.; Miyamura, H.; Matsubara, R.; Kobayashi, S.; *Adv. Synth. Catal.* **2008**, 350, 1996–2000.

Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

della fase cristallina nella matrice polimerica un campione di sPS in forma γ , è stato dibattuto nella miscela cloroformio/acqua per quanto 24 ore e analizzato mediante spettroscopia infrarossa di riflettanza diffusa (*Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform spectroscopy*, DRIFT) e diffrazione dei raggi x (figura II.2.3.[2]) dopo una preliminare asciugatura con carta per rimuovere l'acqua e lasciare il campione in stato di gel di CHCl_3 . Entrambe le tecniche spettroscopiche confermano la formazione della forma cristallina ϵ nel gel polimerico.⁸⁹

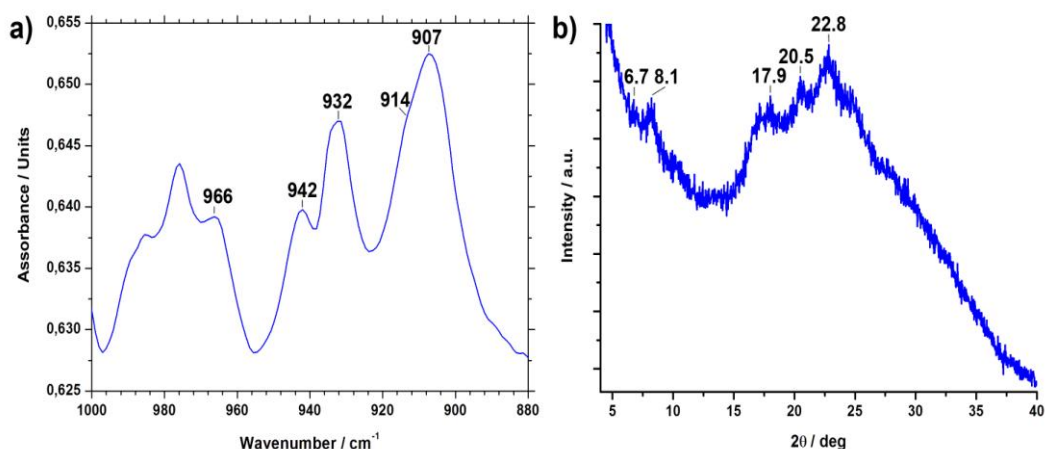


Figura II.2.3.[2]. Analisi di sospensione di sPS dibattuto in $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$: **a)** spettro infrarosso DRIFT; **b)** diffrattogramma p -WAXD.

L'utilizzo della base si è rivelato essenziale per l'attività catalitica. L'idrossido potrebbe essere direttamente coinvolto nella generazione dell'idrossile, quale intermedio responsabile della ossidazione dell'alcol. Questo spiega l'incremento dell'attività catalitica all'aumentare della concentrazione della base fino all'equimolarità con l'alcol (figura II.2.3. [3]). L'eccesso della base potrebbe avere un effetto inibitore in quanto satura i siti attivi sulla superficie dell'oro rallentandone

⁸⁹ *Thermal Transitions of ϵ Crystalline Phases of Syndiotactic Polystyrene*. Rizzo, P.; D'Aniello, C.; De Girolamo Del Mauro, A.; Guerra, G.; *Macromolecules*, **2007**, *40*, 9470-9474.

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

l'attività. Anche conducendo le reazioni in cloroformio ed acqua è stata osservata una cinetica del primo con un valore della costante cinetica $k = 1.10 \pm 0.10 \text{h}^{-1}$, tra i più alti rilevati operando a 25°C per questo tipo di catalisi.

I sistemi catalitici AuNPs-sPSB sono riutilizzabili: il loro utilizzo è stato reiterato per sei volte nell'ossidazione dell'1-feniletanolo, senza osservare significativo decremento di attività.

Alcoli secondari benzilici come l'1-indanolo (prova 17, tabella II.2.3.[2]) ed il 1,2,3,4-tetraidronaft-1-olo (prova 18) sono stati ossidati quantitativamente a 35°C nei corrispondenti derivati chetonici, in 1 ora e in 6 ore, rispettivamente.

L'ossidazione di alcoli primari benzilici ed allilici è selettiva verso la formazione delle corrispondenti aldeidi. L'alcol benzilico è stato completamente ossidato in 6 ore con una selettività in benzaldeide del 97 % (prova 19).

La presenza di atomi donatori nel substrato non influenza la selettività

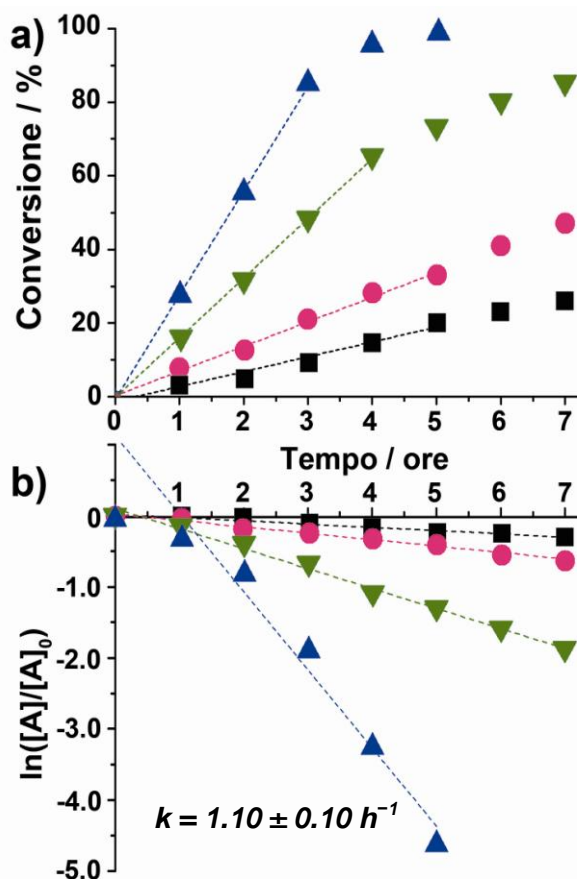


Figura II.2.3.[3]. Ossidazione dell'1-feniletanolo in CHCl₃/H₂O catalizzata da 6(t) al variare del rapporto molare KOH/Alcol (tabella II.2.3.[1]): (■) 0.3 (prova 10), (●) 0.5 (prova 11), (▲) 1.0 (prova 7), (▼) 3.0 (prova 12); **a)** diagramma di reazione; **b)** tracciato di $\ln([A]/[A]_0)$, dove A indica la concentrazione dell'alcol.

Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

dell'ossidazione. Il 2-tiofenemetanolo (prova 20) e l'alcol furfurilico (prova 21) sono stati ossidati con alta selettività ad aldeide, anche se più lentamente. I catalizzatori AuNPs-sPSB sono attivi anche nell'ossidazione selettiva di alcoli allilici. L'alcol cinnamílico è stato ossidato in maniera quantitativa in 6 ore (prova 22) a cinnamaldehyde senza osservare alcun prodotto di idrogenazione al doppio legame vinilico. Questo suggerisce che nel corso della reazione l'ossigeno opera l'ossidazione dell'alcol senza che prima intervenga la deidrogenazione dell'alcol da parte del metallo.⁷⁵ Anche il geraniolo, è stato ossidato con rese del 29% (prova 23), senza formare prodotti di idrogenazione secondari. E' noto che gli alcoli alifatici primari e secondari, vengono generalmente ossidati più lentamente da catalizzatori costituiti da AuNPs supportate su ossidi inorganici. I catalizzatori AuNPs-sPSB mostrano una quasi totale inattività nell'ossidazione di questi alcoli, che probabilmente hanno una scarsa affinità con la matrice polimerica. (prove 24–26).

La maggiore reattività degli alcoli benzilici ed allilici rispetto agli alcoli alifatici ha fatto ipotizzare un meccanismo radicalico di questa reazione. Sono stati condotti tentativi di ossidazione dell'alcol benzilico in presenza di un classico inibitore radicalico quale il 4-metossifenolo. Prove condotte nelle stesse condizioni della prova 19 in tabella II.2.3.[2], in presenza dell'inibitore in rapporto molare variabile rispetto all'alcol, hanno evidenziato una progressiva inibizione che cresce all'aumentare della concentrazione dell'inibitore, fi-

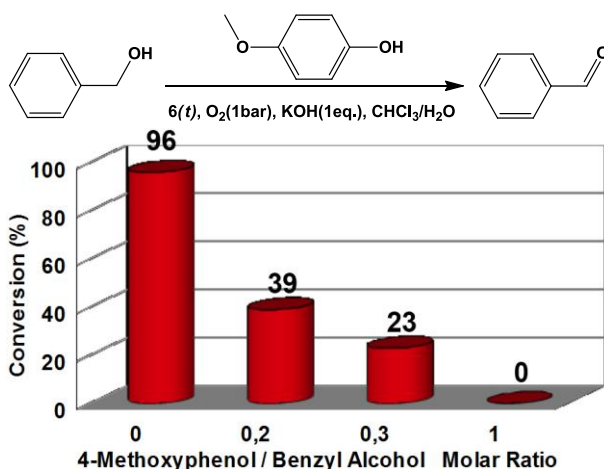


Figura II.2.3.[4]. Conversione dell'alcol benzilico in presenza di 4-metossifenolo a rapporto molare variabile. Condizioni di reazione della prova 19 in tabella II.2.3.[2].

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

no ad una totale inibizione a rapporti molari di 4-metossifenolo/alcol benzilico pari a 1/1 (figura II.2.3.[4]).

Tabella II.2.3.[2]. Ossidazione di alcoli catalizzata da **6(t)**.

Prova ^[a]	Substrato	Prodotto ^[b]	Selettiv. ^[b] (%)	Tempo (ore)	Resa ^[b] (%)
17	1-Indanolo	1-Indanone	>99	1	>99
18	1,2,3,4-Tetraidronaft-1-olo	2,3,4-Triidronaft-1-one	>99	6	86
19	Alcol Benzilico	Benzaldeide	97	6	>99
20	2-Tiofenemetanolo	2-Formiltiofene	>99	7	76
21	Alcol Furfurilico	Furfurale	>99	6	30
22 ^[c]	Alcol Cinnamilico	Aldeide cinnamica	95	6	>99
23	Geraniolo	Geraniale	>99	21	29
24	Cicloesanolo	Cicloesanone	>99	24	10
25	1-Esanolo	-	-	24	-
26	1-Butanolo	-	-	24	-

[a] Condizioni di reazione: alcol = 0.507 mmol; catalizzatore = 0.200g, solvente = H₂O/CHCl₃ (1:1, volume totale 6 mL), KOH = 0.507 mmol, T = 35°C, P_{O₂} = 1 bar. [b] Determinata tramite analisi NMR o GC-MS usando anisolo come standard interno. [c] T = 0°C.

E' stata quindi studiata anche la cinetica di ossidazione dell'alcol benzilico catalizzata da **6(t)**. Anche in questo caso la cinetica è del pseudo primo ordine rispetto all'alcol e sono state misurate le costanti cinetiche a 0, 25, 35 e 45°C, che sono risultate rispettivamente uguali a $0.17 \pm 0.01 \text{ h}^{-1}$, $0.23 \pm 0.04 \text{ h}^{-1}$, $0.55 \pm 0.04 \text{ h}^{-1}$ ed $0.54 \pm 0.05 \text{ h}^{-1}$ (figura II.2.3.[5]). L'energia di attivazione, ricavato dal diagramma di Arrhenius, è di $19.6 \pm 3,1 \text{ kJ/mol}$ ($4.7 \pm 0.75 \text{ kcal/mol}$), paragonabile a quello proposto da Davis⁸³ per l'ossidazione dell'etanolo secondo un meccanismo

Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

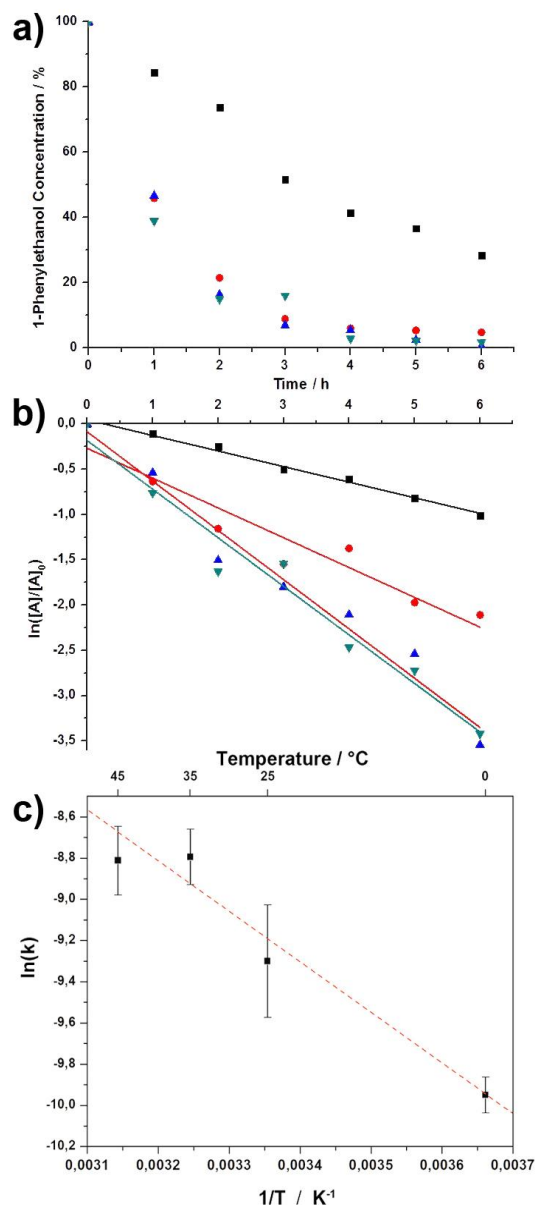


Figura II.2.3.[5]. Ossidazione dell'alcol benzilico in $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ catalizzata da **6(t)** al variare della temperatura, (■) 0°C, (●) 25°C, (▲) 35°C, (▼) 45°C: **a**) diagramma di reazione; **b**) tracciato dei $\ln([A]/[A]_0)$, dove A indica la concentrazione dell'alcol; **c**) plot di Arrhenius.

radicalico.

L'origine della selettività nell'ossidazione dell'alcol benzilico a benzaldeide catalizzata da AuNPs è ancora argomento di dibattito. Si ritiene che l'ossidazione dell'alcol ad aldeide possa essere seguita dalla formazione di derivati emiacetali per reazione di questa con l'alcol non reagito, ripristinando così la funzione alcolica che può essere successivamente ossidata ad estere (figura II.2.3.[6]).⁸⁷ In maniera analoga la benzaldeide può essere ossidata ad acido benzoico attraverso l'intermedio *gem*-diolico prodotto per reazione con l'acqua (o con l'ossidrile)⁸³ (figura II.2.3.[6]). Non risulta ancora chiaro in che misura questi percorsi avvengano sulla superficie della nanoparticella o nella soluzione di reazione.

Da esperimenti NMR atti a rilevare la ripartizione e la speciazione della benzaldeide e alcol benzilico in clorofornio ed acqua, nelle condizioni di reazione del catalizzatore **6(t)**, è stato osservato che la benzaldeide si riparti-

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

sce quasi completamente nella fase organica (si confrontino gli spettri $^1\text{H-NMR}$ *c* ed *d* in figura II.2.3.[7]), dove è presente la matrice polimerica idrofobica contenente le AuNPs. In fase organica non si osservano apprezzabili quantità di emiacetale o di diolo geminale, mentre l'alcol è presente in entrambe le fasi. La benzaldeide in fase acquosa è in equilibrio veloce con altre specie, probabilmente il *gem*-diolo (spettro $^1\text{H-NMR}$ *e* in figura II.2.3.[7]). Questo spiegherebbe la selettività dei sistemi catalitici AuNPs-sPSB: la fase organica previene la formazione degli addotti emiacetali o diolici, impedendo l'ulteriore ossidazione delle aldeidi. Utilizzando il catalizzatore **6(t)** per l'ossidazione della benzaldeide pura, senza solvente (alcol/Au = 2500, alcol/KOH = 10, $PO_2 = 5$ bar), si è osservata una conversione del 30 % in 6 ore, con una formazione del 50 % di benzaldeide e del 50% di benzoato di benzile. La perdita di selettività nei confronti della formazione della benzaldeide si può spiegare considerando che questa, in presenza dell'alcol benzilico, forma rapidamente il derivato emiacetalico (e acetalico) che può essere ossidato ad estere competitivamente.

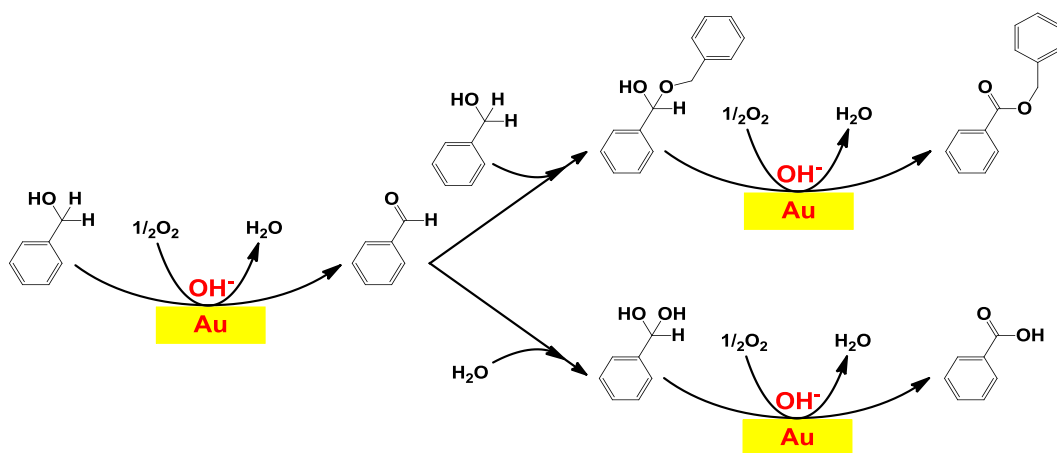


Figura II.2.3.[6]. Meccanismo proposto di ossidazione dell'alcol benzilico con O_2 catalizzato da AuNPs-sPSB.

Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

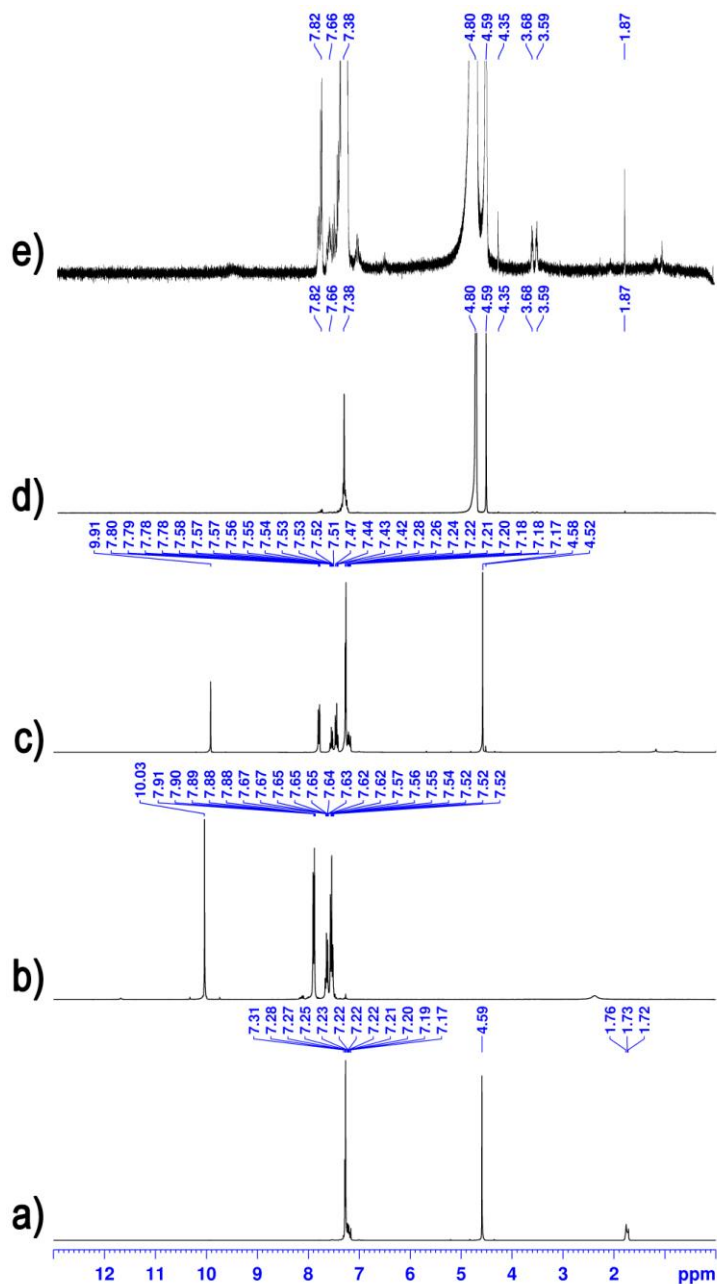


Figura II.2.3.[7]. Studio ^1H -NMR di ripartizione-speciazione di alcol benzilico e benzaldeide in $\text{CDCl}_3/\text{D}_2\text{O}$: **a)** alcol benzilico in CDCl_3 ; **b)** benzaldeide in CDCl_3 ; **c)** fase organica dopo ripartizione; **d)** fase acquosa dopo ripartizione; **e)** ingrandimento dello spettro *d*.

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

II.3. CONCLUSIONI.

La sintesi di AuNPs in matrice di sPS è stata realizzata secondo diverse metodologie utilizzando HAuCl_4 come precursore di oro.

I metodi di impregnazione prevedono la riduzione di HAuCl_4 intriso su sPS con NaHBEt_3 . Con questa metodologia sono stati ottenuti aggregati di AuNPs di dimensione di 8÷17 nm. depositi sulla superficie dei grani polimerici.

I processi di sintesi di AuNPs in matrice polimerica sPSB hanno fornito migliori risultati in termini di dimensione media delle nanoparticelle, omogeneità di dispersione di queste nella matrice polimerica e conversione del precursore di oro in AuNPs. Il complesso $(\text{PPh}_3)\text{AuCl}$ ridotto con NaHBEt_3 in soluzione di THF contenente sPS₇₇B ha permesso l'ottenimento di particelle di dimensione subnanometrica ma con bassa conversione del precursore di oro. La riduzione di HAuCl_4 con NaHBEt_3 nelle stesse condizioni sperimentali ha portato all'ottenimento di AuNPs di circa 5 nm. I sistemi ibridi così ottenuti sono risultati stabili termicamente. In pochi casi è stata osservato un significativo incremento delle dimensioni delle nanoparticelle dopo trattamento per 5 ore a 170°C. L'analisi TEM di questi campioni ha evidenziato un significativo cambiamento della morfologia delle AuNPs in conseguenza del trattamento termico: le nanoparticelle metalliche da singole e cubottaedriche nei campioni provenienti dal processo di sintesi vengono convertite in multigeminate ed in icosaedriche nei campioni trattati a 170°C.

