



Università Cà Foscari Venezia
Facoltà di Scienze Matematiche Fisiche Naturali

Dottorato di ricerca in scienze chimiche, 18° ciclo
(A.A. 2002/2003-A.A. 2004/2005)

**Nuovi catalizzatori mesoporosi per reazioni di
ossidazione con acqua ossigenata**

Tesi di dottorato del dott. Filippo Somma, mat. T00269

Coordinatore del dottorato
prof. Paolo Ugo

Tutore del dottorando
prof. Giorgio Strukul

Indice generale

INTRODUZIONE

INDICE	Pag.	2
BIBLIOGRAFIA		23
SCOPO DELLA TESI		27
CATALIZZATORI WO_3-SiO_2 PER L'EPOSSIDAZIONE CON H_2O_2		
INDICE		29
BIBLIOGRAFIA		68
CATALIZZATORI $Nb_2O_5-SiO_2$ PER L'EPOSSIDAZIONE CON H_2O_2		
INDICE		70
BIBLIOGRAFIA		125
CATALIZZATORI $Nb_2O_5-SiO_2$ GRAFFATI PER L'EPOSSIDAZIONE CON H_2O_2		
INDICE		127
BIBLIOGRAFIA		155
CONCLUSIONI		157
RINGRAZIAMENTI		161
APPENDICE		162

Indice

L'ACQUA OSSIGENATA	Pag.	3
GLI EPOSSIDI		9
SINTESI INDUSTRIALE DI EPOSSIDI		10
PROCESSI ETEROGENEI INDUSTRIALI DI OSSIDAZIONE		13
ALTRI CATALIZZATORI DI EPOSSIDAZIONE		19
OSSIDI MISTI DI SILICE E TITANIA		20
BIBLIOGRAFIA		23

Introduzione

L' ACQUA OSSIGENATA

Le reazioni di ossidazione di idrocarburi insaturi sono il metodo più comune per produrre composti ad alto valore aggiunto e fruibili come intermedi chimici di tutti i tipi. E' ben chiaro quindi che costituiscono una parte di primo piano della moderna chimica industriale.

Inoltre un filone di primaria importanza nella chimica delle ossidazioni è la sintesi di epossidi. La necessità di impiegare in questi processi ossidanti economici, eco-compatibili e conformi alle nuove norme di sicurezza ha spinto la ricerca verso lo studio di processi a basso impatto ambientale. In questo senso l'acqua ossigenata risulta essere uno degli ossidanti che racchiude meglio in se queste caratteristiche. Essa infatti rivela parecchi vantaggi rispetto ai classici ossidanti comunemente utilizzati: ha un alto contenuto di ossigeno attivo presente, il 47% in peso e l'unico suo sottoprodotto, risulta essere l'acqua.

Infine non sono da sottovalutare la sua relativa semplicità di "stoccaggio", se in concentrazioni inferiori al 50% e le condizioni blande alle quali si possono effettuare le reazioni di ossidazione, simili a quelle impiegate utilizzando altri ossidanti convenzionali quali ad esempio gli alchilidroperossidi. D'altro canto, pur essendo un forte ossidante la sua stabilità cinetica ne rende praticamente impossibile l'uso in assenza di efficaci e selettivi catalizzatori.

La moderna tecnologia di sintesi di acqua ossigenata si basa sull'osservazione di Manchot il quale nel 1901 osservò che composti organici autossidabili quali l'idrochinone, possono reagire quantitativamente in condizioni basiche per formare perossidi^[1].

La BASF tra il 1935 e il 1945 sviluppò il processo con l'antrachinone (AO Process) (Fig. 1 e 2), che, salvo alcune variazioni di tipo ingegneristico, è tuttora il processo più largamente impiegato per la produzione di acqua ossigenata.

Il processo può essere così descritto:

il 2-alchil antrachinone viene sciolto in un solvente o in una miscela di solventi e viene così idrogenato cataliticamente al corrispondente 2 alchil antraidrochinone. La miscela di solvente e chinoni viene generalmente chiamata "working solution". Normalmente la "working solution" industriale contiene, oltre al 2-alchil-antraidrochinone, anche altri chinoni.

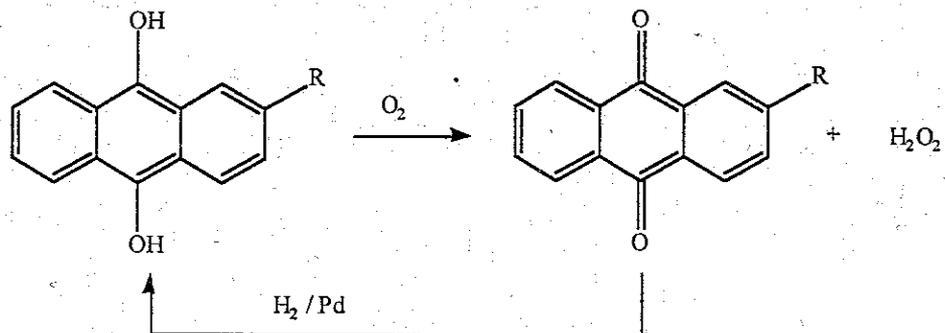


Fig. 1: Reazioni sfruttate nel processo AO.

La "working solution", contenente anche l'alchil antraidrochinone, viene separata dal catalizzatore di idrogenazione e aereata con aria, per riformare l'alchilantrachinone e contemporaneamente l'acqua ossigenata. Quest'ultima viene poi estratta dalla "working solution" con acqua demineralizzata, e viene poi purificata e concentrata tramite frazionamento.

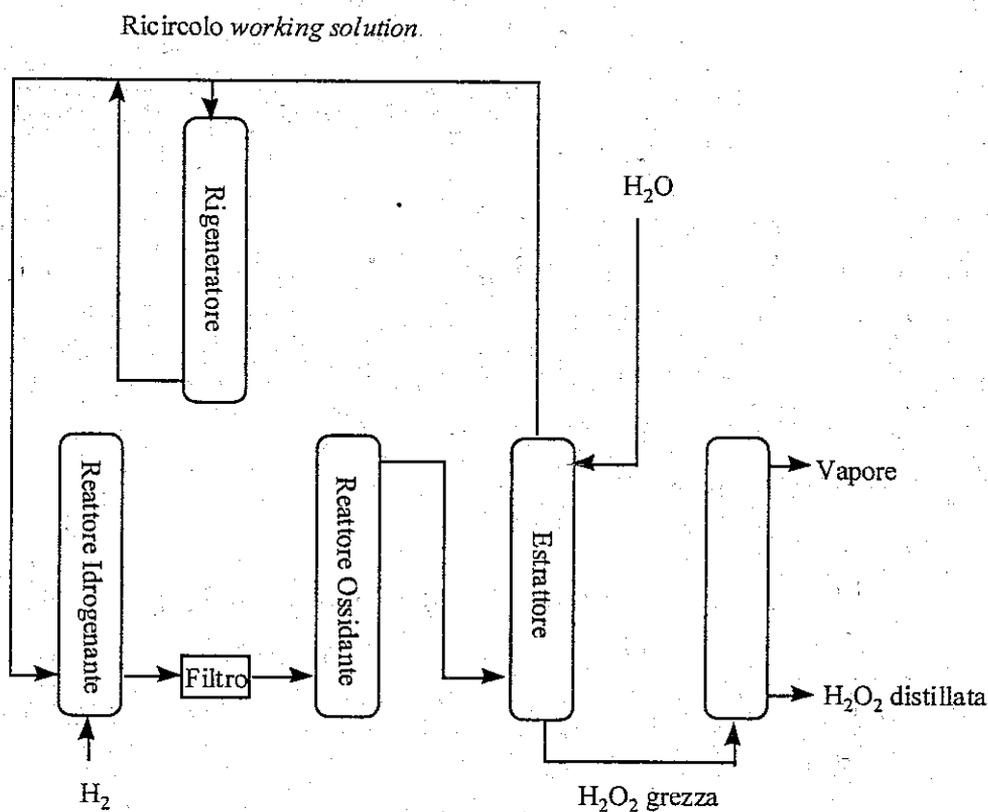


Fig. 2: Schema del processo AO.

La scelta del chinone deve essere fatta con accuratezza per essere sicuri che alcuni criteri siano ottimizzati: la buona solubilità del chinone, la buona solubilità dell' idrochinone, la buona resistenza a ossidazioni non specifiche sono aspetti determinanti per il corretto funzionamento del processo. Anche una bassa formazione di prodotti di degradazione e la loro facilità ad essere rigenerati a specie attive, sono aspetti importanti dell'intero processo. Tuttavia è da sottolineare che, durante il processo, molti sono i sottoprodotti che si possono formare.

L'idrogenazione è il punto cruciale del processo AO. Nell'impianto della BASF veniva utilizzato un catalizzatore a base di nichel raney, il quale lavorava con un leggero eccesso di pressione. Però, vista l'alta reattività del nichel raney verso l'ossigeno, non era possibile alimentare direttamente la "*working solution*" proveniente dal reattore di estrazione.

Un altro problema legato al catalizzatore è la sua limitata selettività: il rapporto tra la formazione di idrochinone e tetraidrochinone (sottoprodotto) è bassa. La BASF ha cercato di ovviare a questo inconveniente pretrattando il catalizzatore con del formiato di ammonio^[2].

Bisogna ricordare inoltre che le proprietà piroforiche del nichel raney e la sua elevata tossicità costringono ad ulteriori spese per la sicurezza. Per queste ragioni nella maggior parte degli impianti dove si utilizza il processo AO il nichel raney è stato sostituito con catalizzatori di idrogenazione a base di palladio, ciò nonostante in alcuni stabilimenti catalizzatori a base di nichel sono tuttora usati.

Il palladio è più selettivo, altamente stabile rispetto ai residui di acqua ossigenata e soprattutto è più facile da maneggiare. La Degussa ha infatti sostituito il nickel raney con il nero di palladio in molti dei suoi impianti^[3]. I maggiori vantaggi dell'idrogenazione effettuata dalla Degussa sono: una conversione quasi quantitativa dell'idrogeno e l'utilizzo di un catalizzatore non piroforico e facilmente riattivabile. Un ulteriore cambiamento è stato apportato dalla Laporte Chemicals utilizzando del palladio supportato^[4]. Questo tipo di catalizzatore permette una più facile filtrazione e ricircolazione del catalizzatore stesso.

Il problema comune a tutti questi metodi è che il catalizzatore deve essere rimosso prima della formazione dell'acqua ossigenata. Se questo non avviene, all'interno del reattore l'acqua ossigenata può dismutare.

Nella produzione d'acqua ossigenata una alternativa al processo AO è il processo sviluppato dalla Shell Chemicals basato sull'ossidazione del 2-propanolo.

Nel 1954 Harris^[5] scoprì che l'ossidazione di un alcol primario o secondario portava alla formazione di acqua ossigenata e del corrispondente chetone o aldeide. Solo l'isopropanolo (Fig. 3) però, era utilizzabile a livello industriale, in quanto le aldeidi derivanti dalla reazione di alcoli primari, sono facilmente riossidabili.

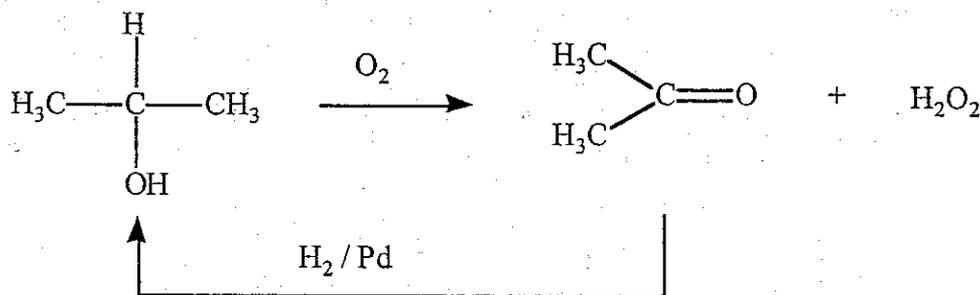


Fig. 3: Reazioni sfruttate nel processo di ossidazione dell'isopropanolo.

L'ossidazione del 2-propanolo in fase liquida non richiede un catalizzatore particolare perché è catalizzata da una piccola quantità di acqua ossigenata aggiunta all'effluente. La resa in acqua ossigenata derivante da questo processo è tra il 90% e il 94%.

Dal 1954 al 1980 la Shell Chemicals mise in funzione un impianto di 15000 t/anno che usava questa tecnologia.

Durante gli anni, sono stati proposti altri metodi per la preparazione e la purificazione dell' H_2O_2 ma nessuno di essi ha mai avuto uno sviluppo industriale. Ad esempio: l'auto ossidazione di isomeri del benzil metil alcol con ossigeno molecolare, sviluppato dalla Arco^[6].

La Du Pont ha, poi, brevettato^[7] un nuovo processo dove ossigeno e idrogeno vengono mescolati tra loro ad alte pressioni e fatti reagire cataliticamente attraverso un catalizzatore di Pd su Carbone, operante in una sospensione acida. Il processo è stato rapidamente abbandonato a causa della pericolosità di miscele H_2/O_2 sotto pressione in presenza di catalizzatore.

Recentemente la ricerca scientifica ha ripreso interesse per la sintesi di H_2O_2 a partire da miscele ossigeno/idrogeno, ma non ci sono ancora applicazioni industriali.