Le polveri di AuNPs-sPSB, dopo trattamento con una miscela di cloroformio ed acqua 1:1 v/v per 24 ore a rt, non mostrano alterazioni delle nanoparticelle mentre è stata osservata una significativa trasformazione delle fasi cristalline della matrice polimerica. La cristallinità di tipo δ -nanoporoso presente nei campioni provenienti dal processo sintetico è convertita, dopo trattamento a 170°C, nella

Sintesi AuNPs ed Applicazione in Catalisi

forma cristallina β o nella forma γ , in funzione delle condizioni sperimentali utilizzate. Il dibattimento dei campioni trattati termicamente con una miscela cloroformio/acqua a temperatura ambiente converte la forma cristallina β in δ , e la fase γ nella forma nanoporosa ϵ . E' interessante notare che durante la trasformazione della fase cristallina è stato osservato un significativo aumento della cristallinità.

I sistemi AuNPs-sPS e AuNPs-sPSB sono stati utilizzati come catalizzatori di ossidazione di 1-feniletanolo ad acetofenone in presenza di una soluzione acquosa di idrossido di potassio quale co-catalizzatore e utilizzando ossigeno come agente ossidante. I sistemi AuNPs-sPSB sono risultati molto più attivi di AuNPs-sPS a causa di una migliore dispersione delle particelle nella matrice polimerica. I catalizzatori trattati a 170°C per 5 ore, sebbene presentino AuNPs più grandi, si sono rivelati catalizzatori più efficienti in conseguenza della formazione di nanoparticelle difettive multigeminate.

La fase cristallina della matrice polimerica influenza l'attività catalitica. Le forme nanoporose, generate per trattamento dei catalizzatori con la miscela acqua/cloroformio 1:1 in volume, hanno manifestato a 35°C la più alta attività catalitica nella reazione di ossidazione con ossigeno molecolare. La presenza del cloroformio attiva il catalizzatore attraverso lo swelling della matrice polimerica che favorisce l'accesso dei reagenti ai siti catalitici e converte la fase cristallina della matrice polimerica nelle forme cristalline nanoporose δ e ϵ . Studi cinetici hanno evidenziato una cinetica del pseudo- primo ordine rispetto all'alcol in analogia con quanto riportato per AuNPs supportate su ossidi metallici e differente da quella osservata per sistemi che utilizzano matrici polimeriche amorfe.

AuNPs-sPS e AuNPs-sPSB richiedono l'utilizzo di un co-catalizzatore basico, in accordo con quanto precedentemente riportato per tutti i catalizzatori a base di AuNPs. E' stato da noi dimostrato che sia un eccesso che un difetto di KOH determinano un decremento di attività catalitica, rispetto al massimo di attività os-

Sintesi AuNPs ed Applicazioni in Catalisi

servato utilizzando la base in rapporto equimolare con l'alcol.

L'ossidazione di alcoli aromatici e allilici è stata effettuata con buona attività e selettività mentre, nelle stesse condizioni sperimentali, gli alcoli alifatici sono scarsamente o per niente ossidati. L'ossidazione dell'alcol benzilico è altamente selettiva e quantitativa a benzaldeide in 6 ore a 35°C. La presenza di 4-metossifenolo nell'ambiente di reazione inibisce completamente la reazione quando presente in rapporto equimolare rispetto all'alcol, suggerendo un decorso radicalico della reazione. La selettività osservata nella formazione dell'aldeide è stata attribuita al carattere bifasico del sistema catalitico: il cloroformio e la matrice polimerica idrofobi impediscono la conversione della benzaldeide negli intermedi *gem*-diolici ed emiacetalici responsabili della ulteriore ossidazione della benzaldeide ad acido benzoico e/o a benzoato di benzile.

CAPITOLO III

**TIOACETILAZIONE, TIOLAZIONE E SOLFONAZIONE DI
COPOLIMERI MULTIBLOCCO
POLISTIRENE SINDIOTATTICO-CO-1,4-CIS-POLIBUTADIENE E
LORO APPLICAZIONE**

«God created all matter, but the surfaces are the work of the devil.»

(Wolfgang Ernst Pauli)

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

III.1. INTRODUZIONE.

III.1.1. Generalità.

Una rilevante classe di materiali funzionali avanzati è costituita da materiali polimerici. Le diverse tecniche di polimerizzazione e funzionalizzazione permettono di ottenere le più svariate forme di polimeri, modificati intimamente nella loro composizione chimica ed architettura allo scopo di regolare finemente le proprietà chimico-fisiche. Le poliolefine rappresentano, sia in termini di produzione che di applicazione, una classe importante di materiali polimerici caratterizzata da eccellenti proprietà chimiche, fisiche e meccaniche, oltre ad essere economiche, reperibili e di facile processabilità. La loro natura alifatica le rende di scarso interesse quali materiali funzionali facendo preferire altri materiali più costosi e a volte meno benigni dal punto di vista ambientale.⁹⁰

E' possibile convertire le poliolefine in interessanti materiali funzionali introducendo all'interno della catena polimerica gruppi funzionali (sia in catena principale che nei gruppi laterali) mediante tecniche di copolimerizzazione o di post funzionalizzazione. La copolimerizzazione può essere condotta in presenza di monomeri comprendenti la funzionalità desiderata (protetta o deprotetta)⁹¹ o mediante polimerizzazione sequenziale del monomero funzionale sulla catena polimerica⁹² precedentemente formata.⁹³ Spesso la copolimerizzazione di una olefina

⁹⁰ (a) *Functionalization of Polyolefins*. Chung, T. C.; Academic Press, San Diego, CA, **2002**. (b) *Synthesis of functional polyolefin copolymers with graft and block structures*. Chung, T.C.; *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 39.

⁹¹ *Copolymerization of Polar Monomers with Olefins Using Transition-Metal Complexes*. Boffa, L. S.; Novak, B. M.; *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1479.

⁹² *The synthesis of modified polyethylene via coordination polymerization followed by ATRP, RAFT, NMRP or ROP*. Zhao, Y.; Wang, L.; Xiao, A.; Yu, H.; *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, 35, 1195–1216.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

con un monomero funzionale è impraticabile a causa della incompatibilità con i catalizzatori; questo è particolarmente vero nel caso di copolimerizzazioni catalizzate da complessi metallorganici dei primi gruppi di transizione (catalizzatori di Ziegler). Il gruppo funzionale può ostacolare la polimerizzazione coordinandosi fortemente al catalizzatore, impedendo l'inserzione di altri monomeri o addirittura decomponendo il catalizzatore.⁹⁴

La post-funzionalizzazione di un polimero permette di ottenere con maggiore facilità nuovi materiali polimerici senza dover ricorrere a studi specifici sulla compatibilità dei monomeri con i catalizzatori metallici.⁹⁵ La sfida nella post-funzionalizzazione è quella di preservare o migliorare la microstruttura, la morfologia o la cristallinità dei polimeri di partenza mediante una introduzione mirata dei gruppi funzionali. La funzionalizzazione del materiale polimerico può essere effettuata allo stato solido, fuso, allo stato di gel o di soluzione. I principali ostacoli sono le reazioni collaterali come la reticolazione o la decomposizione della catena polimerica. Questi aspetti sono difficili da superare nella funzionalizzazione allo stato fuso, largamente impiegata dall'industria per via della sua economicità.⁹⁵

Nella funzionalizzazione del polimero allo stato solido si debbono, in genere, utilizzare reagenti gassosi o liquidi, altamente reattivi e permeabili nel polimero. La funzionalizzazione è in questo caso limitata dalla diffusione dei reagenti all'interno del polimero ed in genere produce un gradiente di funzionalizzazione tra la

⁹³ *Synthesis of well-defined polymer architectures by successive catalytic olefin polymerization and living/controlled polymerization reactions.* R. Godoy Lopez, F. D'Agosto, C. Boisson, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 419.

⁹⁴ *Recent developments in the synthesis of functional poly(olefin)s.* Yanjarappa, M. J.; Sivaram, S.; *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, 27, 1347.

⁹⁵ *Post-polymerization functionalization of polyolefins.* Boen, N. K.; Hillmyer, M. A.; *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 267.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

superficie e l'interno. Questa tecnica quindi garantisce buoni risultati nella funzionalizzazione selettiva della superficie di film polimerici; in queste reazioni è cruciale la scelta del solvente in cui sospendere o bagnare la superficie polimerica.

Nella funzionalizzazione in stato di gel o soluzione polimerica si possono, in teoria, utilizzare reagenti in qualunque stato. Risultati migliori, in termini di grado di funzionalizzazione, si osservano quando si opera in soluzioni polimeriche diluite. La ridotta finestra di solubilità dei polimeri nei vari solventi richiede l'accurata scelta della strategia di funzionalizzazione in modo da evitare la precipitazione del polimero.

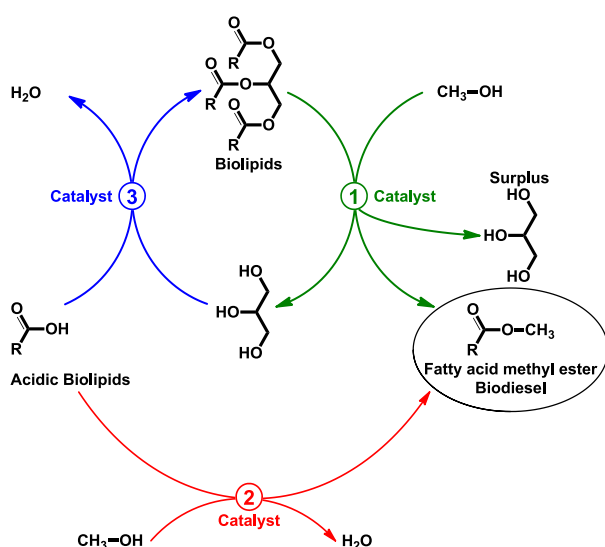
Particolarmente interessanti sono i materiali polimerici solfonati, largamente utilizzati come catalizzatori fortemente acidi, membrane a scambio ionico, membrane separatori per batterie o come membrane per celle a combustibile (Fuel Cells; FCs) in celle di Grätzel⁹⁶.

Parte del presente progetto di Dottorato è stata rivolta alla funzionalizzazione di copolimeri sPSB con gruppi solfonici. L'obiettivo mira a sfruttare la stabilità termica e chimica di questi polimeri, la loro complessa ma controllabile morfologia e la potenziale funzionabilità delle unità butadieniche per la sintesi di nuovi polimeri solfonati da impiegare come catalizzatori fortemente acidi, come supporto per nanoparticelle metalliche per applicazioni catalitiche e come membrane elettrolitiche per celle a combustibile.

⁹⁶ *Battery Separators*. Arora, P.; Zhang, Z.; *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 4419.

III.1.2. Polimeri Solfonati come Catalizzatori Acidi.

La sempre maggiore richiesta mondiale di energia, il crescente costo dei combustibili fossili, i problemi economici e politici correlati alla dipendenza verso pochi paesi produttori, i problemi sia ambientali che di salute associati all'uso del petrolio, stanno indirizzando la ricerca ed i mercati verso l'impiego di nuove fonti energetiche sostenibili. L'utilizzo di biomasse quale fonte di energia alternativa al petrolio ha il vantaggio di non contribuire al bilancio dell'anidride carbonica in atmosfera, ossia la combustione non introduce ulteriore anidride carbonica nel bilancio del ciclo del carbonio, come invece accade bruciando i combustibili fossili.⁹⁷ Il petrolio, oltre ad essere una preziosa risorsa energetica, rappresenta la fonte di prodotti chimici per la produzione di materiali di largo uso come le materie plastiche, gomme e farmaci, difficilmente sintetizzabili attualmente dalle biomasse. Per questo sarebbe opportuno preservare per le prossime generazioni il petrolio



Schema III.1.2.[1]. Produzione del biodiesel da acidi grassi e trigliceridi di origine naturale.

per la produzione di chemicals, piuttosto che essere "sprecato bruciandolo".

Le biomasse, se sottoposte ad opportuni trattamenti, possono essere rese compatibili con gli attuali sistemi utilizzati per la produzione di energia termica o elettrica, o per l'autotrazione. È questo il caso dei biocarburanti, quali il bioetanolo e il biodiesel. Il primo deriva dalla fermentazione

⁹⁷ Affermazione valida se non si utilizzano carburanti fossili per la produzione delle biomasse.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

microbica di masse vegetali ad elevato contenuto di carboidrati provenienti principalmente da cereali, canna da zucchero e patata. Il secondo deriva dalla transesterificazione di biolipidi naturali sia animali che vegetali. Acidi grassi e trigliceridi di origine biologica non possono essere utilizzati direttamente nella combustione dei motori diesel e debbono essere rispettivamente esterificati e transesterificati con alcoli leggeri quale il metanolo (schema III.1.2.[1]). La transesterificazione dei trigliceridi (*Biolipids*) col metanolo porta alla formazione di esteri metilici degli acidi grassi (*Fatty Acid Methyl Ester, FAME*) che rappresentano il vero e proprio biodiesel (processo 1 nello schema III.1.2.[1]). Anche gli acidi grassi (*Acidic Biolipids*) possono essere esterificati direttamente con metanolo per la produzione dei FAME (processo 2), oppure con glicerolo prodotto dalla transesterificazione dei trigliceridi; in questo modo rientrano nel processo di transesterificazione per la produzione di FAME (processo 3 seguito da 1). In tutti i processi descritti, il raggiungimento di conversioni elevate in tempi ragionevoli, richiede l'impiego di catalizzatori acidi o basici, tipicamente H_2SO_4 o $NaOH$. Questi catalizzatori omogenei sono di difficile e dispendioso recupero ed in alcuni casi determinano la formazione di emulsioni difficilmente risolvibili. Per evitare questi inconvenienti sono largamente impiegati catalizzatori eterogenei. Questi determinano minori problemi di corrosione degli impianti, sono dal punto di vista ambientale decisamente benigni in quanto il loro smaltimento è più semplice, la loro separazione dall'ambiente di reazione è molto agevole e possono essere riutilizzati svariate volte. La reattività chimica dei catalizzatori eterogenei può essere ampiamente regolata e adattata al tipo di reazione al fine di ottimizzare la selettività verso il prodotto desiderato. I catalizzatori⁹⁸ impiegati sono di varia natura: ossidi di metalli alcalino terrosi, ossidi di metalli di transizione, ossidi misti, composti i-

⁹⁸ *Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review.* Chouhan, A. P. S.; Sarma A. K.; *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **2011**, In press. doi:10.1016/j.rser.2011.07.112.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

norganici del gruppo del boro, solfonici acidi supportati su ossidi o su resine polimeriche. Di quest'ultima categoria fanno parte i polimeri aril-solfonati, i polimeri solfonati perfluorurati, il carbone solfonato e le resine fenoliche solfonate.⁹⁹ Tra questi quelli industrialmente più rilevanti, per l'equilibrio tra costo e benefici, sono i polimeri aril-solfonati costituiti da copolimeri dello stirene e divinilbenzene solfonati e reticolati. Svariati sono i loro impieghi industriali come catalizzatori fortemente acidi.¹⁰⁰ A titolo di esempio si ricorda la sintesi del bisfenolo A,¹⁰¹ le eterificazioni per la produzione di additivi dei carburati,¹⁰² le reazioni di alchilazione di composti aromatici¹⁰³ e le reazioni di idratazione delle olefine¹⁰⁴.

I copolimeri sPSB solfonati, oggetto di questa dissertazione, possono essere considerati una nuova classe di catalizzatori eterogenei acidi da utilizzare come catalizzatori nella reazione di esterificazione di Fischer di acido oleico e glicerolo. Questa reazione è di interesse nel processo di recupero di lipidi acidi (naturali o sintetici); sfrutta il glicerolo sottoprodotto della produzione del biodiesel (schema III.1.2.[1].) e produce gliceridi da reinserire nel ciclo di produzione dei biocarburanti.

⁹⁹ *Superacid Chemistry*. Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Molnár, A.; Sommer, J.; *John Wiley & Sons, Inc.* **2009**.

¹⁰⁰ *Organic Synthesis by Catalysis with Ion-Exchange Resins*. Gelbard, G.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 8468-8498.

¹⁰¹ *Relations between morphology and catalytic activity of ion exchanger catalysts for synthesis of bisphenol A*. Jerabek, K.; *et al.*; *Appl. Catal. A*, **2002**, *232*, 181-188.

¹⁰² *Ion exchange resin catalyzed addition of alcohols to olefins*. Ancillotti, F.; Mauri, M.M.; Pescarollo, E.; *J. Catal.*, **1977**, *46*, 49-57.

¹⁰³ *Alkylation of phenol with 1-dodecene and diisobutylene in the presence of a cation exchanger as the catalyst*. Patwardhan, A. A.; Sharma, M. M.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1990**, *29*, 29-34.

¹⁰⁴ *Kinetics and equilibria of the hydration of linear butenes over a strong acidion-exchange resin as catalyst*. Petrus, L.; Deroo, R. W.; Stamhuis, E. J.; Joosten, G. E. H.; *Chem. Eng. Sci.*, **1986**, *41*, 217-226.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

III.1.3. Celle a Combustibile e Polimeri Solfonati come Membrane a Scambio Protonico.

Le pile a combustibile (chiamate comunemente celle a combustibile, Fuel Cells FCs) sono dispositivi elettrochimici in grado di generare energia elettrica senza effettuare la combustione termica delle sostanze chimiche (idrogeno, idrocarburi o alcoli) utilizzate per la loro alimentazione.¹⁰⁵ Questi dispositivi dispongono di due elettrodi: un anodo, su cui avviene l'ossidazione del combustibile che genera gli elet-

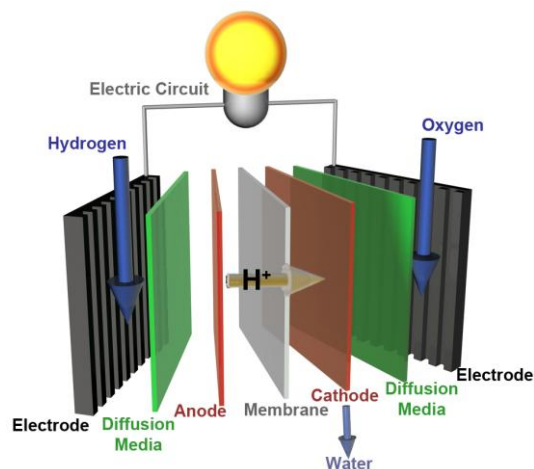


Figura III.1.3.[1]. Rappresentazione di PEMFC ad idrogeno.

troni sfruttati nel circuito elettrico esterno, ed un catodo su cui avviene la riduzione del comburente, generalmente l'ossigeno (figura III.1.3.[1]). Gli elettrodi sono separati da un setto in grado di poter esser attraversato da elettroliti. La tipologia di materiali utilizzati per la realizzazione del setto dipende dal tipo di combustibile (tabella III.1.3.[1]) e dalla specie chimica che deve attraversarlo. Le singole celle sono impilabili in serie (*stack*) al fine di poter generare correnti e voltaggi elevati. Nelle FCs che utilizzano membrane polimeriche a scambio protonico (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, chiamate anche *Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*; PEMFC) si utilizzano membrane costituite da materiali polimerici, in gran parte solfonati, che possono esser attraversati dai protoni generati dall'ossidazione del combustibile all'anodo. Questi attraversando la membrana giungono al catodo, dove reagendo con l'ossigeno e gli elettroni provenienti dal

¹⁰⁵ *Fuel Cell Technology Handbook*. Hoogers, G.; CRC Press LLC, 2003.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

circuito elettrico esterno formano l'acqua. In questa tipologia rientrano le FCs che possono utilizzare come combustibile l'idrogeno, alcoli o idrocarburi. Hanno temperature di esercizio basse e la loro architettura e leggerezza le rende, rispetto ad altri tipi di FCs, maggiormente adatte per l'utilizzo in autotrazione.

Tabella III.1.3.[1]. Principali tipologie di celle a combustibile.¹⁰⁵

Tipologia	Elettrolita	Specie mobile	Temperature d'esercizio (°C)
A membrane a scambio protonico (PEMFCs)	Membrane polimeriche	H ⁺	50÷220
Ad ossidi solidi (SOFCs)	Ceramiche	O ²⁻	500÷1100
A carbonati fusi (MCFCs)	Carbonati fusi	CO ₃ ²⁻	600÷650
Ad acido fosforico (PAFCs)	Acido fosforico fuso	H ⁺	150÷200
Alcaline (AFCs)	Soluzioni acquose alcaline oppure Membrane polimeriche	OH ⁻	<80
Microbiche (MFCs)	Membrane polimeriche	H ⁺	<40

L'importanza e potenzialità delle FCs risiede nel fatto che la loro resa energetica non è limitata dal Teorema di Carnot, come per le macchine termiche e sono quindi, ipoteticamente in grado di convertire completamente l'energia chimica in elettrica.¹⁰⁵ Sfortunatamente la resa effettiva non raggiunge quella teorica a causa di perdite elettriche dovute a sovratensioni causate dalla limitata mobilità ionica all'interno della cella. Altre perdite sono dovute alla reazione diretta tra combustibile e comburente che produce calore piuttosto che energia elettrica. Ulteriori perdite di prestazioni sono dovute allo svolgimento di calore necessario per mantenere la temperatura di esercizio della cella tale da assicurare un'efficace mobilità ionica e una agevole rimozione dell'acqua prodotta dalla reazione. Obiettivo della ricerca scientifica del settore è proprio quello di ridurre questi effetti indesiderati e

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

migliorare l'efficienza degli elettrodi, sia in termini di prestazioni che di resistenza all'avvelenamento, soprattutto quando si usano combustibili impuri più economici. Notevoli sforzi sono stati svolti dai ricercatori per l'ottenimento di nuovi materiali polimerici solfonati al fine di trovare un'alternativa ai costosi polimeri solfonati perfluorurati, largamente adoperati in questi dispositivi. Ad esempio il Nafion[®], costituito da una catena polimerica perfluorurata contenente dei pendagli solfonati, possiede una notevole stabilità termica ma l'elevato costo, il complesso processo di sintesi, l'uso di reagenti tossici, rappresentano ancora dei problemi per un utilizzo su larga scala di questo polimero.¹⁰⁶ I polimeri perfluorurati solfonati presentano inoltre lo svantaggio di essere attivi nella conduzione protonica solo se efficacemente idrati. Questo richiede l'utilizzo di combustibili accuratamente umidificati e limita la temperatura di esercizio a temperature inferiori ai 100°C, a dispetto della elevata stabilità termica di questi polimeri (superiore a 350°C).¹⁰⁷

L'approccio attualmente maggiormente utilizzato per lo sviluppo di nuove PEM punta all'ottenimento di nuovi polimeri solfonati, soprattutto aril-solfonici, di interesse per la loro facile sintesi e post-funzionalizzabilità. Meno studiati sono i copolimeri.¹⁰⁸ L'utilizzo di copolimeri con morfologia controllata potrebbe condurre ad un efficace design per nuove membrane utilizzabili per le PEMFCs.¹⁰⁹

¹⁰⁶ *Proton Conducting Crosslinked Polymer Electrolyte Membranes Based on SBS Block Copolymer.* Roh, D. K.; Koh, J. K.; Chi, W. S.; Shul, Y. G.; & Kim, J. H.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, 121, 3283.

¹⁰⁷ (a) *Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers for high-temperature PEM fuel cells. A chemical quest.* J. A. Asensio, E. M. Sánchez, P. Gómez-Romero, *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, 39, 3210. (b) *Sulfonated hydrocarbon membranes for medium-temperature and low-humidity proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs).* Hoon Parka, C.; Hyun Leeb, C.; Guivera, M. D.; Lee, M. Y.; *Prog. Polym. Sci.*, **2011**, 36, 1443.

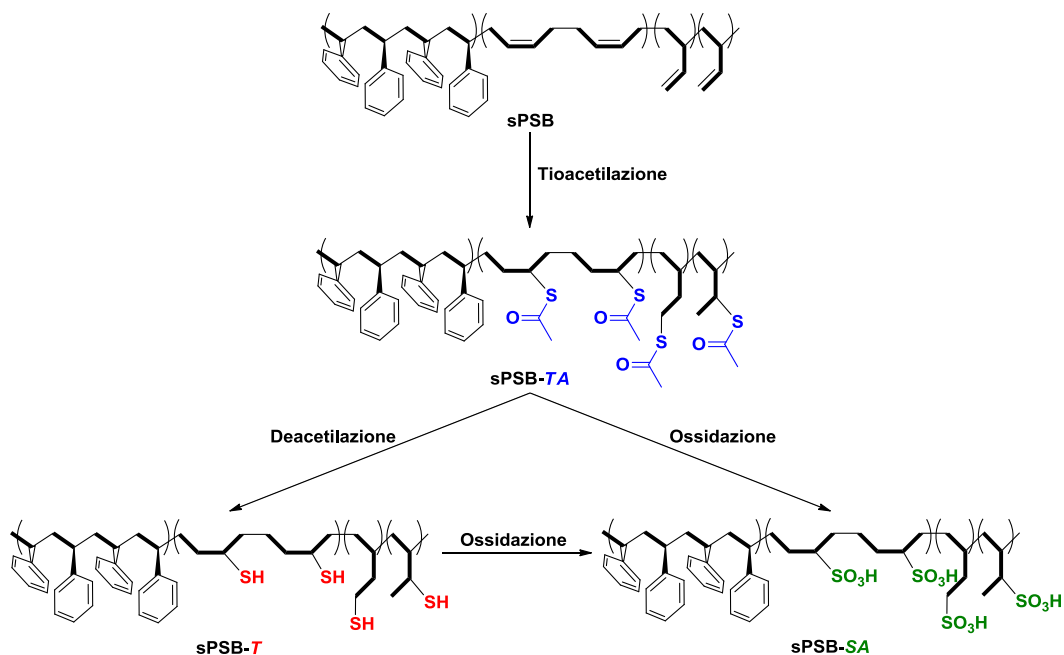
¹⁰⁸ *Block Copolymers for Fuel Cells.* Elabd, Y. A.; Hickner, M. A.; *Macromolecules*, **2011**, 44, 1–11.

¹⁰⁹ *Enhancement of Proton Transport by Nanochannels in Comb-Shaped Copoly(arylene ether sulfone)s.* N.; Li, C.; Wang, S.; Y.; Lee, C.; Park, H.; Lee, Y. M.; Guiver, M. D.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 9158–9161.

III.2. RISULTATI E DISCUSSIONE.

III.2.1. Tioacetilazione, Tiolazione e Solfonazione di Copolimeri sPSB.

I copolimeri sPSB sono stati funzionalizzati con gruppi tioacetato, tiolico o solfonico mediante un processo a pochi stadi, illustrati nello schema III.2.1.[1]. Nel primo stadio la tioacetilazione delle unità butadieniche è stata ottenuta per addizione di acido tioacetico (TAA) ai doppi legami. Il polimero tioacetilato (sPSB-TA) può essere quindi deacetilato, per fornire direttamente i copolimeri tiolati (sPSB-T), oppure ossidato per produrre copolimeri solfonati (sPSB-SA). L'ossidazione di copolimeri tiolati nei corrispondenti solfonati è stata preliminarmente investigata ma, successivamente scartata, in quanto la procedura sintetica aggiunge uno stadio di reazione e presenta alcune difficoltà sperimentali.



Schema III.2.1.[1]. Strategia sintetica sfruttata per la funzionalizzazione di sPSB.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

Inizialmente le reazioni sono state condotte ed ottimizzate utilizzando 1,4-*cis*-PB e copolimeri triblocco polistirene-*b*-polibutadiene-*b*-polistirene (SB₇₉S, 79 mol% in moli di butadiene), (tabella III.2.1.[1]). Entrambi i polimeri prescelti sono solubili in solventi organici e la loro funzionalizzazione è più semplice rispetto ai copolimeri sPSB, dove la cristallinità dei segmenti di sPS rende più difficile la loro solubilità.

L'addizione del TAA a doppi legami può seguire un meccanismo eterolitico¹¹⁰ che porta alla formazione di addotti con regiochimica di tipo Markovnikov, oppure radicalico¹¹¹ con formazioni di prodotti di addizione con regiochimica di tipo anti-Markovnikov. Un precedente studio ha rivelato la possibilità di tioacetilare con modesta efficienza la superficie di film sottili di 1,2-PB;¹¹² non sono noti studi relativi alla la funzionalizzazione di 1,4-*cis*-PB, tanto meno in soluzione. A tal fine è stata esplorata l'addizione del TAA a unità 1,4-*cis*-butadieniliche, sia assenza che in presenza di iniziatore radicalico.

La tioacetilazione del PB condotta in toluene, utilizzando 2 equivalenti di TAA, raggiunge il 96% di conversione in 8 ore (campione 1-TA, tabella III.2.1.[1]). Dal diagramma in figura III.2.1.[1].a si può osservare come sia maggiormente rapida l'addizione del TAA sulle unità 1,2-viniliche, che è completa in 2 ore.

¹¹⁰ (a) *Indium(III)-catalysed highly regioselective addition of thiolacetic acid to non-activated olefins.* Weihera, M.; Dunach, E.; *Tetrahedron Lett.*, **2006**, 47, 287–289. (b) *Montmorillonite K 10-catalyzed regioselective addition of thiols and thiobenzoic acids onto olefins: an efficient synthesis of dithiocarboxylic esters.* Kanagasabapathy, S.; Sudalai, A.; Benicewicz, B. C.; *Tetrahedron Lett.*, **2001**, 42, 3791–3794.

¹¹¹ *The Free Radical Addition of Thiolacetic Acid to Some Cyclic Olefins.* Bordwell, F. G.; Hewett, W. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3493–3496.

¹¹² *Organic Chemistry at Polymer Surfaces To Promote Adhesion to Gold and Copper: Surface-Modified Polybutadiene Having Functional Groups Containing Sulfur.* Mumbauer, P. D.; Carey, D. H.; Ferguson, G. S.; *Chem. Mater.* **1996**, 7, 1303–1314.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

Tabella III.2.1.[1]. Tioacetilazione di PB, SBS ed sPSB.

Campione ^[a]	Substrato ^[b]	Tioacetilazione ^[c]	φ_{TA} ^[d] (mol%)	Analisi Elementare (da NMR da EA)			Compos. ^[b]
				C	H	S	
1-TA	PB	TAA (2)	96	55.35	7.74	24.63	PB ₄ (B _{TA}) ₉₆
		Tol, rt, 8h		58.05	8.22	25.25	
2-TA	SB ₇₀ S	TAA (2)	45	72.49	8.60	12.62	SB ₄₂ (B _{TA}) ₅₆ S
		Tol _{DRY} , rt, 30h		78.20	8.22	5.49	
3-TA	SB ₇₀ S	TAA(1)/BZP(1/120)/UV	93	62.77	7.82	19.62	SB ₅ (B _{TA}) ₇₄ S
		Tol, rt, 1h		63.12	8.28	17.57	
4-TA	SB ₇₀ S	TAA(2)/BZP(1/120)/UV	96	62.77	7.82	19.62	SB ₄ (B _{TA}) ₇₅ S
		Tol, rt, 1h		n.d.	n.d.	n.d.	
5-TA	SB ₇₀ S	TAA(1)/BZP(1/40)/UV	95	62.77	7.82	19.62	SB ₄ (B _{TA}) ₇₅ S
		Tol, rt, 1h		n.d.	n.d.	n.d.	
6-TA	SB ₇₀ S	TAA(1)/BZP(1/120)/UV	81	64.87	7.99	18.11	SB ₁₅ (B _{TA}) ₆₄ S
		Tol _{DRY} , rt, 1h		67.93	7.32	18.43	

[a] La sigla -TA indica campioni tioacetilati. [b] I valori in pedice indicano il contenuto molare percentuale della relativa unità (determinati via NMR). [c] Condizioni di tioacetilazione, dove i valori in parentesi indicano gli equivalenti rispetto al butadiene, mentre UV indica irradiazione ultravioletta con lunghezza d'onda di 365 nm con una potenza di 100W. [d] Grado di tioacetilazione delle unità butadieniche (determinato via NMR).

Nelle stesse condizioni l'aggiunta su SB₇₀B, in atmosfera inerte, raggiunge il 45% di grado funzionalizzazione in 30 ore (campione 2-TA, tabella III.2.1.[1]).

La reazione è accelerata notevolmente dalla presenza di benzofenone (BZP) e attivazione con radiazione UV di lunghezza d'onda di 365 nm. Utilizzando un rapporto molare olefina/BZP di 120/1 e radiazione UV con una potenza di 100 W è stato possibile funzionalizzare le unità 1,2-viniliche in meno di 5 min e l'aggiunta di TAA a PB è quantitativa in 1 ora (campione 3-TA, tabella III.2.1.[1].b e figura III.2.1.[1].a).

Raddoppiando la quantità di TAA (campione 4-TA, tabella III.2.1.[1]) o triplicando BZP (BZP/B=40/1, campione 5-TA, tabella III.2.1.[1]) non si osservano significativi incrementi della velocità della reazione.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

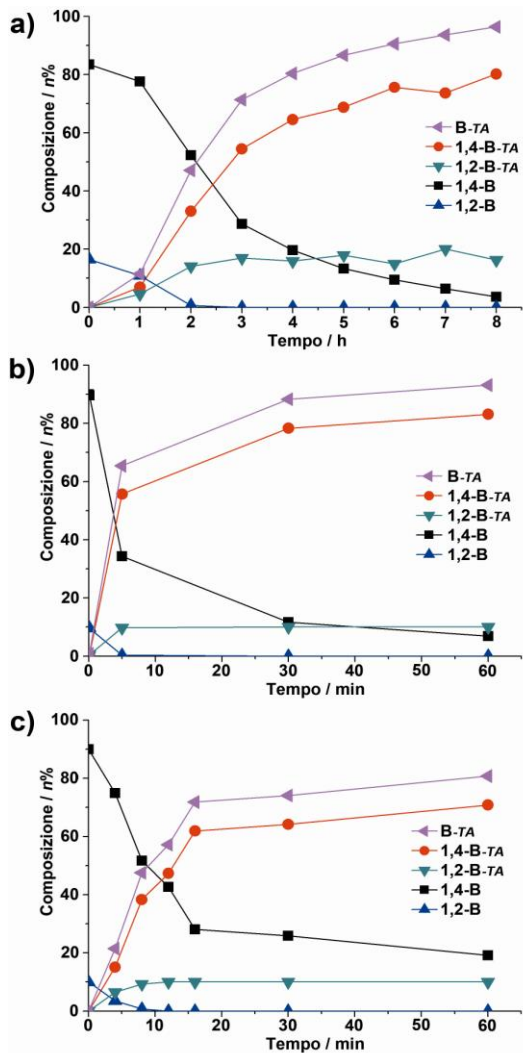


Figura III.2.1.[1]. Plot di composizione polimerica durante l'aggiunta di TAA su: **a)** PB, TAA = 2 eq. vs B (campione 1-TA); **b)** SB₇₉S, TAA = 1 eq., BZP = 1/120 eq. vs B, irradianzione UV = 100 W a 365nm (campione 3-TA); **c)** SB₇₉S, TAA = 1 eq., BZP = 1/120 eq. vs B, irradianzione UV = 100 W a 365nm in atmosfera inerte N₂(campione 6-TA).

In presenza di attivatore radicalico la reazione condotta in atmosfera inerte risulta essere più lenta che all'aria (81% di funzionalizzazione contro il 93% all'aria). Si confrontino i campioni 3-TA e 6-TA e le figure III.2.1.[1] b ed c).

La tioacetilazione dei copolimeri sPSB è stata quindi condotta nelle stesse condizioni sperimentali del campione 3-TA, ma in condizioni di maggiore diluizione, considerata la minore so-

lubilità dei copolimeri sPSB rispetto al copolimero SB₇₉S (6.25g/L_{Tol} invece di 10 g/L_{Tol}). Il tempo di esposizione a radiazione UV è stato fissato a 4 ore.

Diverse strategie sperimentali sono state esplorate per l'ottenimento dei derivati solfonici.

La deacetilazione sequenziale della soluzione toluenica di sPSB-TA condotta con basi (KOH = 2 equiv. rispetto B) o con nucleofili (LiAlH₄ = 4 equiv. rispetto B, oppure NaHBET₃ = 4 equiv. rispetto B) seguita da protonazione con eccesso di

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

acido cloridrico fornisce i derivati tiolati sPSB-T. La loro ossidazione effettuata con bromo ed acqua (rapporti molare $\text{Br}_2/\text{SH} = 3$, acqua in eccesso),¹¹³ oppure mediante ossidazione con Oxone[®] (monoperossosolfato di Potassio: $\text{KHSO}_5 \cdot 1/2 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot 1/2 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$, 2 equiv. rispetto B)¹¹⁴ produce i derivati solfonati sPSB-SA. Questi metodi sintetici aggiungono uno stadio di reazione e presentano lo svantaggio di dover separare i reattivi inorganici dal materiale polimerico. Per questo si è preferito utilizzare una procedura che prevede la diretta ossidazione dei polimeri tioacetilati e che permette il facile recupero del polimero solfonato mediante coagulazione.

L'ossidazione dei sPSB-TA è stata ottenuta con successo mediante l'utilizzo di peracidi, generati *in situ* nella stessa soluzione polimerica proveniente dalla tioacetilazione. I peracidi prescelti sono il peracetico e il performico ottenuti mediante reazione *in situ* del perossido di idrogeno con acido formico o acido acetico; questi peracidi sono in grado di ossidare velocemente e quantitativamente la funzionalità tioacetato.¹¹⁵ I risultati ottenuti con entrambi gli acidi sono certamente interessanti, ma l'impiego di acido formico è da preferirsi in quanto, essendo più volatile, è più facilmente separabile dai polimeri al termine della reazione. L'acido carbossilico è stato aggiunto alla soluzione polimerica a 70°C per prevenire la precipitazione del polimero. Il perossido d'idrogeno è stato aggiunto molto lentamente in quanto la reazione di ossidazione è esotermica ed autocatalitica: la formazione di gruppi solfonici catalizza la sintesi del peracido e questa reazione potrebbe risultare particolarmente violenta nel caso di polimeri con elevato contenu-

¹¹³ *The chemistry of sulphonic acids, esters and their derivatives*. Patai, S.; Rappoport, Z.; John Wiley & Sons, Ltd, **1991**.

¹¹⁴ *Sulfide oxidation and oxidative hydrolysis of thioesters by peroxymonosulfate ion*. Bunton, C. A.; Foroudian, H. J.; Kumar, A.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1995**, 2, 33–39.

¹¹⁵ *Preparation of Sulfonic Acids from Unsaturated Compounds*. Showell, J. S.; Russell, J. R.; Swern, D.; *J. Org. Chem.*, **1962**, 27, 2853–2858.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

to di gruppi tioacetato (tabella III.2.1.[2]). La completa ossidazione del gruppo tioestereo a solfonico è stata ottenuta utilizzando 25 equiv. di acido e 5 equiv. di perossido d'idrogeno rispetto al butadiene (si veda la parte sperimentale). I polimeri solfonati sPSB-SA hanno proprietà anfifiliche a causa la presenza dei segmenti idrofobi di sPS e segmenti idrofilici di PB solfonato.



Figura III.2.1.[2]. Prove di precipitazione di sPSB-SA, da destra verso sinistra: in acqua, metanolo, acetonitrile ed esano.

I polimeri sPSB-SA con alta concentrazione di gruppi solfonici sono stati recuperati dalla miscela di reazione distillando via la maggior parte di toluene in vuoto a 35°C. E' stato quindi aggiunto acetonitrile e si è proceduto ad una distillazione del solvente fino alla formazione di un gel polimerico. Il gel è infine coagulato per aggiunta di un eccesso di acetonitrile. La miscela di reazione non può essere coagulata direttamente nei comuni solventi in quanto la presenza di grossi volumi di toluene produce in acqua, metanolo, acetonitrile o esano (figura III.2.1.[1]) sospensioni persistenti di polimero che non possono essere agevolmente filtrate. Copolimeri solfonati sPSB-SA con elevato contenuto in stirene possono essere invece precipitati direttamente in acetonitrile e filtrati agevolmente.

Tabella III.2.1.[2]. Solfonazione di copolimeri SBS ed sPSB.

Campione ^[a]		Derivato Tioacetilato ^[b]				Ossidazione		Derivato Solfonato					
Campione putativo ^[a]	Substrato S-B ^[c]	Analisi Elementare (da NMR da EA)			Composiz. ^[c]	Cond. Speriment. ^[d]	φ_{SA} ^[e] (mol%)	Analisi Elementare (da NMR da EA)			IEC ^[f] (eq/kg) (da NMR da Titol.)	Composiz. ^[c]	
		C	H	S				C	H	S			
7-SA	7-TA	SB ₇₉ S	<u>62.19</u> n.d.	<u>7.77</u> n.d.	<u>20.04</u> n.d.	SB ₂ (B _S) ₇₇	<u>HAc(25)/H₂O₂(5)</u> 70°C, 1h	>99	<u>45.49</u> n.d.	<u>6.28</u> n.d.	<u>19.32</u> n.d.	<u>6.0</u> n.d.	SB ₂ (B _S) ₇₇ S
8-SA	8-TA	SB ₇₉ S	<u>61.82</u> n.d.	<u>7.74</u> n.d.	<u>20.31</u> n.d.	S(B _{TA}) ₇₉	<u>HAc(25)/H₂O₂(5)</u> 70°C, 1h	>99	<u>45.12</u> n.d.	<u>6.24</u> n.d.	<u>19.48</u> n.d.	<u>6.1</u> 7,2	S(B _{SA}) ₇₉ S
9-SA	9-TA	sPSB ₅₅	<u>69.95</u> 71.98	<u>7.74</u> 7.50	<u>14.88</u> 5.58	sPS(B _{TA}) ₅₅	<u>HCOOH(25)/H₂O₂(5)</u> 70°C, 1h	>99	<u>57.21</u> 41.38	<u>6.62</u> 6.74	<u>14.48</u> 12.24	<u>4.5</u> n.d.	sPS(B _{SA}) ₅₅
10-SA	10-TA	sPSB ₅₅	<u>69.95</u> n.d.	<u>7.74</u> n.d.	<u>14.88</u> n.d.	sPS(B _{TA}) ₅₅	<u>HCOOH(25)/H₂O₂(5)</u> 70°C, 1h	>99	<u>57.21</u> n.d.	<u>6.62</u> n.d.	<u>14.48</u> n.d.	<u>4.5</u> n.d.	sPS(B _{SA}) ₅₅
11-SA	11-TA	sPSB ₄₄	<u>73.97</u> 72.12	<u>7.74</u> 7.68	<u>12.20</u> 7.45	sPS(B _{TA}) ₄₄	<u>HAc(25)/H₂O₂(5)</u> 70°C, 1h	>99	<u>63.39</u> 57.78	<u>6.82</u> 7.91	<u>11.93</u> 8.62	<u>3.7</u> 5,4	sPS(B _{SA}) ₄₄
12-SA	12-TA	sPSB ₄₄	<u>74.73</u> 79.35	<u>7.81</u> 8.53	<u>11.65</u> 9.24	sPSB ₄ (B _{TA}) ₄₁	<u>HCOOH(25)/H₂O₂(5)</u> 70°C, 1h	>99	<u>64.60</u> 65.54	<u>6.93</u> 7.76	<u>11.40</u> 9.75	<u>3.6</u> 4,2	sPSB ₄ (B _{SA}) ₄₁
13-SA	13-TA	sPSB ₄₄	<u>75.11</u> 82.45	<u>7.81</u> 8.32	<u>11.39</u> 5.70	sPSB ₄ (B _{TA}) ₄₀	<u>HCOOH(25)/H₂O₂(5)</u> 70°C, 1h	>99	<u>65.20</u> 51.14	<u>6.94</u> 7.34	<u>11.16</u> 10.73	<u>3.5</u> 5,2	sPSB ₄ (B _{SA}) ₄₀
14-SA	14-TA	sPSB ₁₂	<u>86.88</u> 92.14	<u>7.74</u> 8.36	<u>3.59</u> 1.33	sPS(B _{TA}) ₁₂	<u>HCOOH(25)/H₂O₂(5)</u> 70°C, 1h	>99	<u>83.64</u> 74.52	<u>7.47</u> 7.63	<u>3.56</u> 5.39	<u>1.1</u> 1,9	sPS(B _{SA}) ₁₂

[a] La sigla -SA indica campioni solfonati, mentre la sigla -TA indica campioni tioacetilati. [b] Copolimero tioacetilato putativo; condizioni di tioacetilazione: soluzione toluenica di SBS (= 10 g/L) oppure di sPSB (= 6.25 g/L); $n_{TAA}/n_B = 1$, $n_{TAA}/n_{BZP} = 120$, UV(365 nm, 100 W) per 4 ore. [c] I valori in pedice indicano il contenuto molare percentuale della relativa unità (determinati via NMR). [d] Condizioni di ossidazione, dove i valori in parentesi indicano gli equivalenti rispetto al butadiene. [e] Grado di funzionalizzazione delle unità butadieniche solfonate (determinato via NMR). [f] Capacità di scambio ionico determinata via NMR e titolazione.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

III.2.2. Caratterizzazione FT-IR di Copolimeri sPSB Tioacetilati e Solfonati.