Dunque al giorno d'oggi la maggior parte dell'acqua ossigenata (il 90% circa) viene prodotta con impianti che si avvalgono del processo AO. E' bene sottolineare che perché questa tecnologia possa generare profitto occorrono impianti di dimensioni elevate. L'accumulo di grandi quantità di acqua ossigenata e le grandi dimensioni richieste agli impianti sono la causa da un lato di alti costi di trasporto che gravano sul costo finale dell'acqua ossigenata stessa e dall'altro favoriscono situazioni quasi di monopolio da parte di poche ditte che di fatto gestiscono il suo prezzo finale che rimane relativamente elevato (0,6-0,7 euro/Kg). L'uso di acqua ossigenata nell'industria è riassunto nella seguente tabella (Tab. 1).

Produzione di acqua ossigenata (2003) (100%) 3.200.000 tonnellate

(usabile in soluzioni al 35%, 50%, 70% (in peso))

Usi:

56%	industria della carta	
18%	industria tessile	
6%	purificazione delle acque	
11%	industria chimica:	composti perossidici epossidi plastificanti epossidici ossidi di ammine
9%	altri usi	

Tab. 1: *Produzione ed usi dell'acqua ossigenata.*

Come si osserva, malgrado i vantaggi per quanto riguarda i criteri citati relativi alla salvaguardia ambientale, l'uso di acqua ossigenata in chimica organica industriale è relativamente modesto. Questo è dovuto anche alla presenza di alcuni aspetti negativi che possono essere riassunti in questo modo:

- l'acqua presente nell'ambiente di reazione può condurre a reazioni secondarie di idrolisi e spesso è poco compatibile con il substrato da ossidare o con il solvente;
- l' H_2O_2 tende almeno in parte a decomporre per via radicalica nell'ambiente di reazione;
- l' H_2O_2 ha una bassa nucleofilità che la rende un ossidante cineticamente poco efficace;
- l' OH^- è un pessimo gruppo uscente, qualità invece necessaria per la buona riuscita di alcune reazioni di ossidazione (ad esempio l'ossidazione di Baeyer Villiger).

Al giorno d'oggi, dunque, l'acqua ossigenata, pur non essendo ancora conveniente nella sintesi di basic chemicals, soprattutto per ragioni di costo, può essere l'ossidante adatto per la

sintesi di fine chemicals. Inoltre, la continua ricerca rivolta alla sintesi diretta di H_2O_2 da H_2 e O_2 lascia intravedere, almeno per il prossimo futuro, la possibilità di disporre di acqua ossigenata a prezzi più bassi di quelli attuali e quindi l'opportunità di sfruttarla commercialmente ed economicamente anche in applicazioni di base.

GLI EPOSSIDI

Al momento attuale, dunque, l'uso di acqua ossigenata è relativamente limitato e imperniato sulla sintesi di intermedi nella sintesi di fine e speciality chemicals. In questo senso, particolare interesse sembra assumere la sintesi di epossidi. Questi sono composti organici caratterizzati da un eterociclo a tre atomi: la tensione dell'anello rende gli epossidi particolarmente reattivi in presenza di una larga serie di composti chimici; le reazioni più frequenti prevedono l'aggiunta di sostanze contenenti idrogeno attivo, come ad esempio l'acqua, l'ammoniaca, diversi tipi di acidi e alcoli. La reazione procede dando luogo alla formazione di prodotti d'apertura dell'anello ossiranico (Fig. 4)^[8]:

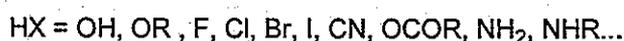
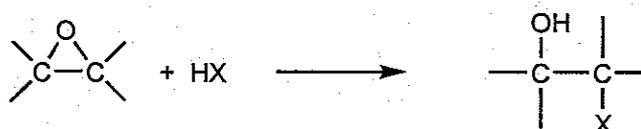


Fig. 4: Esempio di apertura di anello ossiranico.

Gli epossidi, inoltre, possono dare diversi riarrangiamenti, tra cui i più importanti sono il quello ad alcol allilico in ambiente basico (Fig. 5), e l'isomerizzazione acido (Fig. 6) catalizzata che porta alla formazione di composti carbonilici^[9]:

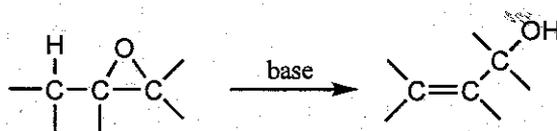


Fig. 5: Esempio di riarrangiamento ad alcol allilico.

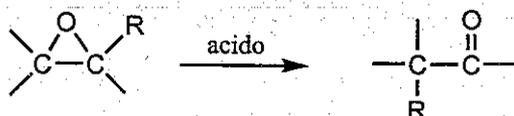


Fig. 6: Esempio di isomerizzazione.

La riduzione degli epossidi (Fig. 7) in presenza di diversi agenti riducenti porta alla formazione di alcoli^[8]:

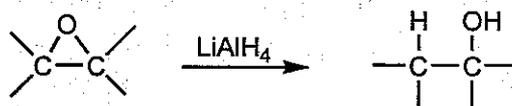


Fig. 7: Esempio di riduzione.

L'ampia gamma di reazioni che possono coinvolgere gli epossidi conferisce loro una notevole importanza commerciale, infatti essi sono impiegati per la produzione di insetticidi, fragranze, materie plastiche, resine, lubrificanti e detergenti; inoltre, la possibilità di utilizzarli in reazioni stereospecifiche li rende utilizzabili anche nell'industria farmaceutica e degli specialty chemicals.

La versatilità d'uso di questa classe di composti ha fatto sì che la ricerca sviluppasse tecnologie sempre più efficienti per avere a disposizione quantità sempre crescenti di epossidi a basso prezzo.

SINTESI INDUSTRIALE DI EPOSSIDI

Per quanto riguarda la produzione industriale, esistono diversi processi per la sintesi di epossidi; il più antico processo industriale fu introdotto, durante la prima guerra mondiale, in Germania dalla BASF e prevede la deidrociorazione di cloridrina (Fig. 8) per la produzione di ossido di etilene e propilene^[10].

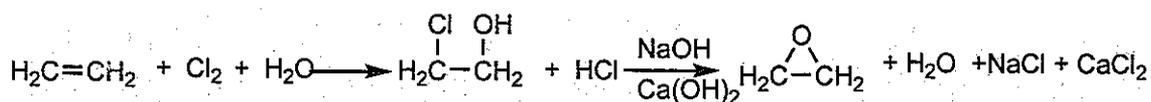


Fig. 8: Deidrociorurazione di cloridrina.

Con la nascita di nuovi processi, l'eossidazione via cloridrina è stata quasi del tutto soppiantata, a causa di numerosi inconvenienti, quali la produzione di CaCl_2 , sottoprodotto difficilmente smaltibile, e dell'utilizzo di sostanze poco convenienti come il cloro gassoso e l'acido cloridrico.