Lo spettro FT-IR di un copolimero sPSB₄₄ (figura III.2.2[1].a), utilizzato per la funzionalizzazione ad sPSB-TA e ad sPSB-SA (rispettivamente i campioni 12-TA e 12-SA, tabella III.2.1.[2]) presenta le seguenti caratteristiche bande del PB: un segnale dovuto allo *stretching* del doppio legame C=C del butadiene a 1644 cm⁻¹, la deformazione *twisting* fuori piano a 969 cm⁻¹ dei legami C-H del gruppo H-C=C-H relativo all'*1,4-trans*-PB, la deformazione *wagging* dei legami

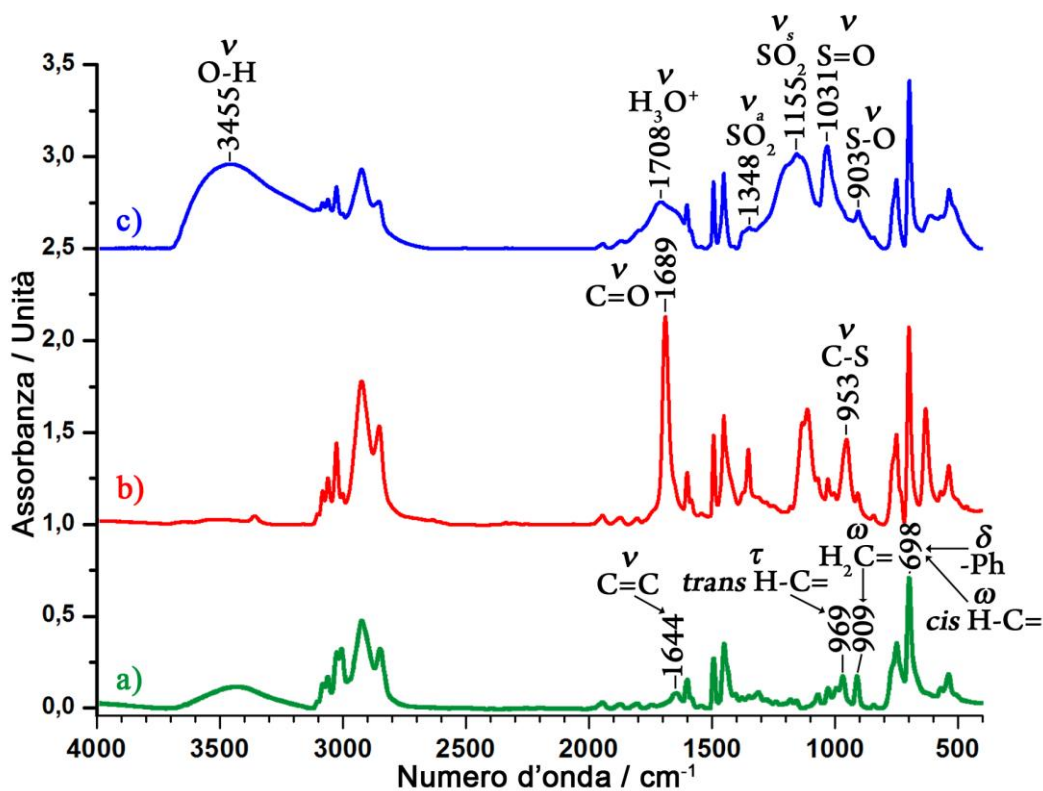


Figura III.2.2[1]. Spettri FT-IR con assegnazioni delle bande di: a) copolimero nativo sPSB₄₄; b) copolimero tioacetilato sPSB₄(B_{TA})₄₁, campione 12-TA; c) copolimero solfonato sPSB₄(B_{SA})₄₁, campione 12-SA.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

C–H dovuta alla vibrazione del gruppo $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ del 1,2–PB a 909 cm^{-1} , e la banda predominante relativa al *wagging* fuori piano dei legami C–H del gruppo $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ dell'1,4-*cis*–PB a 698 cm^{-1} sovrapposta *al bending* fuori piano dell'anello aromatico dello stirene.

In seguito alla tioacetilazione questi segnali sono sostituiti, nel copolimero tioacetilato **12–TA** ($\text{sPSB}_4(\text{B}_{\text{TA}})_{41}$), da un'intensa banda a 1689 cm^{-1} attribuita allo *stretching* del $\text{C}=\text{O}$,¹¹⁶ ed un'altra banda a 953 cm^{-1} attribuita allo *stretching* del legame C–S (figura III.2.2[1].b).¹¹⁷ Il derivato solfonato **13–SA** ($\text{sPSB}_4(\text{B}_{\text{SA}})_{41}$) presenta due bande molto larghe dovute alla presenza di acqua adsorbita da questi campioni: una a 3455 cm^{-1} assegnabile alla vibrazione O–H ed un'altra a 1708 cm^{-1} attribuita alla vibrazione dello ione idronio H_3O^+ (figura III.2.2[1].c). Il gruppo SO_2 presenta due vibrazioni di *stretching*: una antisimmetrica a 1348 cm^{-1} ed una simmetrica a 1155 cm^{-1} . Lo *stretching* del gruppo $\text{S}=\text{O}$ è stato osservato a 1031 cm^{-1} , mentre quello dell'S–O è stato individuato a 903 cm^{-1} . L'assenza della banda dovuta al tioestere conferma che la reazione di ossidazione dei polimeri tioacetilati a solfonati è quantitativa.

¹¹⁶ Lo spostamento a frequenze più basse del carbonile dei gruppi tioestere rispetto agli esteri è dovuto al maggiore effetto elettron-donatore dello zolfo rispetto all'ossigeno.

¹¹⁷ (a) *Interpreting Infrared, Raman, and Nuclear Magnetic Resonance Spectra*. R. A. Nyquist, Elsevier, **2001**. (b) *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, John Wiley & Sons, **2008**. (c) *Precision sulfonic Acid ester copolymers*. Opper, K. L.; Wagener, K. B.; *Macromol. Rapid Commun.*; **2009**, 30, 915.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

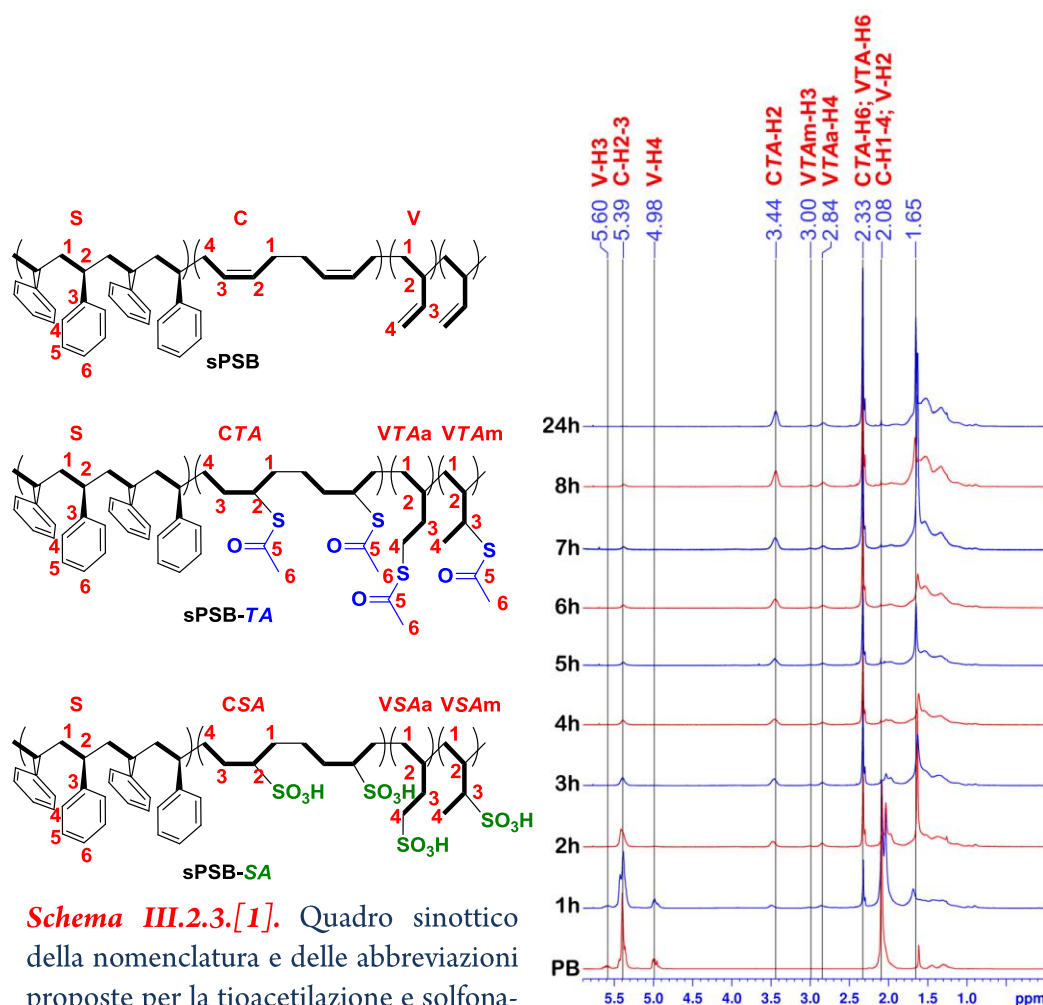
III.2.3. Caratterizzazione NMR di PB e Copolimeri sPSB Tioacetilati, Tiolati e Solfonati.

I materiali polimerici funzionalizzati sono stati caratterizzati mediante risonanza magnetica nucleare. Nello schema III.2.3.[1] sono rappresentate le catene polimeriche con la relativa nomenclatura proposta. Le unità monomeriche sono indicate con la loro iniziale, S per lo stirene, C per l'1,4-*cis*-PB, V per 1,2-PB; le unità tioacetilate e solfonate sono indicate rispettivamente con *TA* ed *SA*; mentre la regiochimica di addizione del gruppo funzionale è indicata rispettivamente con *a* oppure *m* a seconda della modalità di addizione anti-Markovnikov o Markovnikov.

La preliminare attribuzione dei segnali $^1\text{H-NMR}$ del PB-*TA* (campione **1-*TA***, tabella III.2.1.[1]) è stata svolta monitorando l'addizione del TAA (figura III.2.3.[1]). Dopo 1 ora di reazione i segnali relativi ai protoni olefinici, compresi nella regione spettrale 5.7–4.8 ppm, e quelli relativi ai protoni allilici, nella regione 2.3–1.8 ppm, decrescono di intensità mentre si osserva parallelamente la formazione di quattro nuovi segnali a 3.4, 3.0, 2.8 e 2.3 ppm. Il picco a 2.3 ppm è stato attribuito ai metili dei gruppi tioacetile (**CTA-H6**, **VTAa-H6** e **VTAm-H6**), mentre gli altri tre segnali sono riconducibili ai protoni geminali ai gruppi tioacetato. Gli spettri delle successive ore di reazione mostrano l'intensificarsi del segnale a 3.44 ppm, mentre quelli a 3.00 e 2.84 ppm restano invariati dopo la seconda ora. Sapendo che la reazione di addizione procede più velocemente sulle unità viniliche, il segnale a 3.44 ppm è stato attribuito al metino **CTA-H2** risultante dall'addizione del TAA alle unità 1,4-PB, mentre i picchi a 3.00 e 2.84 ppm, meno intensi, sono da attribuire ai protoni derivanti dall'addizione del TAA sulle unità 1,2-PB.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

I valori degli integrali dei segnali a 3.0 e 2.8 ppm hanno suggerito che il segnale a 3.0 ppm debba corrispondere quantitativamente a un protone, cioè un metino, ed il segnale a 2.8 ppm ad un metilene: di conseguenza il segnale a 3.0 ppm viene attribuito al protone **VTAm-H3** risultante dall'addizione Markovnikov del TAA ed il segnale a 2.8 ppm ai protoni metinici **VTAm-H4** risultanti dall'addizione



Schema III.2.3.[1]. Quadro sinottico della nomenclatura e delle abbreviazioni proposte per la tioacetilazione e solfonazione di copolimeri sPSB: S = stirene; C = *cis*; V = 1,2-vinile; TA = tioacetilato; a = anti-Markovnikov; m = Markovnikov; SA = solfonato.

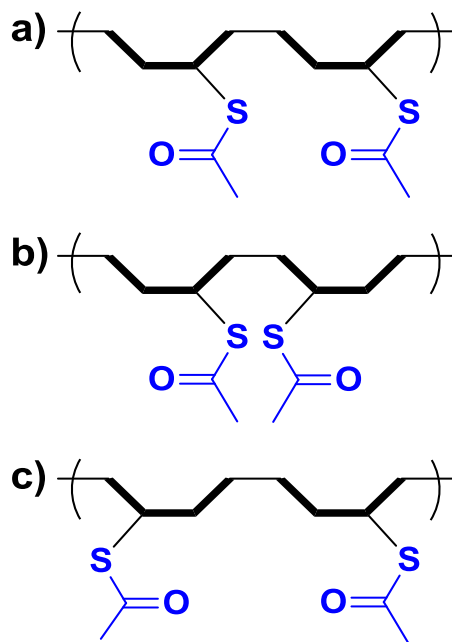
Figura III.2.3.[1]. Monitoraggio $^1\text{H-NMR}$ dell'addizione di TAA a PB, condizioni di reazione del campione 1-TA in tabella III.2.1.[1].

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

anti-Markovnikov alle unità butadieniche 1,2-viniliche (figure III.2.3.[2] e III.2.3.[4]).

La diretta interpretazione degli spettri ^{13}C -NMR risulta complessa e di difficile soluzione, per questo sono state impiegate tecniche di correlazione eteronucleare ^1H - ^{13}C HSQC (*Heteronuclear Single-Quantum Correlation Spectroscopy*) per le definitive attribuzioni. Le figure III.2.3.[2] e

III.2.3.[3] mostrano gli spettri HSQC di PB-TA (campione 1-TA, tabella III.2.1.[1]) e sPSB-TA (campione 12-TA, tabella III.2.1.[2]) con le principali assegnazioni, riportate anche in tabella III.2.3[1]. Purtroppo non è stato possibile identificare i segnali ^{13}C -NMR risultanti dalle formazioni di sequenze stereochimiche testa-coda, testa-testa o coda-coda dei prodotti tioacetilati (schema III.2.3.[2]). Infatti sia i protoni metinici che quelli in α al gruppo tioacetile delle unità 1,4-PB-TA producono bande di segnali non risolte a testimonianza di piccole differenze di *chemical shifts* tra le varie possibili configurazioni.



Schema III.2.3.[2]. Sequenze stereochimiche dei derivati tioacetilati: **a)** testa-coda, **b)** testa-testa, **c)** coda-coda.

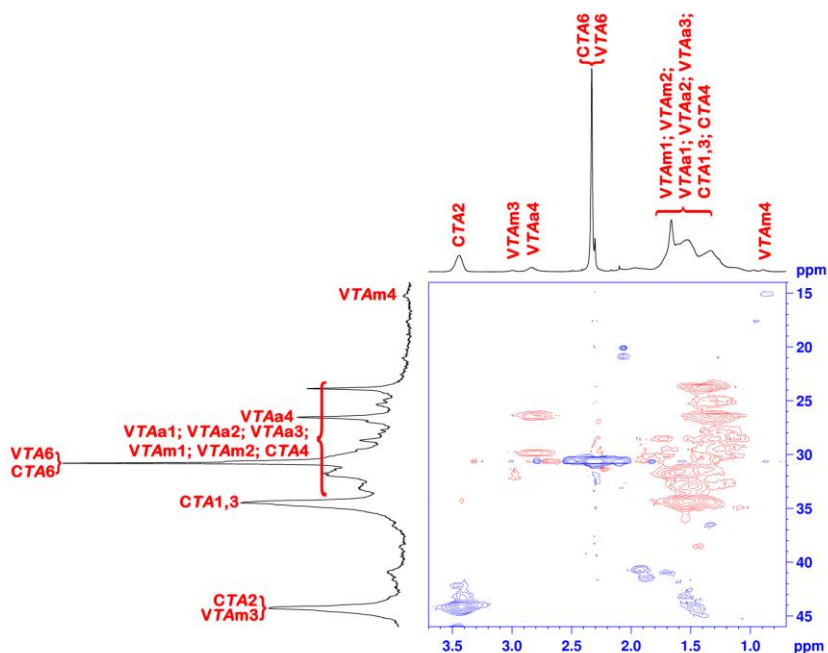
Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

Figura III.2.3.[2]. Spettro ^1H - ^{13}C HSQC con assegnazioni di PB-TA campione 1-TA in tabella III.2.1.[1], CH e CH_3 sono fasati in blu ed i CH_2 in rosso.

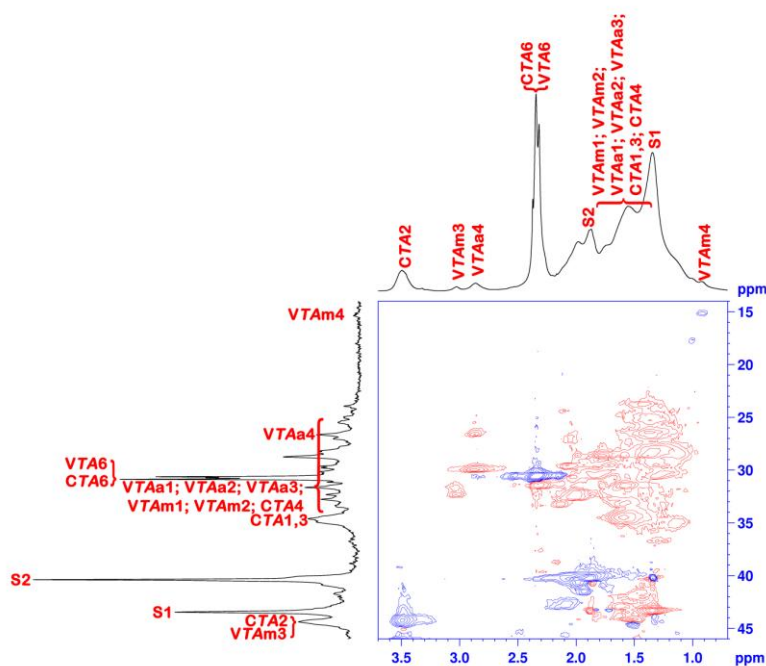


Figura III.2.3.[3]. Spettro ^1H - ^{13}C HSQC con assegnazioni di sPSB-TA, campione 12-TA in tabella III.2.1.[2], CH e CH_3 sono fasati in blu ed i CH_2 in rosso.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

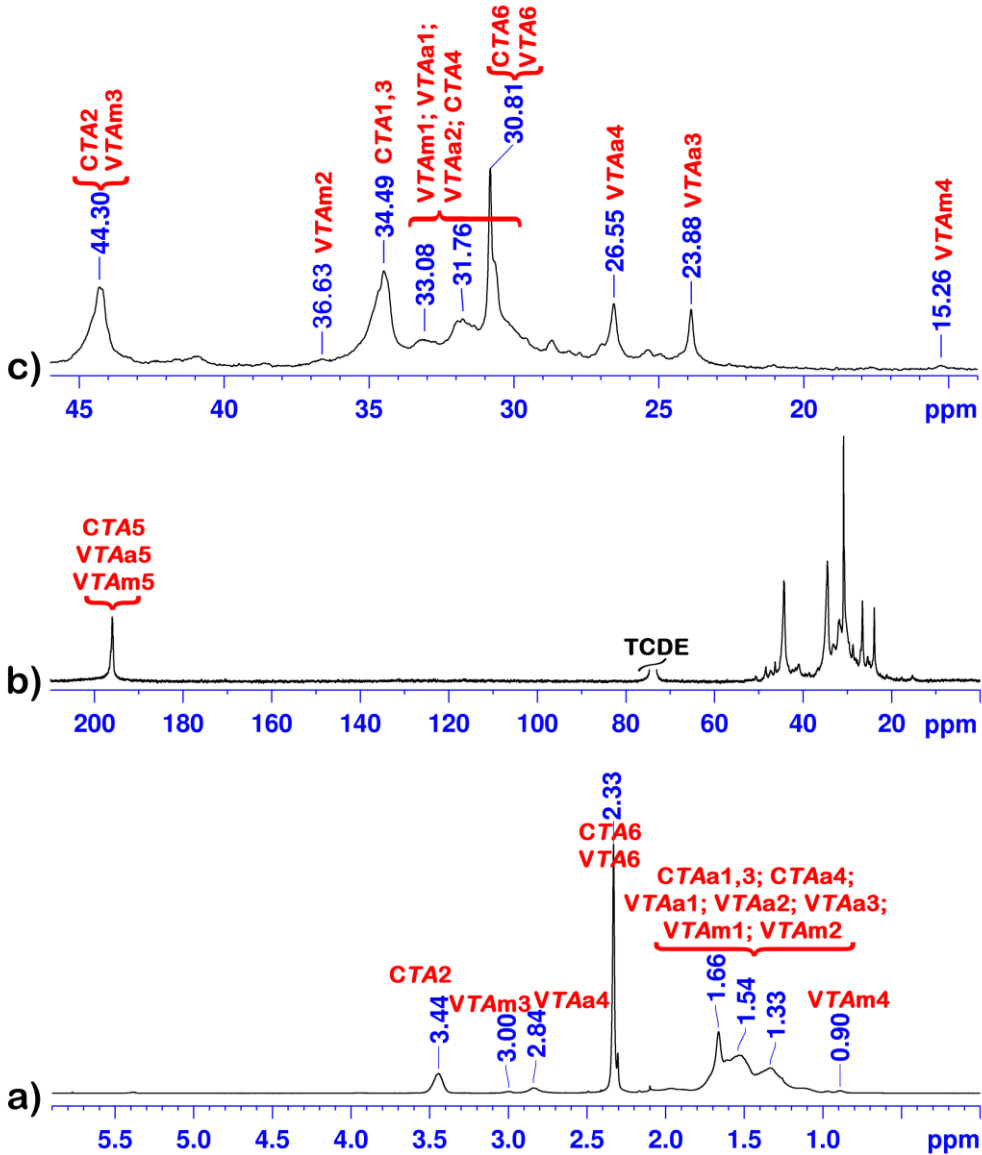


Figura III.2.3.[4]. Spettri di PB tioacetilato in TCDE (campione 1-TA, tabella III.2.1.[1]): **a)** $^1\text{H-NMR}$; **b)** $^{13}\text{C-NMR}$; **c)** ingrandimento della regione 46-14 ppm dello spettro $^{13}\text{C-NMR}$.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

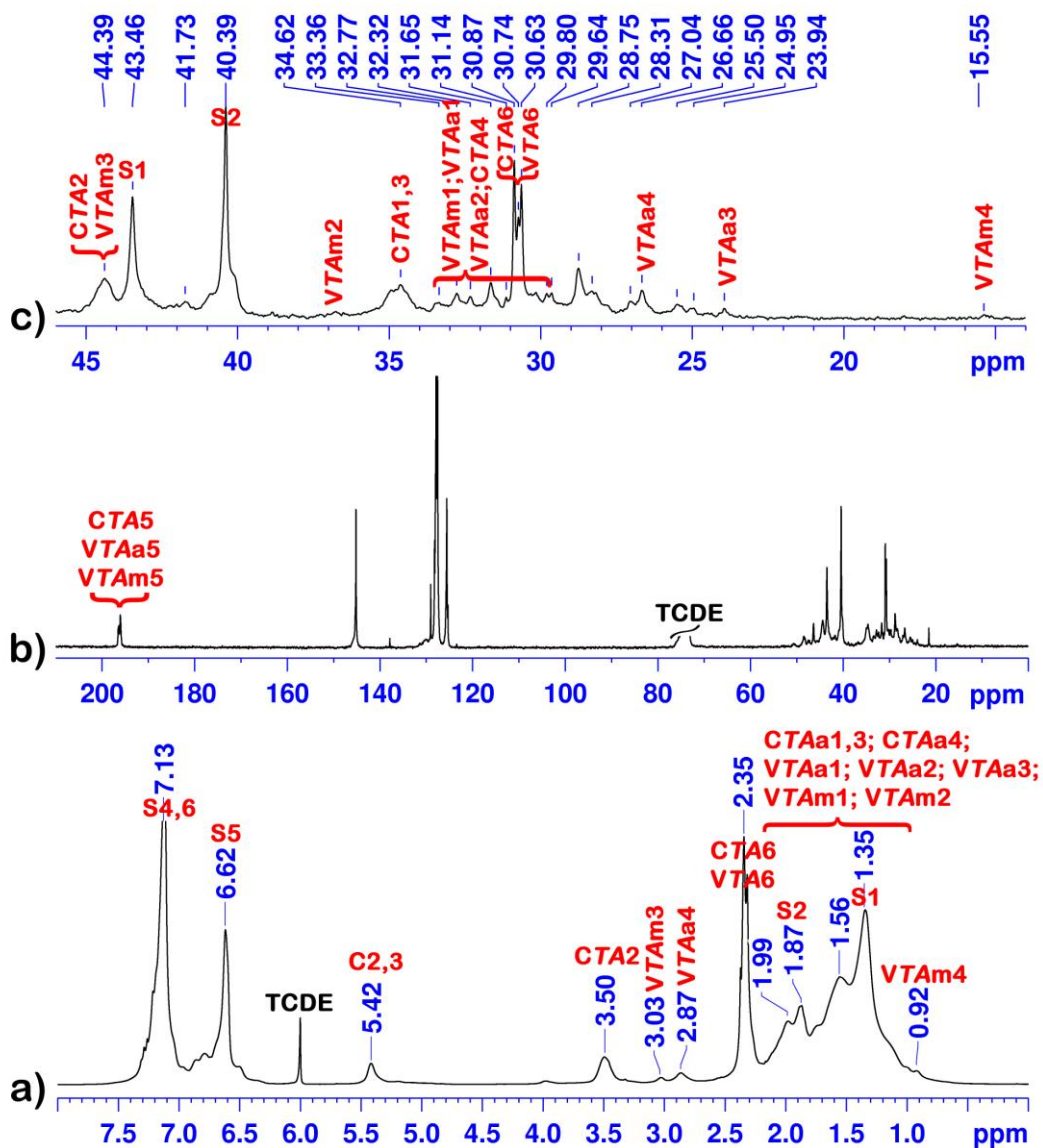


Figura III.2.3.[5]. Spettri di $\text{sPSB}_4(\text{B}_{\text{TA}})_{41}$ in TCDE (campione 12-TA, tabella III.2.1.[2]): **a)** $^1\text{H-NMR}$; **b)** $^{13}\text{C-NMR}$; **c)** ingrandimento della regione 46-14 ppm dello spettro $^{13}\text{C-NMR}$.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

Tabella III.2.3.[1]. Assegnazioni NMR di PB-TA ed sPSB-TA.