Processo più recente per la produzione specifica di ossido di etilene è l'ossidazione diretta di olefine mediante l'uso di ossigeno gassoso, catalizzata da Argento metallico supportato su allumina. In figura (Fig. 9) è riportato lo schema proposto e recentemente aggiornato, che tiene conto delle evidenze sperimentali osservate^[11].

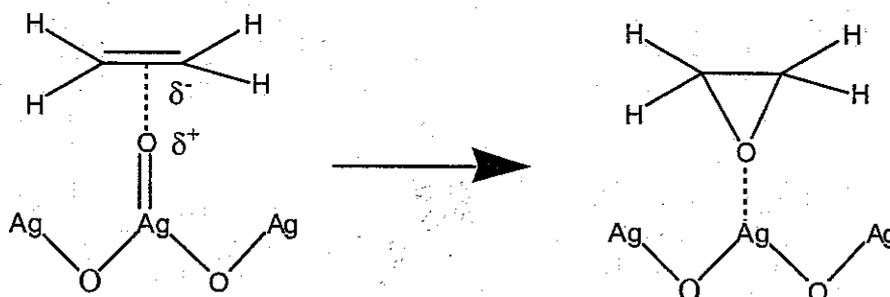


Fig. 9: Attivazione di O e formazione dell'eossido su catalizzatore di Ag.

Tale processo, commercializzato prima dalla Union Carbide, poi dalla Shell, ha sostituito il più antico processo via cloridrina.

Attualmente si riesce a raggiungere una selettività maggiore del 80% utilizzando un catalizzatore di argento supportato su allumina promosso da cloruri e metalli alcalini o alcalino terrosi^[12]. Recentemente l'applicazione di questo catalizzatore supportato è stata estesa, grazie a nuove migliorie, all'eossidazione di altre olefine quali propilene^[13a] butadiene, norbornene e vinil piridine^[13b-c] anche se con risultati più modesti. Anche l'oro supportato si è rivelato essere un buon catalizzatore per l'eossidazione del propilene^[14], non esistono tuttavia applicazioni industriali. In ogni caso questi catalizzatori sono attivi solo per

eossidazioni effettuate in fase gas e la loro reattività verso olefine funzionalizzate non è stata ancora accertata.

Altra via per la produzione di epossidi è l'ossidazione di olefine in presenza di alchilidroperossidi o acidi perossicarbossilici; a tale proposito la Halcon diede vita al noto processo *Oxirane* (Fig. 10), che sfrutta l'ossidazione con perossidi organici catalizzata da complessi solubili di Molibdeno o Vanadio^[15]:

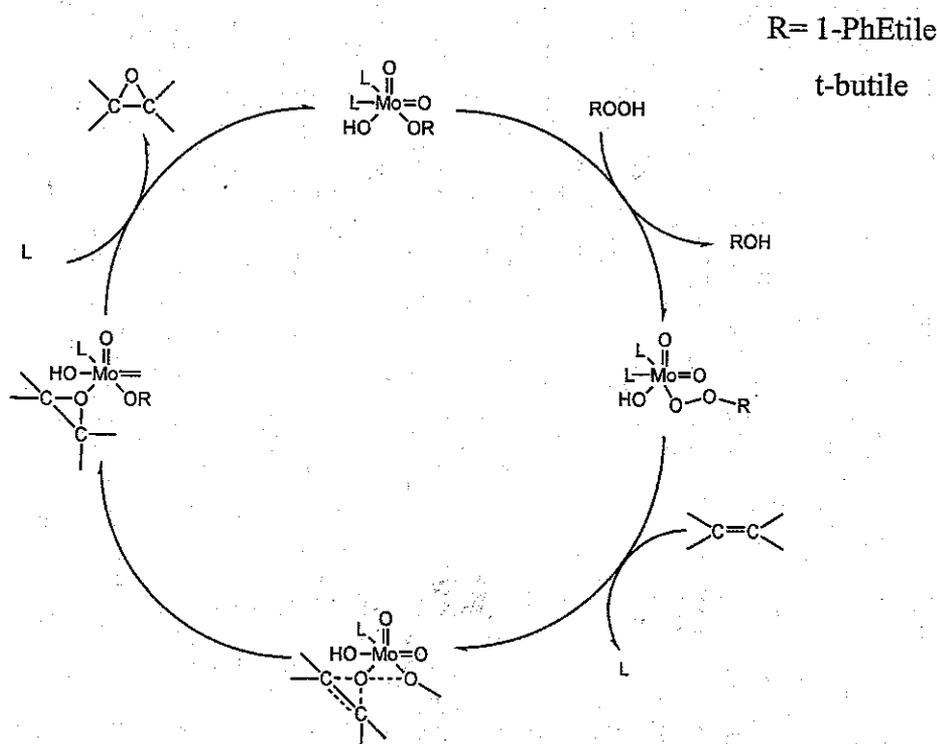


Fig. 10: Ciclo catalitico relativo al processo Oxirane.

Il meccanismo di reazione, proposto da Bartlett^[16], procede attraverso la formazione di uno stato di transizione a "farfalla", che successivamente porta alla formazione dell'eossido.

Questo metodo presenta un'elevata selettività in presenza di diversi substrati e offre il vantaggio di poter utilizzare agenti ossidanti economici, stabili e scarsamente corrosivi.

Tuttavia l'uso di alchilidroperossidi implica che per ogni molecola di eossido prodotta se ne ottenga una di alcol. Generalmente gli alcoli così prodotti (prevalentemente *l*-feniletanolo e *t*-butanolo) vengono usati dopo opportune trasformazioni nella produzione di plastiche

(stirene) o additivi per benzine (isobutene). Tuttavia queste ulteriori trasformazioni dei sottoprodotti comportano costi aggiuntivi e possono condizionare economicamente il costo dell'ossido di propilene.

L'ossidazione stechiometrica di olefine mediante peracidi organici (Fig. 11) è la più usata nella sintesi di laboratorio; il peracido maggiormente utilizzato è l'acido metacloroperbenzoico:

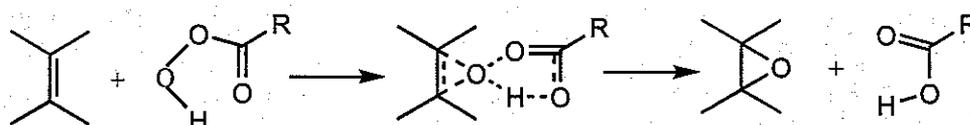


Fig. 11: Esempio di ossidazione diretta di olefine con peracidi organici.

Purtroppo questa via è di difficile applicazione su scala industriale, poichè presenta un notevole grado di pericolosità, data l'alta reattività dei peracidi ad elevata concentrazione, e richiede la separazione e lo smaltimento di quantità stechiometriche di acido carbossilico o la sua riossidazione a peracido.

PROCESSI ETEROGENEI INDUSTRIALI DI OSSIDAZIONE

Nel corso degli anni sono stati messi a punto un gran numero di catalizzatori omogenei rivelatisi attivi e selettivi in queste reazioni e potenzialmente applicabili anche in campi strategici come l'industria farmaceutica, l'agrochimica e la produzione di "fine chemicals".

L'uso di catalizzatori solubili presenta però un grosso svantaggio: la separazione dall'ambiente di reazione. Per questo motivo questi processi non risultano di facile applicazione su larga scala. Una delle linee di tendenza della catalisi è appunto il trasferimento delle conoscenze acquisite allo sviluppo di sistemi a separazione di fase. Tale obiettivo è stato perseguito o conducendo la reazione in due fasi non miscibili, dove il catalizzatore è sciolto in una fase e il prodotto invece solubile nell'altra, o immobilizzando il catalizzatore su un supporto insolubile^[17].

Per quanto riguarda le reazioni di epossidazione, è molto richiesto lo sviluppo di catalizzatori stabili, riciclabili e che abbiano una velocità di epossidazione ed una selettività paragonabili ai catalizzatori omogenei.

Il primo vero catalizzatore eterogeneo per l'eossidazione, utile per reazioni in fase liquida, fu scoperto dai ricercatori della Shell^[18]. La titania su silice offrì una valida alternativa al processo Halcon/ARCO^[19].

Nel 1970 la Shell ha prodotto un catalizzatore di $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ che viene preparata impregnando silice con un precursore di Ti(IV), quale ad esempio del TiCl_4 (Fig. 12).

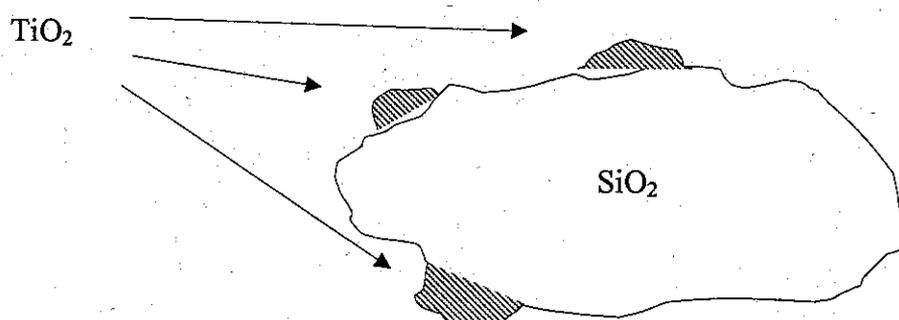


Fig. 12: Rappresentazione del catalizzatore Shell.

La quantità di TiO_2 incorporabile è strettamente legata al numero di gruppi silanici liberi sulla superficie e disponibili all'“ancoraggio”. Questo materiale risulta essere idrofilo e attivo solo usando degli alchilidroperossidi come ossidanti. E' da osservare che la selettività è simile a quella osservata nel caso dei noti catalizzatori a base di $\text{Mo}^{[20]}$. Tuttavia in presenza di H_2O_2 il catalizzatore Shell subisce una rapida disattivazione.

Sheldon^[21] attribuì la scarsa attività catalitica con H_2O_2 e, al contrario, il buon funzionamento con alchilidroperossidi di questo catalizzatore allo scarso isolamento degli atomi di Ti(IV) (“*site isolation*”) sulla superficie e all'acidità di Lewis del Ti(IV) che proviene dall'effetto elettrone-attrattore del legante Si-O.

Il meccanismo di reazione proposto vede la formazione come specie attiva di un Ti alchil perosso gruppo, formato per interazione con l'ossidante (Fig. 13).

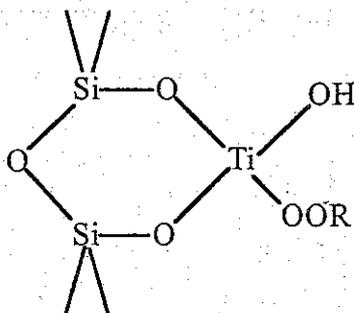


Fig. 13: coordinazione di un alchilidroperossido su centro attivo di Ti.

In letteratura sono presenti molti articoli sulle proprietà strutturali di questi ossidi, sono invece meno numerose le citazioni sulle proprietà catalitiche di questo catalizzatore.

Le $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ sono suscettibili al rilascio di metallo (*leaching*) e diventano stabili solo dopo un certo tempo di attività^[23]. Uno studio effettuato su un modello di questi ossidi supportati ha dimostrato che uno dei legami Ti-O-Si viene rotto durante la formazione del perosso complesso; in questo modo il sito attivo del titanio è meno legato alla matrice e più propenso alla lisciviazione^[23].

Una valida alternativa per la preparazione di titanio silici maggiormente disperse è l'utilizzo di precursori organici di Ti quali $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ ^[24], $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_x(\text{acac})_{4-x}$ ^[25].

Successivamente è stato scoperto che sistemi cristallini sempre di $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ potevano essere adatti all'ossidazione. Le titanio silicaliti scoperte all'Enichem rappresentano una pietra miliare nella storia dei catalizzatori solidi per l'eossidazione.

Taramasso et al., ricercatori dell'Enichem^[26], hanno preparato un solido cristallino microporoso a base di Ti, Si e O. Questo solido, avente la struttura di una silicalite-1 (Fig. 14), è stato chiamato appunto TS-1 ed ha trovato presto brillanti applicazioni industriali.

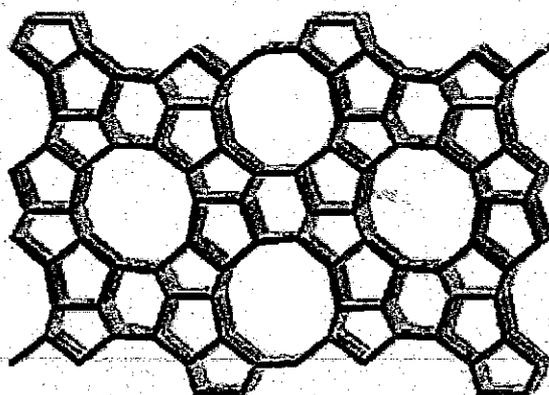


Fig. 14: Struttura della TS1.

All'interno della struttura cristallina è inserito il Ti(IV) isomorficamente sostituito ad atomi di Si. Esso è considerato il sito cataliticamente attivo. Il reticolo cristallino contiene una percentuale massima di Ti pari al 2,5%

Si ritiene che l'attivazione di H_2O_2 proceda attraverso un intermedio simile a quello già visto per i sistemi già trattati, ma in questo caso viene coordinata una molecola di H_2O_2 al posto dell'alchilidroperossido (Fig.15).