Assegnazione ^[a]	PB-TA		sPSB-TA	
	¹ H (ppm)	¹³ C (ppm)	¹ H (ppm)	¹³ C (ppm)
CTA-1,3	1.54	34.49	1.56	34.62
CTA-2	3.44	44.30	3.50	44.39
CTA-4	1÷2	23÷40	1÷2.	23÷40
CTA-5	–	195.95	–	196.05
CTA-6	2.33	30.81	2.34	30.90
VTaA-1	1÷2	23÷40	1÷2	23÷40
VTaA-2	1÷2	23÷40	1÷2.	23÷40
VTaA-3	1÷2	23÷40	1÷2	23÷40
VTaA-4	2.84	26.55	2.87	26.66
VTaA-5	–	196.28	–	196.38
VTaA-6	2.33	30.81	2.31	30.65
VTAm-1	1÷2	23÷40	1÷2.	23÷40
VTAm-2	1÷2	23÷40	1÷2	23÷40
VTAm-3	3.00	44.30	3.03	44.39
VTAm-4	0.90	15.26	0.92	15.55
VTAm-5	–	196.60	–	196.50
VTAm-6	2.33	30.81	2.37	30.77

[a] Nomenclatura proposta in schema III.2.3.[1].

Le figure III.2.3.[2], III.2.3.[3], III.2.3.[4] e III.2.3.[5], e la tabella III.2.3[1] mostrano le correlazioni ottenute negli spettri ¹H-¹³C HSQC del PB-TA e di sPSB-TA. Richiamando le principali correlazioni per PB-TA (per sPSB-TA val-

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

gono le stesse correlazioni con leggere differenze di frazioni di ppm) si può osservare che:

- il metino CTA-H2 a 3.44 ppm è correlato al picco a 44.30 ppm, assegnato così a CTA-C2;
- il metilene VTAA-H4 a 2.84 ppm è correlato al picco a 26.55 assegnato così a VTAA-C4;
- i metili CTA-H6, VTAA-H6 e VTAA-H6 a 2.33 ppm sono correlati al picco a 30.81 ppm, assegnato così a CTA-C6, VTAA-C6 e VTAA-C6;
- il segnale dei metileni CTA-H1,3 (in α ai gruppi tioacetile addizionati alle unità 1,4-PB) è stato attribuito in base alla sua attesa intensità nel segnale a 39.49 ppm dello spettro ^{13}C -NMR, correlante nella regione alifatica dello spettro ^1H -NMR a 1.54 ppm.
- il metile VTAm-H4, attribuito in base all'attesa intensità nel segnale a 0.90 ppm dello spettro ^1H -NMR, è correlante col segnale a 15.26 ppm dello spettro ^{13}C -NMR.
- i segnali dei protoni alifatici, poco risolti, sono stati trovati nella regione compresa tra 1÷2 ppm nello spettro ^1H NMR e tra 23÷40 ppm nello spettro ^{13}C -NMR.

Per quanto riguarda i derivati solfonati, la natura anfifilica di questi polimeri rende difficile l'ottenimento di soluzioni da analizzare mediante spettroscopia NMR. Tuttavia, sulla base di quanto riportato in letteratura, i segnali ^1H -NMR dei protoni metinici o metilenici del gruppo solfonico di polimeri alchil-solfonati, sono stati identificati nella regione compresa nell'intervallo 2.3–1.6 ppm insieme a numerosi altri segnali non risolti.¹¹⁸ In figura III.2.3.[6] sono mostrati gli spettri

¹¹⁸ (a) *Novel Sulfonated Block Copolymer Containing Pendant Alkylsulfonic Acids: Synthesis, Unique Morphologies, and Applications in Proton Exchange Membrane*. Lee, H. C.; Lim, H.; Su, W. F, Chao, C. Y.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2011**, 49, 2325. (b) *Synthesis and properties of*

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

$^1\text{H-NMR}$ del copolimero $\text{sPS}(\text{B}_{\text{SA}})_{44}$, (campione **11-SA**) dove è possibile osservare l'assenza di segnali attribuibili a gruppi tioacetilici e la presenza dei gruppi solfonici acidi, evidenziata da un largo picco a 9.8 ppm, attribuito ai protoni acidi $-\text{SO}_3\text{H}$ (figura III.2.3.[6].a) Il *chemical shift* di questo segnale varia significativamente con la temperatura (figura III.2.3.[6].b, spettro acquisito a 90°C) e scompare per trattamento con acqua deuterata (figura III.2.3.[6].c).

Il valore relativo dell'integrale dei segnali NMR ha permesso di determinare il grado di funzionalizzazione dei polimeri. Il valore trovato è in buon accordo con misure di analisi elementare e di titolazione acido-base (tabelle III.2.1.[1] e III.2.1.[2]). Le misure risultanti da quest'ultima metodologia analitica sono affette da errore, in qualche caso significativo, dovuto al contenuto di acqua ritenuto da questi polimeri. Pertanto, nel prosieguo del presente lavoro, si è scelto di privilegiare le composizioni derivanti da misure NMR, che risultano più affidabili in quanto affette da minori errori sperimentali.

La deacetilazione di copolimeri $\text{S}(\text{B-TA})\text{S}$ ed sPSB-TA fornisce copolimeri tiolati sPSB-T . Lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del copolimero $\text{S}(\text{B-T})\text{S}$ presenta segnali a 2.66 e 2.43 ppm (TCDE, 90°C , figura III.2.3.[7].a) che sono stati attribuiti rispettivamente ai protoni metinici secondari e metilenici primari a cui è legato in gruppo tiolico. Il segnale del protone tiolico è stato trovato a 1.26 ppm. In maniera analoga sono stati individuati i segnali dei protoni metinici e metilenici legati al gruppo tiolico in un copolimero sPSB tiolato ($\text{sPSB}_{17}(\text{B-T})_{27}$, figura III.2.3.[7].b) trovati a 2.80 e 2.55 ppm (TCDE, 25°C), mentre il segnale del protone tiolico è stato trovato a 1.35 ppm; individuato anche tramite dibattimento con acqua deuterata.

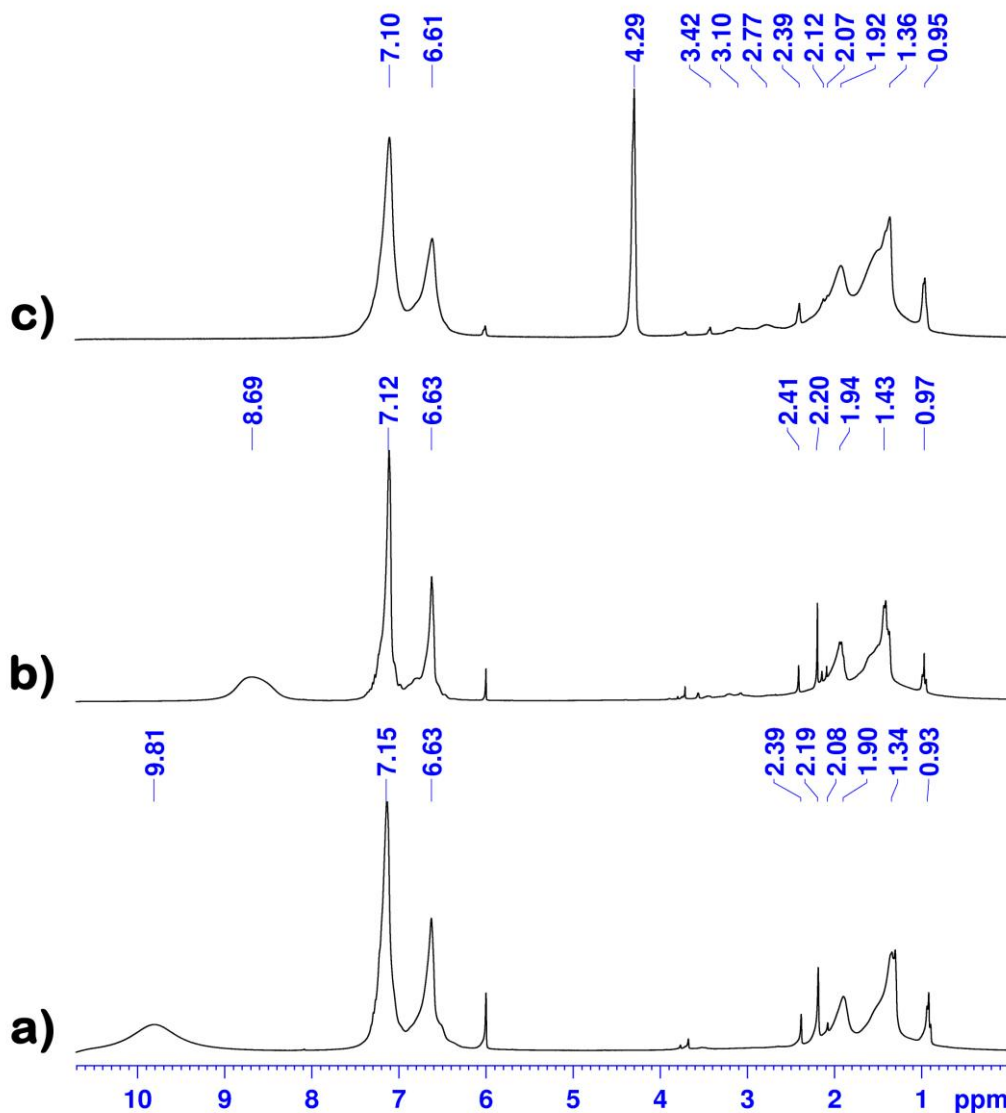
Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

Figura III.2.3.[6]. Spettri $^1\text{H-NMR}$ di $\text{sPS}(\text{B}_{\text{SA}})_{44}$, campione 11-SA, in TCDE: **a)** 25°C; **b)** 90°C; **c)** dopo dibattimento con D_2O , 90°C.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

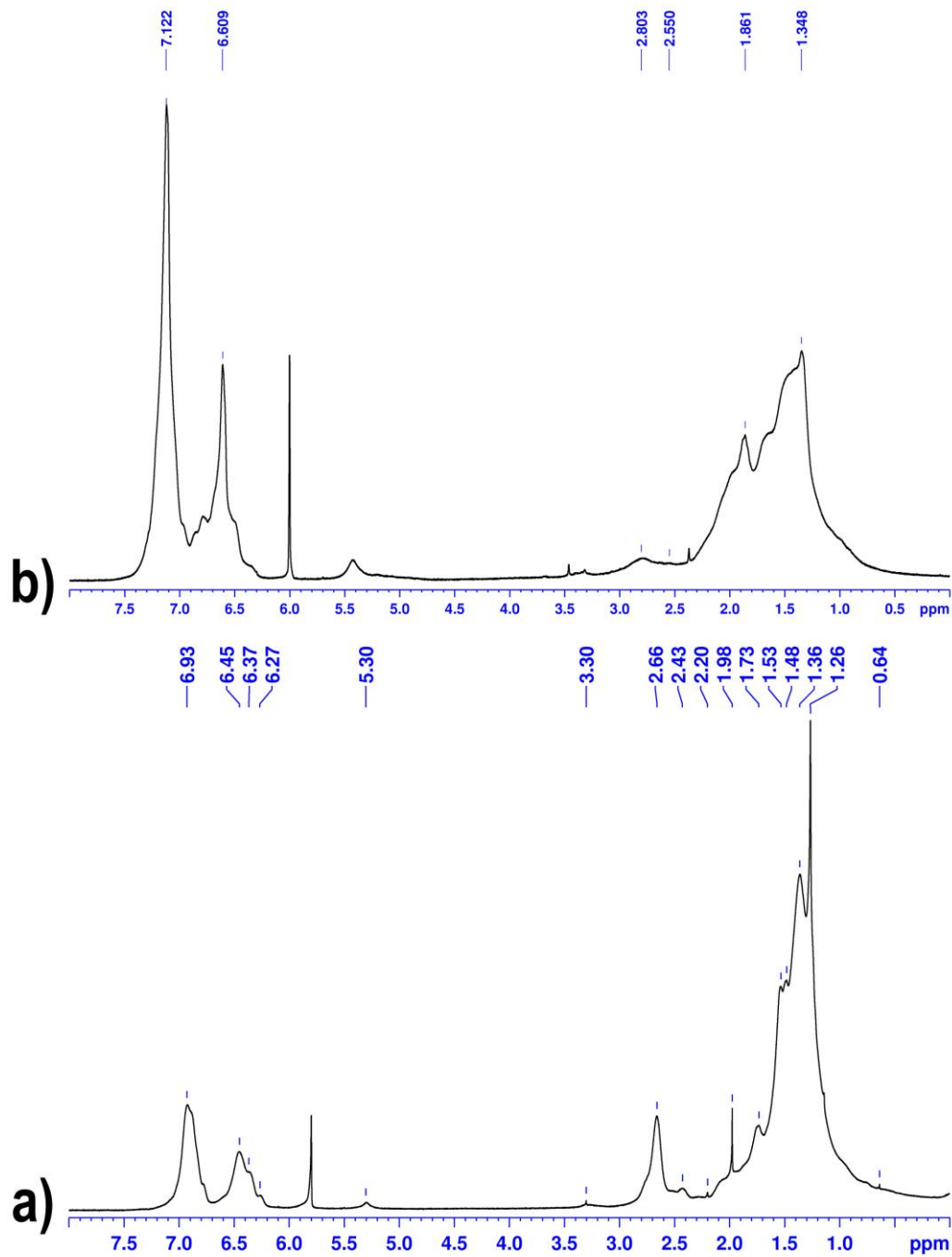


Figura III.2.3.[7]. Spettri 1H -NMR in TCDE di **a)** $S(B-T)_{79}S$ a $90^{\circ}C$; **b)** copolimero $sPSB_{17}(B-T)_{27}$ a rt.

III.2.4. Analisi Termica e di Diffrazione dei Raggi x di Copolimeri sPSB Tioacetilati e Solfonati.

Il comportamento termico dei polimeri sPSB-TA e sPSB-SA è stato studiato mediante tecniche di calorimetria a scansione differenziale (DSC), analisi termogravimetrica (TGA) e di questa accoppiata alla spettroscopia infrarossa (TGA-IR). La combinazione di queste tecniche permette di ottenere un quadro completo della risposta dei materiali alle variazioni di temperatura, fattore essenziale per identificare le condizioni di utilizzo di questi in specifiche applicazioni.

Nel profilo DSC riportato in figura III.2.4.[1] per il campione 1-TA si osserva l'assenza della T_g del PB a circa -95°C , come atteso dalla reazione di addizione di TA ai doppi legami presenti in questi segmenti polimerici, e una nuova T_g a circa -1°C caratteristica del polimero tioacetilato.

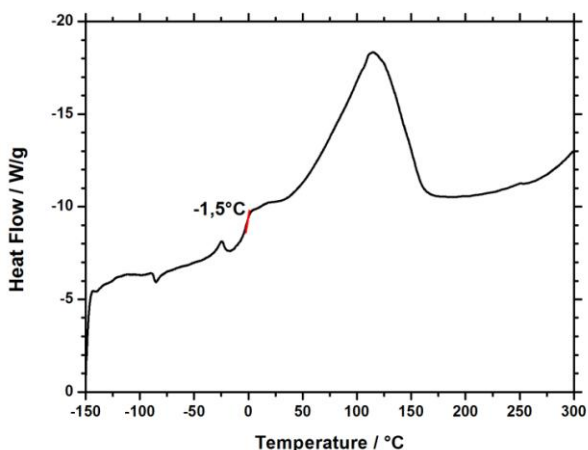


Figura III.2.4.[1]. Termogramma DSC di PB-TA, campione 1-TA, tabella III.2.1.[1].

È interessante notare che nei termogrammi DSC mostrati in figura III.2.4.[2] per il campione sPSB₄₄ e i suoi derivati 11-TA e 11-SA, è presente un segnale endotermico a 240°C attribuibile alla fusione di domini cristallini di sPS. I valori di entalpia di fusione riportati per ogni picco della figura, sono riferiti a tutta la massa del campione. Occorre sottolineare che campioni di sPS solfonati sul gruppo aromatico in maniera *random* amorfizzano rapidamente quando

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

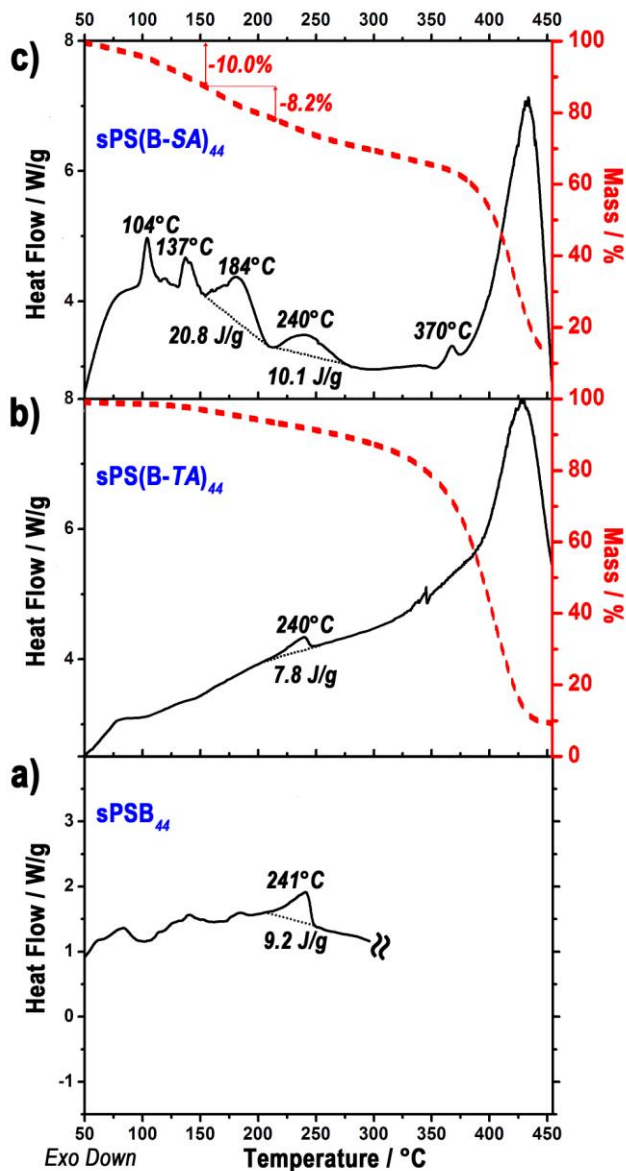


Figura III.2.4.[2]. Termogrammi DSC (curve nere continue) e TGA (curve rosse tratteggiate) di: **a)** sPSB₄₄; **b)** sPS(B-TA)₄₄, campione **11-TA**; **c)** sPS(B-SA)₄₄ campione **11-SA**;

solfonati con valori di concentrazione molare superiori a 3.4%.¹¹⁹ Nei polimeri sPSB-TA ed sPSB-SA la cristallinità dei domini polistirenici risulta invece preservata anche a bassi valori della concentrazione molare di stirene nei copolimeri, nonostante l'elevato grado di funzionalizzazione.

Questo risultato è particolarmente interessante ai fini delle possibili applicazioni di questi materiali. L'analisi termica è stata inoltre effettuata su due serie di copolimeri derivate rispettivamente da funzionalizzazione di un copolimero sPS₅₆B₄₄ con basso contenuto in stirene e quindi bassa cristallinità ed un copolimero sPS₈₅B₁₅ con elevata quantità di sPS (tabella

¹¹⁹ Functionalization of syndiotactic polystyrene. Zinck, P.; Bonnet, F.; Mortreux, A.; Visseaux, M.; Prog. Polym. Sci., 2009, 34, 369–392.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

III.2.4.[1]).