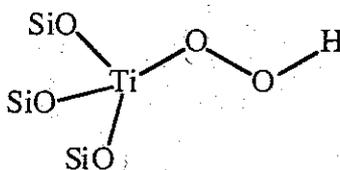


Fig. 15: Coordinazione di H_2O_2 su TS1.

La scoperta delle TS-1 e delle loro capacità catalitiche nelle ossidazioni dei composti organici con H_2O_2 , ha aperto nuove vie agli sviluppi tecnologici nelle ossidazioni in fase liquida e ha dimostrato che l' H_2O_2 può effettivamente essere un agente ossidante selettivo, se accoppiato a catalizzatori eterogenei, come le titaniosilicaliti.

Le applicazioni di questi solidi sono state molto soddisfacenti e hanno consentito di impiegarli come catalizzatori in processi chimici su scala commerciale.

Possiamo ricordare il processo di ossidazione del fenolo a catecolo e idrochinone impiegato all'Enichem a Ravenna (Fig. 16) e il processo di amossidazione di cicloesano per la sintesi dell'intermedio per la produzione del Nylon 6, in funzione presso l'Enichem di Porto Marghera (Fig. 17).

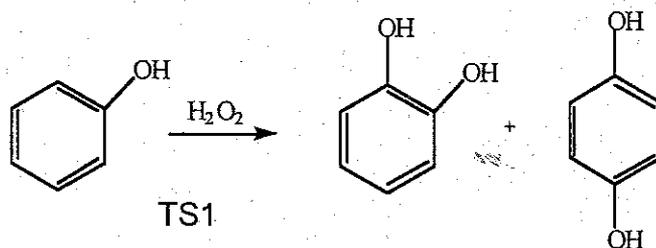


Fig. 16: Reazione di ossidazione del fenolo a catecolo.

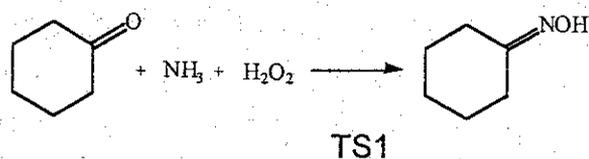


Fig. 17: Reazione di amossidazione del cicloesano.

Il vantaggio principale di questa tecnologia rispetto a quella precedentemente usata sta nel fatto che c'è una significativa diminuzione di ammonio solfato quale sottoprodotto e una totale eliminazione di emissioni di NO_x e SO_2 .

Anche nella sintesi di epossidi (Fig. 18) tali catalizzatori hanno trovato brillanti applicazioni con selettività superiori al 99% lavorando in condizioni assai blande (temperatura dell'ordine dei 50°C)

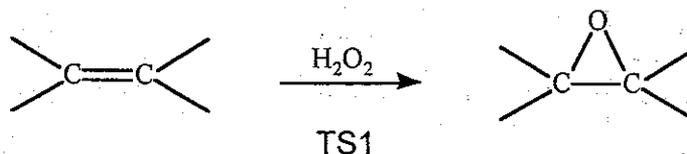


Fig. 18: Reazione di epossidazione di olefine.

Dunque, si può riassumere che nell'uso di acqua ossigenata i punti chiave che rendono le titanio silicaliti uniche fra i catalizzatori industriali sono:

- La presenza di siti isolati di titanio capaci di attivare l'acqua ossigenata senza decomporla, a differenza di quanto accade in sistemi di titania su silice (Fig. 19);

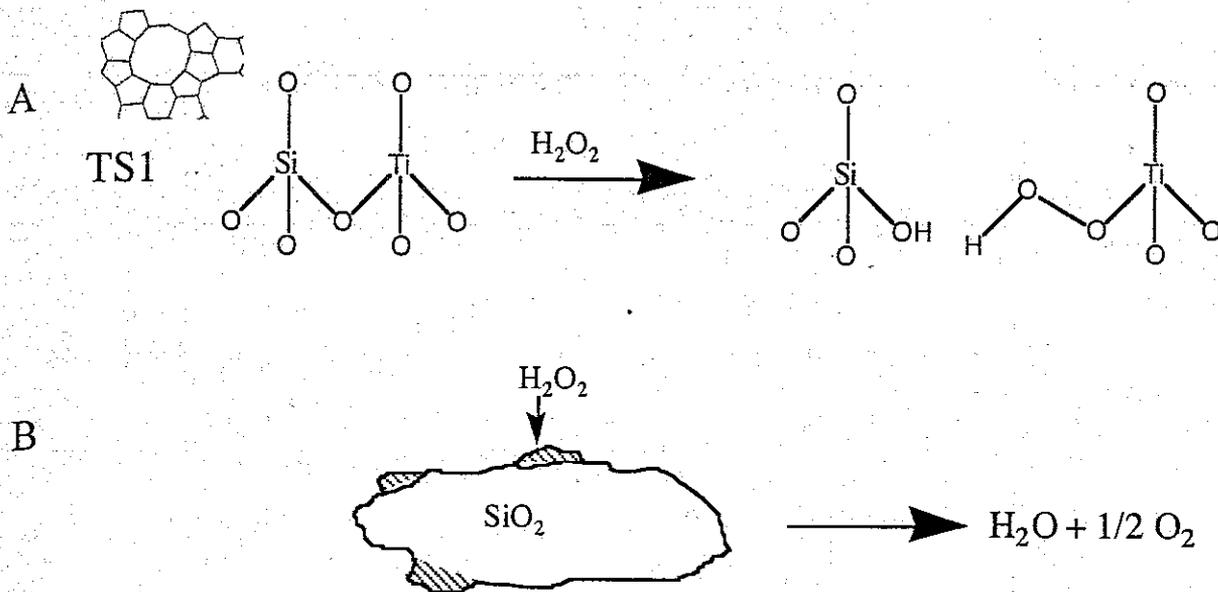


Fig. 19: Attivazione di H_2O_2 su TS1 (A) e decomposizione su titanio su silice (B).

- Una struttura tetraedrica (Fig. 19 A) precisa e con geometria altamente regolare in cui gli atomi di titanio atomicamente dispersi sono in grado di ottimizzare l'attivazione di H_2O_2 ed il trasferimento di ossigeno;
- L'incorporazione del titanio nella struttura zeolitica della silicalite che elimina ogni problema di lisciviazione in condizioni di reazione;
- La natura essenzialmente idrofobica (Fig. 20) del materiale che facilita la diffusione di substrati organici verso i siti cataliticamente attivi (stadio spesso critico nelle reazioni condotte in fase liquida).

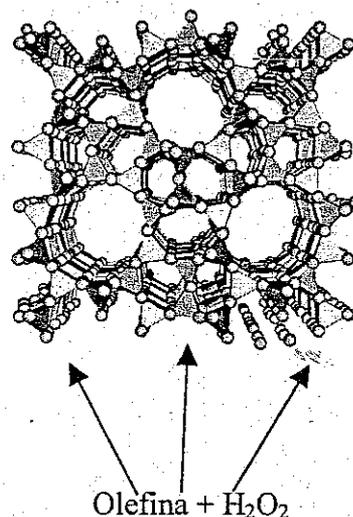


Fig. 20: Schema di adsorbimento del substrato organico nella struttura idrofoba della TS1.

Benché siano degli ottimi catalizzatori le titanio silicaliti presentano tuttavia dei limiti dal momento che solo pochi metalli (Ti, Cr, V, Sn), i cui cationi abbiano dimensioni limitate, possono essere incorporati nella struttura cristallina zeolitica. Metalli di dimensioni maggiori, infatti, distorcendo troppo la struttura, non possono accedervi; oltre a ciò la struttura cristallina microporosa impedisce a substrati di dimensioni maggiori ai 5-6 Å, come ad esempio quelli generalmente usati in chimica fine, di penetrare all'interno dei pori.

L'uso delle Titanio-Silicaliti appare perciò indicato solamente in un numero limitato di casi, anche se importanti, e non può essere esteso a substrati ingombranti. La ricerca si è di conseguenza indirizzata verso lo studio di nuovi sistemi in grado di ovviare a tali limitazioni.

ALTRI CATALIZZATORI DI EPOSSIDAZIONE

Il panorama fino ad ora illustrato mostra come i catalizzatori eterogenei di ossidazione, attivi con H_2O_2 o altri ossidanti perossidici, sfruttino essenzialmente il titanio come fase cataliticamente attiva.

E' necessario evidenziare, tuttavia, che in catalisi omogenea, anche complessi di altri metalli, quali vanadio, molibdeno, tungsteno, osmio, platino, renio ecc., mostrano eccellenti proprietà catalitiche.

In particolar modo alcuni poliosso-complessi contenenti metalli quali Tungsteno e Molibdeno si sono mostrati particolarmente attivi. Grazie a questi è stato possibile realizzare un'ampia gamma di reazioni di epossidazione di olefine e alcoli allilici^[27]. In particolare Venturello ha focalizzato l'attenzione sull'uso di polifosfotungstati^[28] (Fig. 21).

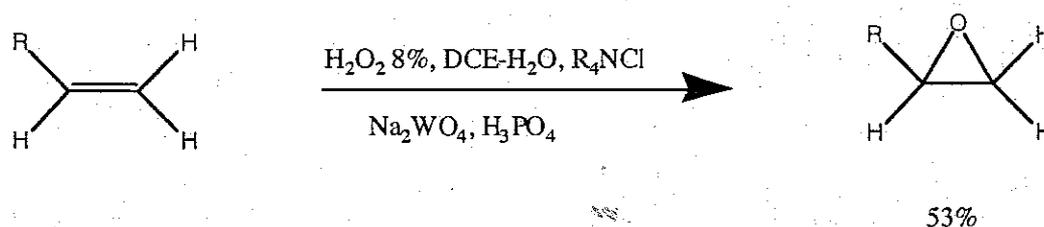
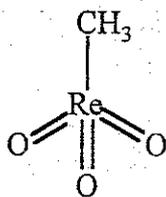


Fig. 21: Reazione studiata da Venturello

Il sistema richiede un eccesso di substrato olefinico e la resa in epossido non supera il 53%.

Il catalizzatore più attivo per l'epossidazione di olefine con l' H_2O_2 è il metiltriossorenio (MTO) (Fig. 22).

Fig. 22: *Metiltriossorenio.*

Il sistema MTO/H₂O₂ è attivo già a bassissime temperature ed è in grado di epossidare selettivamente un'ampia gamma di olefine, secondo un meccanismo che prevede l'attacco da parte di un alchene nucleofilo all'ossigeno perossidico del sistema MTO/H₂O₂^[29]. Tuttavia la presenza di fase acquosa in questi sistemi causa reazioni secondarie acido-catalizzate (apertura dell'anello), che fanno diminuire la selettività di questi catalizzatori.

In conclusione, va ribadito che la gran parte dei sistemi omogenei studiati per diversi motivi quali la difficile recuperabilità, la scarsa selettività, la difficile rigenerabilità e la scarsa stabilità nell'ambiente di reazione, non trovano applicazioni industriali se non di nicchia, come ad esempio per la sintesi di epossidi chirali. Anche in questo caso i complessi di titanio preparati da Ti(OPr-*i*)₄ e dietil tartato si sono mostrati attivi in reazioni di epossidazione di alcoli allilici con alchilidroperossidi e portano alla formazione di epossidi chirali^[30-31]. Questi catalizzatori trovano applicazione ad esempio nella sintesi commerciale del glicidolo.

OSSIDI MISTI DI SILICE E TITANIA

Ossidi misti di titania-silice sono usati per parecchie reazioni come riassunto in tabella (Tab.1).

Inoltre questo materiale può esser utilizzato come rivestimento protettivo per l'acciaio per reazioni di ossidazione o di attacco da parte di agenti chimici^[89], rivestimento antiriflesso per le lenti degli occhiali^[32] e come materiale vetroso con alto coefficiente di espansione e alto indice di rifrazione^[33-34]; in tabella (Tab. 2) sono citate alcune applicazioni. La titania silice prende i suoi vantaggi non solo dalle proprietà della TiO₂ (buon semiconduttore e supporto catalitico) e dalla SiO₂ (termicamente stabile e meccanicamente resistente) ma anche dalle interazioni della TiO₂ con la SiO₂.

Catalizzatore	Metodo di preparazione	Reazioni	Rif.
TiO ₂ -SiO ₂	<i>Sol-Gel</i>	Fotodecomposizione di fenoli clorurati	[35a]
TiO ₂ -SiO ₂	<i>Sol-Gel/CVD</i>	Fotoriduzione di CO ₂	b
TiO ₂ -SiO ₂	<i>Sol-Gel</i>	Fotodecomposizione di rhodamine-6G e fenolo	c
TiO ₂ -SiO ₂	<i>Sol-Gel</i>	Ossidazione fotocatalitica C ₂ H ₄	d
TiO ₂ -SiO ₂	<i>Sol-Gel</i>	Isomerizzazione di 1-butene	e
TiO ₂ -SiO ₂	<i>Sol-Gel</i>	Idrocracking del decano	f
TiO ₂ -SiO ₂	<i>Sol-Gel</i>	Ossidazione selettiva di cicloesene con TBHP	g
TiO ₂ -SiO ₂	<i>Sol-Gel</i>	Ossidazione di benzene e toluene H ₂ O ₂	h
TiO ₂ -SiO ₂	<i>Sol-Gel/coprec.</i>	Eossidazione di olefine con TBHP/NBHP	i

Tab. 2: Applicazioni della titania silice.