Si può osservare che dopo tioacetilazione la cristallinità dei campioni aumenta rispetto a quella osservata nei polimeri di partenza (si confrontino il campione **11-TA** da $sPS_{56}B_{44}$ e **14-TA** da $sPS_{88}B_{12}$, tabella III.2.4.[1]). Questo risultato fa ipotizzare che il polimero disciolto in toluene durante la tioacetilazione e la successiva riprecipitazione incrementi la sua cristallinità. Dopo la reazione di solfonazione la cristallinità dei polimeri cambia in modo non immediatamente interpretabile. Nel campione **11-SA**, con bassa concentrazione di stirene, si osserva un notevole aumento della cristallinità rispetto al polimero insaturo di partenza mentre la solfonazione del copolimero **14-SA**, ad elevata concentrazione di stirene, produce una riduzione della cristallinità. Nel caso di **11-SA** gli ampi domini solfonati possono aver favorito una maggiore segregazione di fase permettendo ai brevi segmenti di sPS di cristallizzare mentre nel caso del copolimero ad elevato contenuto **14-SA** in stirene, i gruppi solfonici possono impedire una buona cristallizzazione dei lunghi segmenti di sPS.

In figura III.2.4.[3] sono paragonati i diffrattogrammi dei raggi x del campione **11-SA** (diffrattogramma *a*), e dei campioni **14-TA** e **14-SA** (diffrattogrammi *b* ed *c*) rispettivamente a basso ed alto contenuto di stirene. In tutti i casi è stata riscontra-

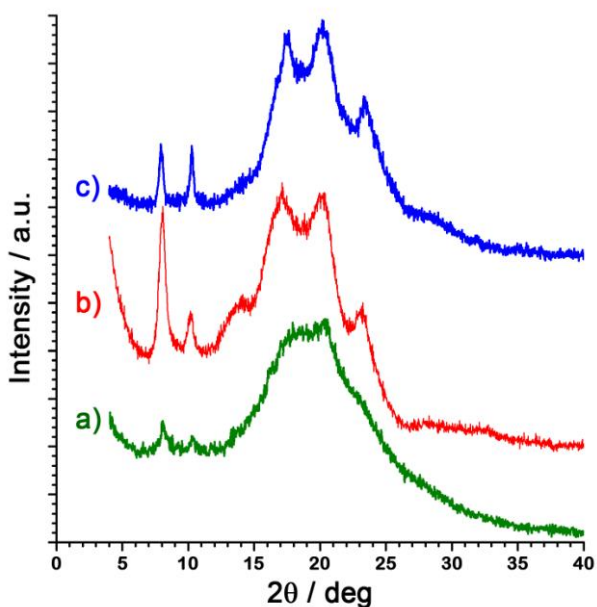


Figura III.2.4.[3]. *p*-WAXD diffrattogrammi di: *a*) $sPS(B-SA)_{44}$, campione **12-SA**; *b*) $sPS(B-TA)_{15}$, campione **14-TA**; *c*) $sPS(B-SA)_{15}$, campione **14-SA**;

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

ta la presenza della forma cristallina δ -clatrata di toluene del sPS. L'andamento delle cristallinità nei campioni conferma quanto osservato mediante analisi termica.

Tabella III.2.4.[1]. Proprietà termiche a confronto di sPSB, sPSB-TA ed sPSB-SA.

Campione	Composizione Molare	Composizione Peso	T_m sPS ^[d] (°C)	ΔH_m ^[e] totale (J/g)	ΔH_m sPS ^[f] (J/g)	Cristallinità Relativa sPS ^[h] (%)
4 ^[a]	sPS ₅₆ B ₄₄	sPS ₇₂ B ₂₈	241 ^[g]	9.2	12.7 ^[g]	24
11-TA ^[e]	sPS ₅₆ (B-TA) ₄₄	sPS ₅₀ (B-TA) ₅₀	240	7.8	15.5	29
11-SA ^[e]	sPS ₅₆ (B-SA) ₄₄	sPS ₅₀ (B-SA) ₅₀	240	10.1	20.6	39
7 ^[b]	sPS ₈₈ B ₁₂	sPS ₉₃ B ₇	250 ^[g]	15.8	16.9 ^[g]	32
14-TA ^[e]	sPS ₈₅ B ₁₅	sPS ₉₃ B ₇	251	21.5	25.2	47
14-SA ^[e]	sPS ₈₅ B ₁₅	sPS ₈₄ B ₁₆	248	9.3	10.9	21

[a] Copolimero putativo (descritto in tabella I.2.[1] nel capitolo I) dei campioni funzionalizzati **11-TA** e **11-SA** in seguito ad esso illustrati. [b] Copolimero putativo (descritto in tabella I.2.[1] nel capitolo I) dei campioni funzionalizzati **14-TA** e **14-SA** in seguito ad esso illustrati. [c] Campione illustrato in tabella III.2.1.[2]. [d] Temperatura di fusione dei domini di sPS. [e] Entalpia di fusione totale del campione. [f] Entalpia di fusione normalizzata alla frazione in peso di sPS. [g] Dati elencati in tabella I.2.[1] nel capitolo I e riportati per scopo di chiarezza. [h] Cristallinità relativa della frazione di sPS assumendo il valore di riferimento $\Delta H_m = 53.2 \text{ J/g}^{120}$ per sPS altamente cristallino.

L'analisi termogravimetrica ha evidenziato che i copolimeri sPSB-TA sono altamente stabili termicamente (figura III.2.4.[2].b): la loro decomposizione inizia intorno a 350°C (secondo la derivata prima della curva termogravimetrica), mostrando che il gruppo tioacetile decompone insieme a tutta la catena polimerica.

¹²⁰ Syndiotactic Polystyrene Materials. Malanga, M.; *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 1869.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

Maggiormente complicati si sono rivelati i termogrammi TGA dei copolimeri solfonati. L'analisi del campione **11-SA** mostra la decomposizione del polimero a temperature prossime ai 350°C, come già osservato nei polimeri nativi e tioacetilati. Inoltre sono state osservati segnali relativi a diverse perdite di massa. Il primo rilascio intorno a 100°C è facilmente attribuibile alla perdita di acqua. L'attribuzione della seconda perdita di massa ha richiesto l'impiego di termogravimetria accoppiata a spettroscopia FT-IR. Questa analisi ha rivelato due intervalli di rilascio di anidride solforosa, il primo intorno a 150°C ed il secondo a 350°C, attribuibili alla decomposizione dei gruppi solfonici (figura III.2.4.[4].a). Questo potrebbe essere causato dalla presenza di due tipi di gruppi solfonici presenti nei copolimeri sPSB-SA, ossia i primari derivanti dall'addizione anti-Markovnikov alle unità 1,2-viniliche e i secondari derivanti dall'addizione alle unità 1,4-PB, nonché quelli derivanti dall'addizione Markovnikov sulle unità 1,2-viniliche.

Studi termogravimetrici condotti su polimeri con gruppi solfonici alchilici secondari, hanno evidenziato la decomposizione di questi gruppi funzionali a temperature intorno i 350°C, prossime alla decomposizione del polimero.¹²¹ Altri studi condotti su polimeri alchil-solfonici primari hanno mostrato, invece, una decomposizione dei gruppi solforici a più bassa temperatura.¹²²

Dalla analisi termogravimetrica e di questa accoppiata a spettroscopia infrarossa si può ipotizzare che, durante la decomposizione dei copolimeri solfonati sPSB-SA, si abbia una decomposizione dei gruppi solfonici primari legati alle u-

¹²¹ *Preparation and characterization of high ionic conducting alkaline non-woven membranes by sulfonation.* Wu, G. M.; Lin, S. J.; Yang, C. C.; *J. Membr. Sci.*, **2006**, 284, 120.

¹²² (a) *Proton Conducting Crosslinked Polymer Electrolyte Membranes Based on SBS Block Copolymer.* Roh, D. K.; Koh, J. K.; Chi, W. S.; Shul, Y. G.; Kim, J. H.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **2011**, 121, 3283–3291. (b) Si vedano le informazioni supplementari correlate a: *Novel Sulfonated Block Copolymer Containing Pendant Alkylsulfonic Acids: Synthesis, Unique Morphologies, and Applications in Proton Exchange Membrane.* Lee, H. C.; Lim, H.; Su, W. F.; Chao, C. Y.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2011**, 49, 2325.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

nità di 1,2-PB, intorno 150°C e la seconda decomposizione delle restanti unità solfoniche secondarie, avviene a temperature prossime alla decomposizione della catena polimerica a circa 350°C. Si ricorda che i primi gruppi corrispondono a meno del 15 mol% del polimero mentre i secondi a circa 85 mol%.

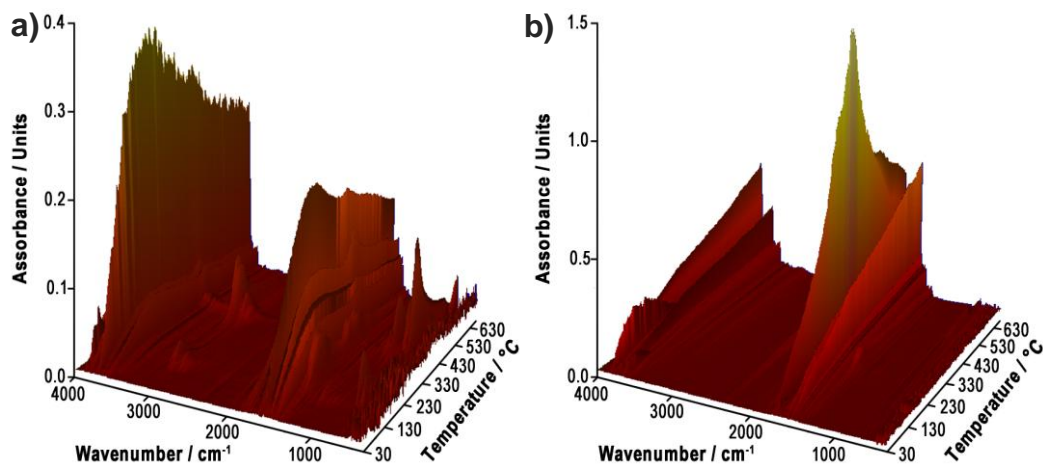


Figura III.2.4.[4]. Tracciati di spettri IR dell'evoluzione di gas durante analisi TGA-IR di: **a)** campione **14-SA**, **b)** Amberlyst 15.

E' stata effettuata, per paragone, l'analisi TGA-IR di un polimero aril-solfonico commerciale quale l'Amberlyst[®] 15 (figura III.2.4.[4].b) che ha evidenziato il rilascio di anidride solforosa a partire da circa 200°C in un unico intervallo di temperatura.

Questi risultati rivelano che i copolimeri sPSB-TA e sPSB-SA sono caratterizzati da una elevata stabilità termica, preservano la cristallinità dei domini di sPS e mostrano temperature di decomposizione superiori a quelle di polimeri aril-solfonici commerciali.

III.2.5. Analisi morfologica di film sottile di Copolimeri sPSB Tioacetilati e Solfonati.

Film sottili dei materiali polimerici sPSB–SA sono stati ottenuti mediante *spin-coating* di soluzioni polimeriche in cloroformio deposte su lastrine di vetro. I film sono stati analizzati tramite microscopia a forza atomica in modalità *tapping* (TM–AFM).

Il copolimero sPSB₁₂, (campione 7, capitolo I, tabella I.2.[1]) precursore di **14–TA** e **14–SA** (tabella III.2.1.[2]), presenta una morfologia a fasi separate in cui regioni con sezione circolare di polibutadiene, con dimensione di poche decine di nanometri, sono fittamente inglobate nella fase continua di sPS (capitolo I, figura I.3.[4]). Il corrispondente campione solfonato **14–SA** (sPS(B–SA)₁₂, IEC = 1.1 eq/kg) è risultato perfettamente solubile in cloroformio (0.2 wt%) e quindi può essere depositato via *spin-coating*, evitando il *dewetting*. L'analisi TM–AFM di **14–SA** ha mostrato che il campione polimerico, dopo solfonazione, conserva la stessa

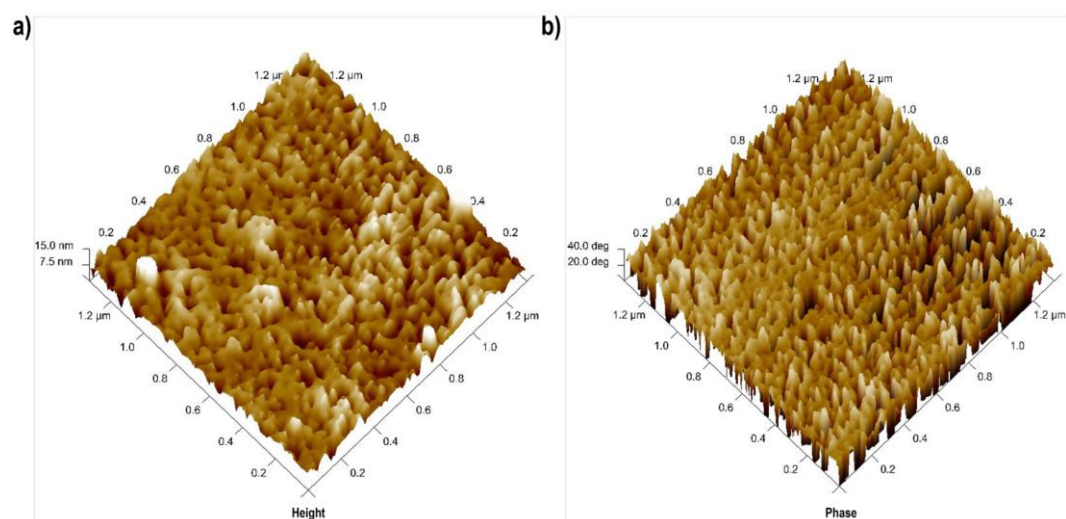


Figura III.2.5.[1]. Micrografie TM-AFM del campione **14-SA**: **a)** immagine di altezza; **b)** immagine di fase. Dimensione di acquisizione = 1.3 μm; scala verticale = 15 nm.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

morfologia a fasi separate del copolimero precursore, in cui le regioni alchil-solfonate di dimensione media di 20 nm sono finemente inglobate nella matrice polistirenica (figura III.2.5.[1]).

Per confermare questa attribuzione delle fasi è stata utilizzata una tecnica AFM, definita TUNA (*tunneling current AFM*), in cui il nanoscopio riesce ad effettuare una mappatura della conducibilità elettrica sulla superficie del materiale.¹²³ In seguito alla solfonazione, le regioni di PB solfonate presentano conducibilità protonica rivelabile con estrema sensibilità, come correnti elettriche anche dell'ordine del femtoAmpere, se i campioni sono depositi su supporti conduttivi. Il campione **14-SA** è stato depositato via *spin-coating* su un vetrino ricoperto di ossido di stagno ed indio (Indium Tin Oxide, ITO). Lo strato di ITO è stato contattato al porta-campione conduttore del nanoscopio tramite una pasta d'argento (sospensione di particelle di Argento $\approx 100\text{nm}$ in glicole etilenico) e un foglio di alluminio, sottoponendo preventivamente il dispositivo ad *annealing* a 350°C per 1 ora, prima della deposizione del polimero (figura III.2.5.[2]).¹²⁴

L'analisi TUNA del campione **14-SA**, mostra come alcune regioni, di dimensioni paragonabili a quelle dei domini solfonati del film polimerico, siano conduttive mentre la restante parte del film, attribuibile alla fase polistirenica,

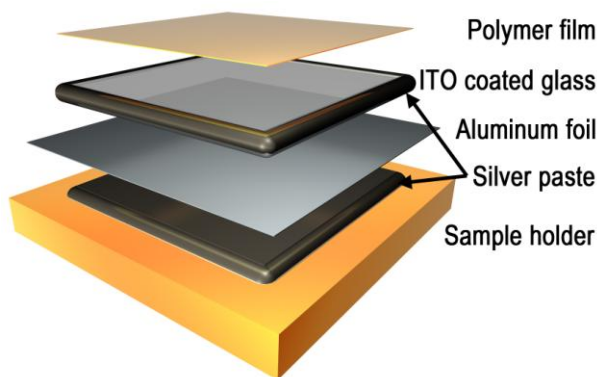


Figura III.2.5.[2]. Illustrazione del dispositivo realizzato per l'analisi TUNA-AFM.

¹²³ *Electrical characterization of semiconductor materials and devices using scanning probe microscopy.* De Wolf, P.; Brazel, E.; Erickson, A.; *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **2001**, 4, 71–76.

¹²⁴ *Conductive Properties of Switchable Photoluminescence Thermosetting Systems Based on Liquid Crystals.* Tercjak, A.; Gutierrez, J.; Ocando, C.; Mondragon, I.; *Langmuir*, **2010**, 26, 4296–4302.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

è isolante (figura III.2.5.[3]). I campioni di sPSB-SA, a morfologia controllata e fasi separate, potrebbero trovare quindi applicazione per la produzione di membrane per celle a combustibile, dove il confinamento della fase solfonata potrebbe aiutare a generare dei veri e propri canali di conduzione protonica mentre la restante parte cristallina della membrana preserva le buone proprietà meccaniche del polistirene sindiotattico.

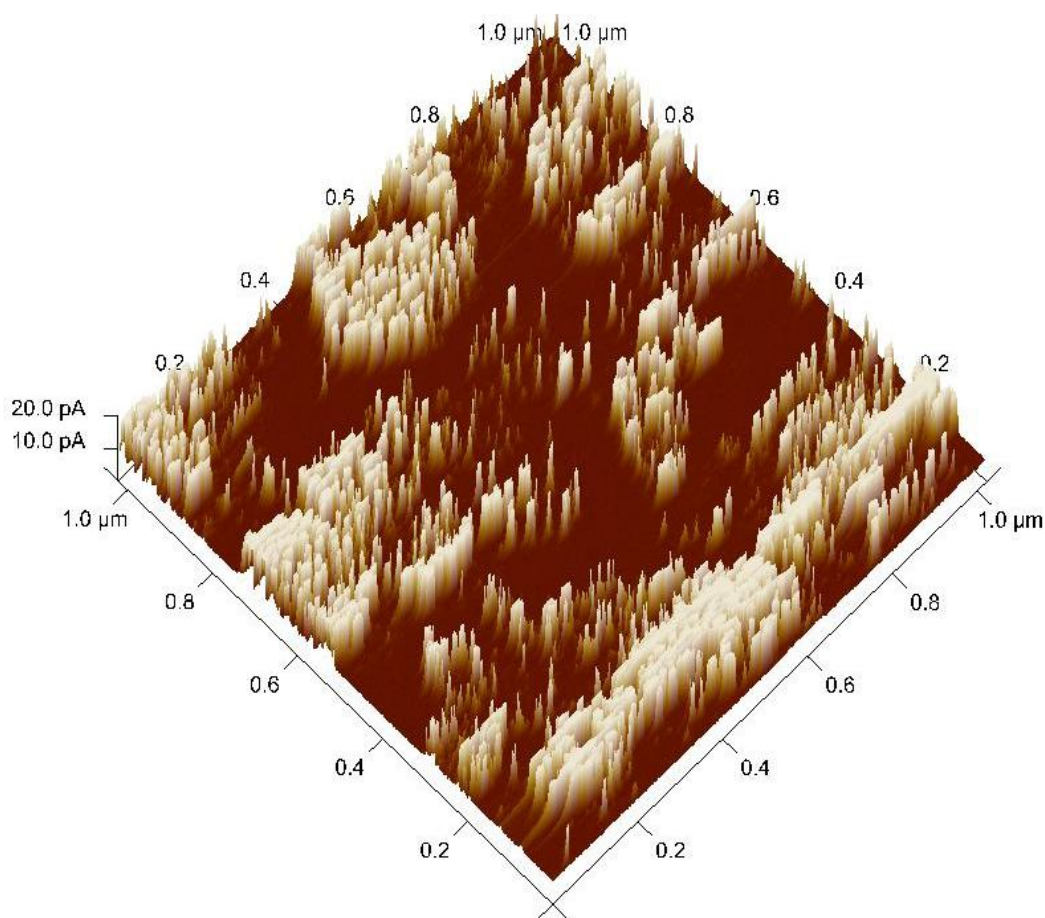
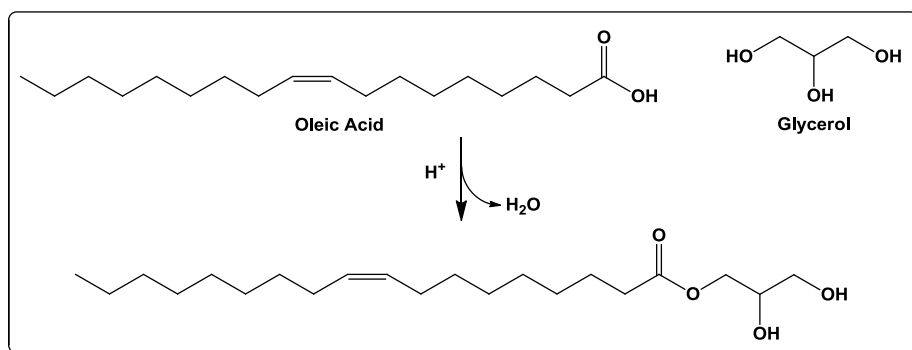


Figura III.2.5.[3]. Immagine di corrente di film sottile del campione 14-SA ottenuta in modalità TUNA-AFM.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

III.2.6. Copolimeri sPSB Solfonati come Catalizzatori di Esterificazione di Fischer.

I copolimeri sPSB-SA sono stati utilizzati come catalizzatori acidi nella reazione di esterificazione di Fischer. Questa reazione riveste notevole importanza in chimica industriale e potrebbe trovare applicazione nella produzione di biodiesel. Biolipidi acidi trasformati in trigliceridi tramite esterificazione di Fischer con glicerolo possono rientrare nel ciclo di produzione del biodiesel. Questo ultimo processo impiega una catalisi di tipo basica, incompatibile con l'acidità dei biolipidi (si veda il paragrafo introduttivo III.1.2). E' stata studiata la reazione di esterificazione dell'acido oleico con il glicerolo come reazione modello, fissando il rapporto molare tra acido e alcol a 1.3/1, (schema III.2.6.[1]). Le prove sono state eseguite utilizzando i campioni **11-SA** e **12-SA** (tabella III.2.1.[2]), variando la temperatura e la concentrazione di catalizzatore. Inoltre è stata confrontata l'attività catalitica riscontrata per i campioni sPSB-SA con quella dell'acido solforico e del catalizzatore commerciale Amberlyst® 15.



Schema III.2.6.[1]. Esterificazione di Fischer di acido oleico e glicerolo.

Il catalizzatore **11-SA** (1 wt% rispetto al peso totale di acido e alcol) mostra un significativo incremento dell'attività catalitica quando la temperatura di reazione

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

passa da 120°C a 150°C, mentre rimane sostanzialmente invariata per un ulteriore incremento della temperatura a 180°C (grafico *a* in figura III.2.6.[1]). In circa 60 minuti la reazione raggiunge a 150° e a 180°C l'equilibrio termodinamico. L'attività catalitica a 180°C risultata pressoché costante quando si abbassa la concentrazione di catalizzatore dall'1 a 0.5 wt% di **11-SA** mentre decresce ad una concentrazione di 0.25 wt% (figura III.2.6.[1].*b*).

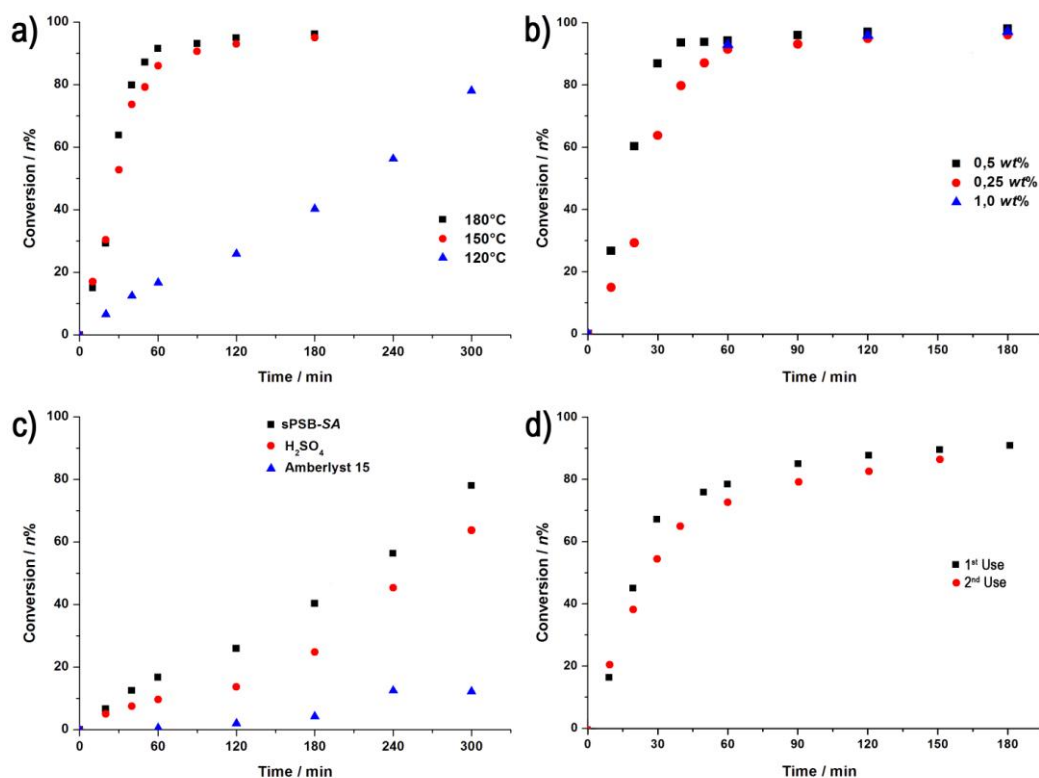


Figura III.2.6.[1]. Diagrammi di conversione del glicerolo nella esterificazione con acido oleico, catalizzata da **sPSB-SA**, (rapporto molare acido oleico/glicerolo = 1.3/1): **a**) **11-SA** = 1 wt%, T = variabile; **b**) **11-SA** = concentrazione variabile, T = 180°C; **c**) confronto delle prestazioni catalitiche di **11-SA** (0.25 wt%, $H^+ = 1.16 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$), H_2SO_4 ($H^+ = 1.16 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) e Amberlyst (1 wt%), T = 120°C; **d**) Prove di riutilizzo di **12-SA** = 1 wt%, T = 180°C.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

L'attività catalitica di **11-SA** è stata confrontata a 120°C con quella dell'acido solforico a parità di concentrazione di ioni H^+ ($1.16 \cdot 10^{-3}$ M); in queste condizioni le prestazioni di **11-SA** risultano decisamente superiori (figura III.2.6.[1].c). Questo risultato si può spiegare considerando la ridotta solubilità dell'acido solforico nel mezzo di reazione lipofilo e la anfifilicità del polimero che è in grado di trasportare agevolmente gli ioni H^+ nell'ambiente di reazione. Inoltre **11-SA**, nonostante presenti un contenuto in gruppi solfonici inferiore a quello dell'Amberlyst[®] 15 (3.7 contro 4.7 eq/kg) è risultato maggiormente attivo e anche quando la sua concentrazione è inferiore (0.25 contro 1 wt%).

Il catalizzatore **12-SA**, analogo a **11-SA**, (rispettivamente $sPS(B_{SA})_{44}$ e $sPSB_4(B_{SA})_{41}$, tabella III.2.1.[2]) ha confermato le buone prestazioni catalitiche di questa classe di polimeri solfonati (si confrontino i grafici *c* ed *d* in figura III.2.6.[1]), mostrando anche la possibilità del loro riutilizzo.

III.3. CONCLUSIONI.

In questa sezione è stata presentata una strategia semplice ed efficace di funzionalizzazione di copolimeri multiblocco sPSB con gruppi tioacetato, tiolo e acido solfonico. Le reazioni sono inizialmente state ottimizzate su PB e copolimeri commerciali SBS. Il processo procede attraverso l'aggiunta di TAA alle unità butadieniche secondo un meccanismo radicalico. I derivati tioacetilati possono essere deacetilati al fine di ottenere nuovi polimeri tiolati, oppure ossidati per ottenere polimeri solfonati. Le reazioni sono quantitative e permettendo un facile controllo del grado di funzionalizzazione. Lo stadio di ossidazione dei gruppi tioesterei prevede l'utilizzo di peracidi sintetizzati *in situ*, sequenzialmente dopo la tioacetilazione, a partire da acidi carbossilici, quali il formico o l'acetico, e il perossido di idrogeno.

La cristallinità nativa dei segmenti di sPS è preservata nei derivati funzionalizzati. I polimeri recuperati sono stati trovati nella forma δ -clatrata di toluene del sPS anche a basso contenuto di stirene.

L'analisi termica ha inoltre evidenziato un'elevata stabilità termica dei derivati tioacetilati. La termogravimetria ha mostrato la decomposizione di questi polimeri a temperature di circa 350°C. Il comportamento termico dei copolimeri solfonati è risultato più complesso ed ha richiesto l'impiego di termogravimetria accoppiata a spettroscopia infrarossa. I polimeri solfonati rilasciano acqua, fortemente adsorbita, a temperature intorno a 100°C. I gruppi solfonici primari, presenti sulle unità 1,2-viniliche, decompongono a temperature intorno a 180°C (inizio del rilascio 150°C). I gruppi solfonici secondari decompongono a temperature prossime alla decomposizione totale del polimero, cioè a 350°C. I polimeri alchil-solfonici sPSB-SA, risultano complessivamente maggiormente stabili rispetto a polimeri aril-solfonici commerciali, la cui decomposizione avviene intorno a 200°C.

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

I polimeri sPSB-SA conservano la morfologia in strato sottile dei copolimeri putativi non funzionalizzati. L'analisi di microscopia TM-AFM di un copolimero contenente il 12 mol% di butadiene solfonato, mostra la presenza di regioni circolari irregolari, mediamente grandi 20nm, immerse in una matrice omogenea. L'attribuzione delle fasi è stata confermata mediante TUNA-AFM che permette di misurare correnti di *tunneling* attraverso il film polimerico. Il polimero solfonato deposto su ossido di indio e stagno, ha mostrato regioni conduttrici di grandezza paragonabile a quella trovata dall'analisi topografica, immerse in una matrice isolante.

Ciò dimostra che è possibile sfruttare le complesse morfologie, cristallinità e architetture di alcuni materiali polimerici ed implementarle al fine di ottenere materiali altamente funzionali. La morfologia trovata nei copolimeri sPSB-SA è incoraggiante al fine di una loro applicazione come membrane per celle a combustibile. La separazione delle regioni solfonate potrebbe generare dei veri e propri canali atti alla conduzione protonica, mentre la cristallinità e la resistenza delle regioni di sPS potrebbe aiutare a preservare la struttura della membrana dalla sua degradazione chimica e fisica.

I copolimeri sPSB-SA sono stati utilizzati in catalisi di esterificazione di Fischer. Testati nella esterificazione tra acido oleico e glicerolo a medie (150°C) e ad alte (180°C) temperature. In meno di un ora di reazione si raggiunge la massima conversione termodinamica pari al 95 % di conversione. L'attività catalitica risulta inferiore a basse temperature (120°C).

Infine è stata paragonata l'efficacia del catalizzatore rispetto all'acido solforico e al catalizzatore commerciale Amberlyst® 15. Il catalizzatore sPS(B-SA)₄₄ (campione 12-SA), con una capacità di scambio ionica di 3.7, inferiore a quella di 4.7 dell'Amberlyst® 15, si è dimostrato più efficace sia del catalizzatore commerciale che dell'acido solforico. Questi risultati possono essere interpretati alla luce della

Funzionalizzazione sPSB ed Applicazione

microstruttura a blocchi in cui si alternano segmenti lipofili di sPS e idrofili di PB-SA. Questa architettura polimerica probabilmente permette una ottimale disponibilità di gruppi acidi polari nell'ambiente di reazione lipofilo.

CAPITOLO IV

PARTE SPERIMENTALE

Felix qui potuit rerum cognoscere causas,
(**Virgilio**, Georgiche, II, 489).

IV.1. PROCEDURE GENERALI, MATERIALI, STRUMENTAZIONE E CARATTERIZZAZIONI.

IV.1.1. Procedure generali e materiali.

Tutte le operazioni di manipolazione dei composti organometallici e di sintesi dei campioni polimerici sono state effettuate in atmosfera inerte di azoto, impiegando tecniche Schlenk ed una glovebox, quando necessario. I solventi ed i reagenti impiegati sono stati anidrificati e purificati prima dell'utilizzo. Toluene (Sigma-Aldrich, 99.5%), esano (Sigma-Aldrich, 99%) sono stati preliminarmente anidrificati su cloruro di calcio, mentre il tetraidrofurano (Sigma-Aldrich, 99%) è stato preliminarmente trattato con idrossido di potassio; tutti i solventi sono stati quindi distillati in atmosfera di azoto su sodio metallico. Lo stirene (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) è stato lasciato in agitazione per una notte su idruro di calcio, quindi distillato a pressione ridotta e conservato a -20°C . La silice (230-400 mesh ASTM, Merck) ed i setacci molecolari (3 Å, Sigma-Aldrich) sono stati impiegati per la purificazione dell'1,3-butadiene: la silice è stata attivata a 450°C per 24 ore, mentre i setacci molecolari sono stati attivati in forno tubolare mediante riscaldamento in vuoto a 200°C per 24 ore. L'1,3-butadiene (Rivoira, 99.5%) è stato purificato mediante passaggio su silice e setacci molecolari. L'ossigeno (Rivoira, 5 RP) è stato utilizzato così come ricevuto. CpTiCl_3 (97%), 2,2'-metilene-bis-(6-*t*-butil-4-metilfenosso), litio butile (2.5 M in esano), metilallumossano (soluzione toluenica al 10 wt%), l'antiossidante Wingstay[®]K, tetrossido di osmio (4 wt% in acqua), acido tetracloroaurico ($\text{Au} \geq 49$ wt%), trifenilfosfina-oro(I)-cloruro, trietilboroidruro di sodio (1.0 M in tetraidrofurano oppure 1.0 M in toluene), cloroformio (purezza HPLC), acqua (purezza HPLC), acido cloridrico (37 wt% in acqua), acido nitrico, (\pm)-1-feniletanolo, alcol benzilico, alcol cinnamico, 1-

Parte Sperimentale

indanolo, 1,2,3,4-tetraidronaft-1-olo, alcol furfurilico, 2-metanol-tiofene, geranio-
lo, cicloesanol, 1-esanol, 1-butanolo, anisolo, 4-metossifenolo, benzaldeide,
benzoato di benzile, copolimero triblocco polistirene-*b*-polibutadiene-*b*-
polistirene (79 mol% di S), acido tiolacetico, litio alluminio idruro (95%), sodio
boroidruro, bromo, monoperossosolfato di potassio, nujol, vetrini per microscopi-
a, pasta di Ag (sospensione di nanoparticelle di Ag \approx 100 nm, 10 wt% in glicole
etilenico) e vetrini ricoperti di ossido di stagno ed indio sono stati forniti dalla
Sigma-Aldrich e impiegati così come ricevuti. Idrossido di potassio, acido solfori-
co, acido acetico, acido formico, perossido d'idrogeno, e una soluzione standard di
oro(III) (1.000 ± 0.002 g/L in acqua con acido cloridrico al 2 wt %) sono stati forni-
ti da Carlo Erba e utilizzati così come ricevuti. Ossido di deuterio, 1,2-Dideutero-
1,1,2,2-tetracloroetano, cloroformio, benzene (Benzene-d₆), dimetilsolfossido, te-
traidrofurano, metanolo e acetonitrile deuterati sono stati acquistati dalla Euriso-
top ed adoperati senza ulteriori purificazioni oppure conservati su setacci moleco-
lari attivati. Le griglie per microscopia TEM sono state fornite dalla Assing.

IV.1.2. Strumentazioni e caratterizzazioni.

Gli spettri di ^1H - e ^{13}C - NMR sono stati registrati con spettrometri Bruker
AVANCE 400 (a 400 MHz per ^1H e 100 MHz per ^{13}C), Bruker AVANCE 300 (a
300 MHz per ^1H e 75 MHz per ^{13}C) e Bruker AM250 (a 250 MHz per ^1H e 63
MHz per ^{13}C).

L'analisi **FT-IR** è stata condotta su uno spettrofotometro Bruker Vertex 70 do-
tato di un rivelatore a solfato di triglicina deuterata ed un divisore di raggio di
Ge/KBr, con una risoluzione di 2 cm^{-1} su 120 scansioni. I campioni da analizzare
sono stati macinati con KBr e ridotti sottoforma di pasticche, oppure macinati in
nujol e depositi su dischetti di KBr. Per l'analisi **DRIFT** è stato impiegato lo stesso
spettrofotometro IR Bruker Vertex 70, deponendo le sospensioni polimeriche nel

Parte Sperimentale

porta-campione.

I termogrammi **DSC** sono stati ottenuti con un calorimetro TA Instruments DSC 2920, adottando una rampa di riscaldamento di 10°C/min.

L'analisi termica **TGA** è stata condotta adottando una rampa di riscaldamento di 10°C/min con un apparato Netzsch TG 209 F1, accoppiato per le misure **TGA-IR** ad uno spettrofotometro Bruker Vertex 70 tramite un modulo TGA-IR Netzsch.

I tracciati **p-WAXD**, di polveri dei sistemi polimerici, sono stati ottenuti con un diffrattometro automatico Bruker D8 utilizzando la radiazione $K\alpha$ del Cu filtrata con Ni.

L'**analisi elementare** è stata svolta con un analizzatore CHNS Thermo Scientific Flash EA 1112, equipaggiato con un rivelatore a conduttività termica.

L'analisi **ICP-OES** è stata svolta con un apparato PerkinElmer Optima 7000 DV.

Le misure **AAS** sono state fatte con uno spettrofotometro AAnalyst 100 utilizzando una lampada a catodo di oro forniti dalla PerkinElmer.

L'analisi **GC** è stata condotta con un apparato Focus GC fornito dalla Thermo Electron Corporation, equipaggiato con una colonna FAMEWAX (Crossbond PEG, 30 m, 0.32 mm ID) e un rivelatore FID; oppure con un apparato GCMS 7890A/5975C fornito dalla Agilent Technologies dotato di una colonna OPTIMA 17MS (50% difenil/50% dimetil-polisilossano, L = 30 m, ID = 0.25 mm) e un di un rivelatore selettivo di massa.

Irradiazioni **UV** sono state eseguite con un incubatore Bio-Link BLX della Vilber Lourmat operante ad una lunghezza d'onda di 365 nm ed una potenza di 100W.

L'analisi **AFM** è stata condotta con nanoscopio Bruker Dimension V (Dimension 3100 equipaggiato con Controller Nanoscope V) utilizzando per le misure in

Parte Sperimentale

modalità **TM-AFM** delle sonde commerciali con raggio terminale di 5÷10 nm e costanti elastiche di 20÷100 Nm⁻¹, operanti a frequenze di 200÷400 kHz; mentre nella modalità **TUNA-AFM** sono state utilizzate punte con raggio terminale di 15 nm ed una costante elastica di 35 N/m, con una risoluzione strumentale di 50 fA. Film polimerici per analisi **TM-AFM** sono stati ottenuti tramite spin-coating di soluzioni polimeriche (30 µL, 0.2 wt%) su vetrini per microscopia, precedentemente lavati con isopropanolo/KOH, acqua e acetone. Film polimerici per analisi **TUNA-AFM** sono stati ottenuti tramite spin-coating di soluzioni polimeriche (30 µL, 0.2 wt%) su vetrini ricoperti di ITO, precedentemente contattati elettricamente con il porta campione metallico del nanoscopio tramite pasta di argento sottoponendo il dispositivo ad annealing a 350°C per 1 ora.

Lo **spin-coating** è stato eseguito utilizzando un apparato POLOS SPIN150, operando a 1500 rpm, 2000 rpm², per 15 s.

L'analisi di microscopia **TEM** e **HRTEM** è stata svolta utilizzando un microscopio elettronico JEOL (JEM 3010) operante a 300 kV. I campioni per analisi TEM sono stati preparati sonicando il materiale in isopropanolo oppure dissolvendolo in cloroformio e depositando 10µL della sospensione o soluzione su griglie di rame ricoperte di film di carbonio fornite dalla Assing.

L'analisi **SEM** è stata fatta utilizzando un microscopio SEM JEOL.

IV.2. SINTESI DEI SISTEMI POLIMERICI.

IV.2.1. Sintesi di [2,2'-metilene-bis(6-t-butil-4-metilfenosso)]-ciclopentadienile-Titanio-cloruro $\{Ti(\eta^2\text{-MBMP})(\eta^5\text{-Cp})Cl\}$.

Il catalizzatore $Ti(\eta^2\text{-MBMP})(\eta^5\text{-Cp})Cl$ utilizzato per la sintesi di copolimeri multiblocco sPSB, è stato preparato in accordo con la procedura riportata in letteratura.¹²⁵ Il reagente 2,2'-metilene-bis-(6-t-butil-4-metilfenolo) (7.14 g) è stato preliminarmente anidrificato con anidride fosforica (10 g): un pallone a tre colli da 500mL, munito di ancoretta magnetica e contenente il reagente, viene collegato in azoto ad un altro pallone contenente P_2O_5 ; il sistema è lasciato in vuoto statico per 3 giorni. Il reagente viene quindi sciolto in 250 mL di esano anidro. Mediante un imbuto gocciolatore, contenente 20 mL di soluzione esanica di *n*-butil-litio (2.5M) e 20 mL di esano anidro, collegato al pallone, si procede all'aggiunta a -78°C , in circa 30 minuti. La sospensione ottenuta è lasciata in agitazione per una notte lasciando raggiungere la temperatura ambiente. Il sale di litio così ottenuto, insolubile in esano, è recuperato per filtrazione, lavato con esano anidro ed asciugato in vuoto. Sono stati così ottenuti 7.10 g di sale di litio (resa 96%) che vengono trasferiti in un pallone da 500 mL e sciolti in 250 mL di THF. In un pallone da 1 L vengono introdotti a rt 4.38 g di $CpTiCl_3$ (0.02 mol) e 250 mL di toluene e poi posti in agitazione a -78°C , viene collegato un imbuto gocciolatore contenente la

¹²⁵ (a) *Syntheses and structural characterization of 2,2'-methylene-bis(6-*t*-butyl-4-methyl-phenoxide complexes of titanium, zirconium and tantalum*. Chisholm, M. H.; Huang, J. H.; Huffman, J. C.; Streib, W. E.; Tiedtke, D.; *Polyhedron*, **1997**, 16, 2941–2949. (b) *Monocyclopentadienyl and ansa-Monocyclopentadienylalkoxo Complexes of Titanium Containing the 2,2'-Methylenebis(6-*tert*-butyl-4-methylphenoxo) Ligand. Synthesis, Characterization, and Polymerization Catalyst Behavior. Molecular Structure of $Ti(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\eta^2\text{-MBMP})Cl$, $Ti(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\eta^2\text{-MBMP})Cl$, and $Ti(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{SiMe}_2\text{-}\eta^1\text{-MBMP})Cl_2$* . Gonzalez-Maupoe, M.; Cuenca, T.; Frutos, L. M.; Castano, O.; Herdtweck, H.; *Organometallics*. **2003**, 22, 2694–2704.

Parte Sperimentale

soluzione di sale di litio che viene aggiunta lentamente in circa 2 ore. La miscela risultante è lasciata sotto agitazione per una notte e portata lentamente a rt. Il residuo solido di colore rosso, ottenuto per allontanamento del solvente in vuoto, viene sottoposto a successive estrazioni, prima in esano e poi in toluene. Dalle due soluzioni è stato cristallizzato a -20°C un solido di colore rosso arancio, recuperato per filtrazione ed asciugato in vuoto e conservato in glovebox.

Resa = 8.92 g, 92%.

IV.2.2. Sintesi di 1,4-cis-PB.

In un pallone da 2 L, munito di agitatore magnetico, vengono introdotti in atmosfera inerte di azoto 193 g di 1,3-butadiene dissolti in 900 mL di toluene e 84 mL di MAO (soluzione toluenica al 10 wt%). La soluzione viene equilibrata alla temperatura di 25°C e la polimerizzazione è stata iniziata mediante l'aggiunta del catalizzatore CpTiCl_3 (72 mg in 10 mL di toluene, $3.28 \cdot 10^{-4}$ mol, Al/Ti = 400). La reazione viene interrotta dopo 2.5 ore con l'aggiunta antiossidante Wingstay[®]K in soluzione toluenica al 5 wt% (circa 0.5 phr rispetto alla quantità di polimero attesa) e di etanolo acidificato con una soluzione acquosa di HCl. Il polimero è coagulato in etanolo acidificato, filtrato, lavato con etanolo ed asciugato in vuoto a rt. Resa = 97.9 g.

IV.2.3. Sintesi di sPS.

In un pallone da 2 L, munito di agitatore magnetico, vengono introdotti in atmosfera inerte di azoto 500 mL di toluene, 200 mL di stirene e 100 mL di MAO (soluzione toluenica al 10 wt%). La soluzione viene equilibrata alla temperatura di 25°C e la polimerizzazione è stata iniziata mediante l'aggiunta del catalizzatore CpTiCl_3 (80 mg in 10 mL di toluene, $3.64 \cdot 10^{-4}$ mol, Al/Ti = 400). La reazione

Parte Sperimentale

viene interrotta dopo 3 ore con l'aggiunta di etanolo acidificato con una soluzione acquosa di HCl. Il polimero è coagulato in etanolo acidificato, filtrato, lavato con etanolo ed asciugato in vuoto a rt. Resa = 153 g.

IV.2.4. Sintesi di copolimeri multiblocco sPSB.

I copolimeri sPSB sono stati sintetizzati mediante la seguente procedura, e-semplificata per il campione sPS₇₈B (78 mol% corrispondente al 87 wt% di S). In un pallone da 1 L, munito di agitatore magnetico, vengono introdotti in atmosfera inerte di azoto 300 mL di stirene (2.62 mol), 45 mL di soluzione toluenica di 1,3-butadiene (3.2 M, 7.8 g, 0.144 mol, rapporto molare stirene/butadiene = 18) e 200 mL di MAO (soluzione toluenica al 10 wt%, Al/Ti=1000). La soluzione viene equilibrata alla temperatura di 45°C e la polimerizzazione è stata iniziata mediante l'aggiunta del catalizzatore Ti(η^5 -Cp)(η^2 -MBMP)Cl (127 mg in 10 mL di toluene, $2.6 \cdot 10^{-4}$ mol, rapporto molare Al/Ti = 1000). La reazione viene interrotta dopo 4.5 ore con l'aggiunta antiossidante Wingstay[®]K in soluzione toluenica al 5 wt%, (circa 0.5 phr rispetto alla quantità di polimero atteso) e di etanolo acidificato. Il copolimero è coagulato in etanolo acidificato, filtrato, lavato con etanolo ed asciugato in vuoto a rt. Resa = 52.6 g

Parte Sperimentale

IV.3. PARTE SPERIMENTALE RELATIVA AL CAPITOLO II.

IV.3.1. Sintesi del campione 1, tabella II.2.1.[1].

Un pallone da 100 mL munito di agitatore magnetico viene riempito con 20 mL di acqua, acido tetracloroaurico (0.020 g, $5.1 \cdot 10^{-5}$ mol, pari al 2 wt% di Au rispetto al sPS) e 0.49 g di sPS in forma δ precedentemente finemente macinato, lavato con acetonitrile, filtrato ed asciugato in vuoto a rt. La sospensione viene lasciata sotto agitazione per 5 giorni, filtrata, lavata con acqua, asciugata in vuoto a rt, recuperando un polimero di colore giallo pallido. L'analisi di diffrazione dei raggi x non ha rivelato clatrizzazione del composto di oro all'interno della fase cristallina nanoporosa. Il polimero, impregnato di acido tetracloroaurico, viene sospeso in 7.5 mL di acetonitrile e si aggiunge trietilboroidruro di sodio in soluzione di tetraidrofurano (0.2 mL, 1.0 M) che causa il cambiamento del colore della sospensione dal giallo al rosso. Il polimero viene filtrato, lavato con acetonitrile e asciugato in vuoto a temperatura ambientale. L'analisi *p*-WAXD ha rivelato particelle di oro(0) del diametro di circa 7.8 nm, mentre il sPS è stato trovato in forma δ piena di THF.

IV.3.2. Sintesi del campione 2, tabella II.2.1.[1].

Un pallone da 100 mL munito di agitatore magnetico viene riempito con 20 mL di acetonitrile, acido tetracloroaurico (20 mg, $5.1 \cdot 10^{-5}$ mol pari al 2 wt% di Au rispetto al sPS) e 0.49 g di sPS in forma δ precedentemente finemente macinato, lavato con acetonitrile, filtrato ed asciugato in vuoto a rt. La sospensione viene lasciata sotto agitazione per 5 giorni. Il solvente viene distillato a pressione ridotta a rt, recuperando un polimero di colore giallo intenso. L'analisi di diffrazione dei raggi x non ha rivelato clatrizzazione del composto di oro all'interno della fase cri-

Parte Sperimentale

stallina nanoporosa. Il polimero impregnato di acido tetracloroaurico viene sospeso in 7.5 mL di acetonitrile e quindi è stato aggiunto trietilboroidruro di sodio in soluzione di tetraidrofurano (0.2 mL, 1.0 M) che causa il cambiamento del colore della sospensione dal giallo al rosso. Il polimero viene filtrato, lavato con acetonitrile e asciugato in vuoto a temperatura ambientale. L'analisi *p*-WAXD ha rivelato particelle di Au(0) del diametro di circa 13.8 nm, mentre il sPS è stato trovato in forma δ piena di THF.

IV.3.3. Sintesi del campione 3, tabella II.2.1.[1].

Un pallone da 100 mL munito di agitatore magnetico viene riempito con 20 mL di acetonitrile, acido tetracloroaurico (20 mg, $5.1 \cdot 10^{-5}$ mol, pari al 2 wt% di Au rispetto al sPS) e 0.49 g di sPS in forma δ (precedentemente finemente macinato, lavato con acetonitrile, filtrato ed asciugato in vuoto a rt). La sospensione viene lasciata sotto agitazione per 5 giorni, ed il solvente viene distillato a pressione ridotta a rt, recuperando un polimero di colore giallo intenso. L'analisi di diffrazione dei raggi x non ha rivelato clatrizzazione del composto di oro all'interno della fase cristallina nanoporosa. Il polimero impregnato di acido tetracloroaurico viene posto in una piastra di Petri e trattato a 170°C per 5 minuti. L'analisi *p*-WAXD ha rivelato particelle di Au(0) del diametro di circa 16.9 nm.

IV.3.4. Sintesi del campione 4, tabella II.2.1.[1].

Un pallone da 500 mL munito di agitatore magnetico viene riempito con 300 mL di tetraidrofurano, acido tetracloroaurico (40 mg, $1.0 \cdot 10^{-4}$ mol, pari al 2 wt% di Au rispetto al sPS) e 0.98 g di sPS precedentemente finemente macinato, lavato

Parte Sperimentale

con acetonitrile, filtrato ed asciugato in vuoto a rt. La sospensione viene lasciata sotto agitazione per 3 giorni, quindi portata al riflusso del solvente per 1 ora e lasciata raffreddare. Il solvente viene distillato a pressione ridotta a rt. Si recupera un polimero di colore giallo intenso. Il polimero contenente l'acido tetracloroaurico viene posto in una piastra di Petri e trattato a 170°C per 5 minuti. L'analisi *p*-WAXD ha rivelato particelle di Au(0) del diametro di circa 17.1 nm.

IV.3.5. Sintesi del campione 5 (AuNPs-sPS), tabella II.2.1.[1].

Un pallone a tre colli da 1 L munito di agitatore magnetico viene riempito in atmosfera inerte di azoto con THF anidro (300 mL) e 1.47 g di sPS precedentemente finemente macinato, lavato con acetonitrile, filtrato ed asciugato in vuoto a rt. La sospensione viene lasciata sotto agitazione per tre giorni e quindi portata a riflusso del solvente per 1 ora al fine di completare la dissoluzione del polimero. Viene aggiunto a rt acido tetracloroaurico (0.060 g; 1.52×10^{-4} mol, 2 wt% di oro rispetto alla matrice polimerica) e la sospensione viene lasciata sotto agitazione per 24 ore e quindi trattata a riflusso. e quindi a 60°C viene aggiunta Una soluzione di trietilboroidruo di sodio in THF (1.9 mL, 1.0 M) è stata aggiunta a 60°C; si osserva un rapido cambiamento di colore dal giallo al rosso vino. La sospensione è stata rapidamente coagulata in metanolo, ed il polimero, recuperato mediante filtrazione, è stato lavato con metanolo e asciugato in vuoto a temperatura ambientale. L'analisi *p*-WAXD ha rivelato particelle di Au(0) del diametro di circa 6.1 nm, mentre il sPS è in forma cristallina δ -piena di THF.

IV.3.6. Sintesi dei campioni 6-9 (AuNPs-sPSB), tabella II.2.1.[1].

I sistemi AuNPs-sPSB sono stati sintetizzati secondo la procedura di seguito riportata, esemplificata per il campione 6. Un pallone a tre colli da 1 L munito di

Parte Sperimentale

agitatore magnetico viene riempito in atmosfera inerte di azoto con THF anidro (800 mL) e 4.90 g di sPS₇₈B (78 mol% corrispondente al 87 wt% di S) precedentemente finemente macinato, lavato con acetonitrile, filtrato ed asciugato in vuoto a rt. La sospensione viene lasciata sotto agitazione per tre giorni e quindi portata a riflusso del solvente per 1 ora al fine di completare la dissoluzione del polimero. Viene aggiunto a rt acido tetracloroaurico (0.200 g; 5.08×10^{-4} mol, 2 wt% di oro rispetto alla matrice polimerica) e la sospensione è lasciata sotto agitazione per 24 ore. Si aggiunge una soluzione di trietilboroidruro di sodio in THF (14.1 mL, 1.0 M) che produce un rapido cambiamento di colore dal giallo al rosso violaceo. La sospensione viene rapidamente coagulata in metanolo ed il polimero isolato mediante filtrazione è stato lavato con metanolo e asciugato in vuoto a temperatura ambientale. L'analisi *p*-WAXD ha rivelato particelle di Au(0) del diametro di circa 4.6 nm, mentre il sPS è stato trovato in forma cristallina δ -piena di THF.

IV.3.7. Sintesi del campione 10, tabella II.2.1.[1].

Un pallone a tre colli da 1 L, munito di agitatore magnetico, è stato riempito in atmosfera inerte di azoto con THF anidro (800 mL) e 4.90 g di sPS₇₈B (78 mol% corrispondente al 87 wt% di S) precedentemente finemente macinato, lavato con acetonitrile, filtrato ed asciugato in vuoto a rt. La sospensione viene lasciata sotto agitazione per tre giorni e quindi portata a riflusso del solvente per 1 ora al fine di completare la dissoluzione del polimero. Si aggiunge a rt (PPh₃)AuCl (0.256 g; 5.08×10^{-4} mol, 2 wt% di oro rispetto alla matrice polimerica) e la sospensione lasciata sotto agitazione per 24 ore. Si aggiunge una soluzione di trietilboroidruro di sodio in THF (4.1 mL, 1.0 M) che produce un rapido cambiamento di colore dal giallo al rosso vino. La sospensione viene rapidamente coagulata in metanolo, ed il polimero recuperato mediante filtrazione è stato lavato con metanolo e asciugato in vuoto a temperatura ambientale.

Parte Sperimentale

IV.3.8. Determinazione del contenuto di Oro nei sistemi AuNPs-sPS ed AuNPs-sPSB.

0.0500 g di campione vengono digeriti in un apparato di Kjeldahl tramite trattamento con 2.5 mL di H₂SO₄ concentrato (98 wt %) a 250°C per 30 min e poi con H₂O₂ (35 wt%) a rt. La soluzione viene scaldata a 250°C producendo una soluzione incolore. 1.5 mL di acqua regia vengono aggiunti a rt e la soluzione viene diluita al volume finale di 10 mL con una soluzione di HCl (10 v%). La risultante soluzione è stata analizzata tramite AAS e ICP-OES. La calibrazione è stata effettuata preparando 7 soluzioni a titolo noto tramite progressive diluizioni di una soluzione standard di Au(III) (1.000±0.002 g/L in acqua con 2 wt% di HCl) con acqua e una soluzione di HCl (10 v%).

IV.3.9. Ossidazione aerobica di alcoli catalizzata da AuNPs-sPSB.

L'ossidazione aerobica di alcoli catalizzata dai sistemi di AuNPs-sPSB a pressione atmosferica di O₂ è di seguito riportata, esemplificata per l'ossidazione del (±)-1-feniletanolo, prova 15, tabella II.2.3.[1]. Un pallone da 50mL a due colli contenente un agitatore magnetico viene caricato con KOH (0.070 g, 1.25×10⁻³ mol), H₂O (7.5 mL), alcol (1.25×10⁻³ mol), CHCl₃ (7.5 mL), anisolo (0.135 mL, 1.25×10⁻³ mol). Alla sospensione a 35°C viene aggiunto il catalizzatore (0.500 g, rapporto molare alcol/Au = 25), ed il reattore è stato alimentato con ossigeno a pressione atmosferica. Aliquote della miscela di reazione sono state versate in CD₃OD or CD₃CN, filtrate e analizzate tramite ¹H-NMR e GC. La reazione è stata terminata con abbondante metanolo. Il catalizzatore è stato filtrato ed asciugato in vuoto a rt, mentre il filtrato viene analizzato tramite GC.

IV.4. PARTE SPERIMENTALE RELATIVA AL CAPITOLO III.

IV.4.1. Studio cinetico dell'addizione di TAA a PB; campione 1-TA, tabella III.2.1.[1].

Un pallone 500 mL è stato riempito con 400 mL di toluene e 4.00 g di PB e lasciato sotto vigorosa agitazione per 72 ore. 10.43 mL di TAA (0.15 mol, rapporto molare TAA/B = 2) vengono aggiunti e la reazione viene monitorata per 8 ore tramite prelievo di aliquote di 20 mL. Le aliquote e la miscela di reazione finale a 24 ore vengono coagulate in metanolo, i polimeri recuperati tramite filtrazione, lavaggio con metanolo e asciugatura in vuoto a rt.

IV.4.2. Studio cinetico dell'addizione di TAA a copolimeri SBS con attivazione di BZP e radiazione UV; campione 3-TA, tabella III.2.1.[1].

Provette con tappo a vite da 20 mL vengono riempite con 10 mL di una soluzione di SB₇₉S in toluene ($1.30 \cdot 10^{-3}$ mol_B, 10 g/L), precedente mantenuta sotto vigorosa agitazione per 72 ore, 2.0 mL di una soluzione di toluenica di BZP (2.0 g/L; $1.08 \cdot 10^{-5}$ mol; rapporto molare B/BZP = 120), $9.2 \cdot 10^{-2}$ mL di TAA ($1.30 \cdot 10^{-3}$ mol; rapporto molare B/TAA = 1). Vengono chiuse, posizionate in incubatore UV e irradiate a 365 nm alla potenza di 100 W per il tempo desiderato. I polimeri sono stati recuperati tramite coagulazione in metanolo, filtrazione, lavaggio con metanolo e asciugatura in vuoto a rt.

Parte Sperimentale

IV.4.3. Studio cinetico dell'addizione di TAA a copolimeri SBS con attivazione di BZP e radiazione UV in atmosfera inerte; campione 6-TA, tabella III.2.1.[1].

Provette con tappo a vite da 20 mL sono state riempite in atmosfera inerte di azoto posizionandole all'interno di un tubo da 500 mL con 10 mL di una soluzione di SB₇₉S in toluene anidro ($1.30 \cdot 10^{-3}$ mol_B, 10 g/L), precedente mantenuta sotto vigorosa agitazione per 72 ore, 2.0 mL di una soluzione toluenica anidra di BZP (2.0 g/L; $1.08 \cdot 10^{-5}$ mol; rapporto molare B/BZP = 120), e $9.2 \cdot 10^{-2}$ mL di TAA ($1.30 \cdot 10^{-3}$ mol; rapporto molare B/TAA = 1). Vengono chiuse, posizionate in incubatore UV e irradiate a 365 nm alla potenza di 100 W per il tempo desiderato. I polimeri sono stati recuperati tramite coagulazione in metanolo, filtrazione, lavaggio con metanolo e asciugatura in vuoto a rt.

IV.4.4. Procedura per la tioacetilazione di copolimeri SBS.

I copolimeri SBS sono stati tioacetilati mediante la seguente procedura, esemplificata per il campione **8-TA**, tabella III.2.1.[2]. Un pallone a due colli da 1 L è stato riempito con 5.00 g di copolimero SB₇₉S ($6.47 \cdot 10^{-2}$ mol di B), 500 mL di toluene e lasciati agitare vigorosamente a rt per 72 ore. Si ottiene un gel polimerico. A rt vengono aggiunti 0.105 g di BZP ($5.4 \cdot 10^{-4}$ mol; rapporto molare B/BZP = 120), 4.6 mL di TAA ($6.47 \cdot 10^{-2}$ mol; rapporto molare B/TAA = 1), e si pone il pallone in incubatore UV irradiando alla lunghezza d'onda di 365 nm ad una potenza di 100 W per 4 ore senza agitazione. Il polimero è stato recuperato mediante precipitazione in eccesso di metanolo, filtrazione, lavaggio con metanolo ed asciugatura in vuoto a rt.

IV.4.5. Procedura per l'ossidazione di S(B-TA)S ad S(B-SA)S.

I copolimeri S(B-TA)S sono stati ossidati nei corrispondenti solfonati S(B-SA)S mediante la seguente procedura, esemplificata per il campione 8-SA , tabella III.2.1.[2]. Il gel polimerico proveniente dal processo di tioacetilazione di 5.00 g di SB₇₉S ($6.47 \cdot 10^{-2}$ mol di B) in 500 mL di toluene viene scaldato a 70°C, si aggiunge lentamente acido acetico (92 mL; 1.62 mol; rapporto molare CH₃COOH/B = 25) e molto lentamente perossido d'idrogeno (27.8 mL, 0.33 mol; soluzione acquosa 35wt%; rapporto molare H₂O₂/B = 5). La reazione di formazione *in situ* dell'acido performico è esotermica ed autocatalitica a causa della formazione dei gruppi solfonici acidi sul polimero, per cui bisogna effettuare l'aggiunta goccia a goccia dell'H₂O₂ per evitare la spontanea ebollizione del solvente. A circa metà aggiunta si osserva la formazione di un precipitato flocculoso. Terminata l'aggiunta si lascia raffreddare a rt, si aggiunge un eccesso di acetonitrile e si distilla il solvente in evaporatore rotativo a 35°C evitando la completa asciugatura. L'aggiunta di un ulteriore eccesso di acetonitrile permette la precipitazione del polimero che può essere recuperato tramite filtrazione e asciugatura a rt.

IV.4.6. Procedura per la deacetilazione di S(B-TA)S ad S(B-T)S.

Un pallone da 1 L a tre colli equipaggiato con un agitatore magnetico, viene riempito in atmosfera inerte di N₂ con 5.17 g di LiAlH₄ (0.13 mol, 4 equiv. vs B), 300 mL di THF anidro e lasciato agitare una notte. Un imbuto gocciolatore da 500 mL viene collegato al pallone, riempito con 250 mL di soluzione toluenica di SBS (2.50 g) proveniente dal processo di tioacetilazione, lasciandola ricadere lentamente in circa 1 ora sulla soluzione di LiAlH₄, osservando la formazione di un precipitato polimerico. La miscela risultante è lasciata sotto agitazione per 4 ore. Il polimero viene recuperato tramite precipitazione in metanolo acidificato con

Parte Sperimentale

HCl (pH = 1), filtrazione, lavaggio prima con H₂O acidificata con HCl (pH = 1) e poi con metanolo e asciugatura in vuoto a rt. Resa = 3.43 g.

IV.4.7. Procedura per la tioacetilazione di copolimeri sPSB.

I copolimeri sPSB sono stati tioacetilati mediante la seguente procedura, esemplificata per il campione **9-TA**, tabella III.2.1.[2]. Un pallone a due colli da 500 mL viene riempito con 1.20 g di copolimero multiblocco sPSB₅₅ ($8.65 \cdot 10^{-3}$ mol di B), 200 mL di toluene e lasciati agitare vigorosamente a rt per 72 ore. Si ottiene una sospensione che viene scaldata a 80°C per 1 ora, osservando la completa formazione del gel polimerico. A 50°C vengono aggiunti 0.013 g di BZP ($7.21 \cdot 10^{-5}$ mol; rapporto molare B/BZP = 120), 0.70 mL di TAA ($8.65 \cdot 10^{-3}$ mol; rapporto molare B/TAA = 1) e si pone il pallone in incubatore UV irradiando alla lunghezza d'onda di 365 nm, ed una potenza di 100 W per 4 ore senza agitazione. Il polimero viene recuperato tramite precipitazione in eccesso di metanolo, filtrazione ed asciugatura in vuoto a rt.

IV.4.8. Procedura per l'ossidazione di copolimeri sPSB-TA ad sPSB-SA.

I copolimeri sPSB-TA sono stati ossidati nei corrispondenti solfonati sPSB-SA mediante la seguente procedura, esemplificata per il campione **9-SA**, tabella III.2.1.[2]. A 1.20 g di sPSB₅₅ precedentemente tioacetilato a sPS(B-TA)₅₅ (campione **9-TA**) in 200 ml di toluene si aggiunge lentamente a 70°C acido formico (8.2 mL; 0.216 mol; rapporto molare HCOOH/B = 25) e molto lentamente il perossido d'idrogeno (3.75 mL, $4.33 \cdot 10^{-2}$ mol; soluzione acquosa 35wt%; rapporto molare H₂O₂/B = 5) evitando di portare all'ebollizione il solvente. La formazione *in situ* di acido performico è infatti esotermica ed autocatalitica. A circa metà ag-

Parte Sperimentale

giunta si osserva la formazione di un precipitato flocculoso. Terminata l'aggiunta si lascia raffreddare a rt. Si aggiunge un eccesso di acetonitrile e si distilla il solvente in evaporatore rotativo a 35°C evitando di portare a secco. L'aggiunta di un ulteriore eccesso di acetonitrile permette la precipitazione del polimero che può essere recuperato tramite filtrazione.

IV.4.9. Procedura per la deacetilazione di copolimeri sPSB-TA ad sPSB-T.

A 1.0 g di sPS(B-TA)₅₅, si aggiunge, goccia a goccia, a 70°C una soluzione di etossido di sodio (0.50 g) in metanolo (50 mL). La miscela risultante è lasciata sotto agitazione per 8 ore a 70°C. Il polimero viene recuperato tramite precipitazione in metanolo acidificato con HCl (pH = 1), filtrazione, lavaggio prima con H₂O acidificata con HCl (pH = 1) e poi con metanolo e asciugatura in vuoto a rt.

RINGRAZIAMENTI.

Desidero ringraziare

il *Prof. Alfonso Grassi*, il quale mi ha dato la possibilità di cimentarmi in questo percorso di Dottorato ampiamente innovativo e formativo, e oltre ad insegnarmi quotidianamente la chimica mi guida nel mestiere a mio avviso più difficile e bello che possa esistere dell'arte di ricercare

la *Dr.ssa Cinzia Cuomo*, la *Dr.ssa Sheila Ortega Sánchez* e *Paolo Della Sala*, con i quali la semplice collaborazione lavorativa è andata oltre divenendo amicizia

la *Dr.ssa Patrizia Oliva* e il *Dr. Vito Speranza*, che in un mondo in cui il vero sapere è merce a caro prezzo, mi hanno insegnato parte del loro mestiere illustrandomi rispettivamente le tecniche NMR ed AFM

la *Dr.ssa Patrizia Canton* per la sua collaborazione nell'analisi TEM

il *Prof. Martino Di Serio* e la *Dr.ssa Rosa Vitiello* per la loro collaborazione nei test di catalisi acida

Carmen perché è tutto per me, nonché la sua *Famiglia* per il loro aiuto e per essermi vicini

mio fratello *Luciano*

i miei cugini *Cherubino* e *Angela Albino*

i miei *Amici*, che non elenco solo perché ognuno di loro sa che si può considerare tale

mia *Madre*, mio *Padre* ed i miei *Nonni*, ultimi della lista perché primi nel mio cuore.

«Una vita senza ricerca non è degna per l'uomo di essere vissuta.»

(Platone, Apologia, 37a-38c)