Tra i vari tipi di materiali amorfi la silice titania è sicuramente il più importante come catalizzatore di eossidazione. La sintesi via *Sol-Gel* di un solido misto di silice e titania consente di diluire il Ti nel Si a livello quasi atomico^[36]. Un'idrolisi acida catalizzata degli alcossidi di Ti e Si e la conseguente policondensazione sono i passaggi chiave per ottenere un materiale ad alta area superficiale. La procedura di essiccamento di questi gel gioca un ruolo importante per la loro morfologia^[36c]. Confrontati con una evaporazione convenzionale che conduce alla formazione di xerogel microporosi, l'estrazione del solvente in condizioni supercritiche porta invece alla formazione di gel di tipo meso-macroporosi.

Una buona dispersione del Ti sulla matrice dell'ossido misto è auspicabile nel caso che il materiale finale sia destinato ad essere usato come catalizzatore di eossidazione. Tuttavia

una titania pur così ben dispersa mostra attività e selettività non paragonabili a quelle delle titanio silicaliti^{[36c][37]}.

Baiker e collaboratori^[38] riportano numerosi esempi in letteratura di come questi solidi misti siano cataliticamente attivi e fortemente selettivi verso l'eossidazione di vari substrati, qualora la reazione venga condotta con terbutilidroperossido (TBHP), attività e selettività invece non riscontrata se viene usata l' H_2O_2 come ossidante. Ciò dimostra però che, sebbene l'acqua ossigenata non venga attivata, la struttura cristallina, caratteristica dei materiali zeolitici come la TS-1, non è una condizione indispensabile per ottenere un sistema cataliticamente attivo^[39].

Purtroppo negli ossidi misti di TiO_2 - SiO_2 prodotti via *Sol-Gel*, la "site isolation" può essere controllata solo attraverso lo studio delle condizioni ottimali di gelazione, in modo tale che il Ti venga uniformemente distribuito all'interno della struttura silicea. Nel caso in cui ciò non avvenga è possibile la formazione di cristalliti di TiO_2 (Fig. 22).

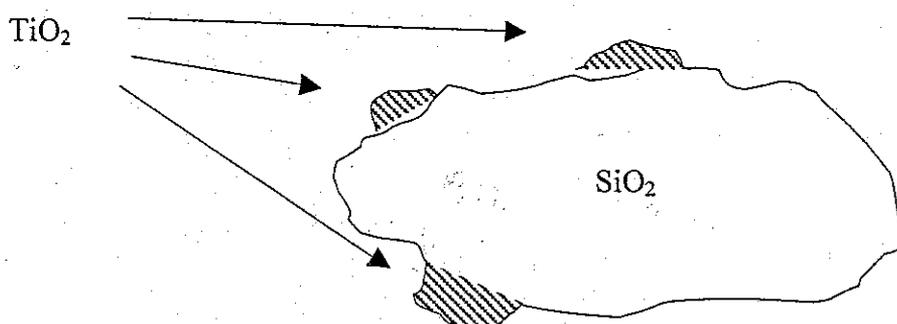
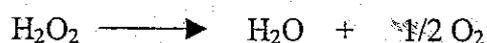


Fig. 22: Formazione di agglomerati di titanio su una matrice di silice.

Anche in questo caso, dunque, la presenza di legami O-Ti-O è responsabile della decomposizione radicalica dell'acqua ossigenata:



Questo spiega perché gli ossidi amorfi di TiO_2 - SiO_2 , in cui il titanio non è ben disperso nella matrice, sono poco attivi nelle reazioni di ossidazione con l'acqua ossigenata.

Bibliografia

- [1] W. Manchot *Liebigs Ann. Chim.*, (a) **314**, 377, (1901); (b) **316**, 311, (1901)
- [2] BASF DE 801840
- [3] Degussa DE 1542089
- [4] Laporte Chemicals Ltd, GB 718306
- [5] Shell Development Corp. US 2871104
- [6] a): Arco Chemicals Technoogy L.P., CA 2099173
b): Arco Chemicals Technoogy L.P., US 5268160
- [7] Becco, US 2537516, L.H. Dawsey, C.K. Muehlhausser e R.R. Umhoefer
- [8] N. L. Allinger, M. P. Cava, D. C. De Jongh, C. R. Johnson, N. Le Bel, C. L. Stevens,
"Chimica Organica", Zanichelli (1986)
- [9] P. C. Vollhardt, N. E. Schore, "Chimica Organica", Zanichelli (1997)
- [10] B. E. Leach, "Applied Industrial Catalysis", Academic Press (1983)
- [11] R.A. Van Santen and H.P.C.E. Kuipers, *Adv. Catal.*, **35**, 265, (1987)
- [12] a): K.A. Jørgensen, *Chem. Rev.*, **89**, 431 (1989)
b): W.M.H Sachtler, C. Backx and R.A. van Setten, *Catal. Rev.*, **23**, 127, (1981)
c): D.M. Minahan, *J. Catal.*, **158**, 109, (1996)
- [13] a): G.Lu and X. Zuo, *Catal. Lett.*, **58**, 67, (1999)
b): J.R. Monnier and P.J. Muehlbauer, *U.S. Patent* 5,145,968,(1992)
c): J.R. Monier, *Stud., Surf., Sci. Catal.*, **110**, 135, (1997)
- [14] a): M.Haruta, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **110**, 123, (1997)
b): T.Hayashi, K. Tanaka and M.Haruta, *J. Catal.*, **178**, 566, (1998)
- [15] K. Weissermel, H. J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*", Wiley (1997)
- [16] P. D. Bartlett, *Rec. Chem. Prog.* **18** (1957) 111
- [17] B. Cornils, E. Wiebus, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 115 (1996)
- [18] a): F. Wattimena and H.P. Wul, *British Patent* 1, 249, 079, (1971) (to Shell)
b): H.P. Wulff, *U.S. Patent* 3, 829, 392, (1974)
c): H.P. Wulff, *U.S. Patent* 3, 923, 843, (1975)

- [19] R.A. Sheldon, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (B.Cornils and W.A. Hermann eds) VCH, Weinheim, 1996, Vol.1 p.411)
- [20] R.A. Sheldon, J.A. Van Doorn, C.W.A. Schram and A. J. De Long, *J. Catal.*, **31**, 438, (1973)
- [21] R.A. Sheldon, I.C.W.E. Arends and H.E.B. Lemmers, *Support Reagents and Catalysis in Chemistry* (B.K. Hodnett, A.P. Kybett, J.H. Clark and K. Smith eds) Royal Society of Chemistry, Limerick 1997 p.37
- [22] R.A. Sheldon, e J.A. van Doorn, *J. Catal.*, **31**, 427, (1973)
- [23] H.C.L. Abbenhuid, S. Krijnen and R.A. van Santen, *Chem. Commun.*, 331, (1997)
- [24] a): J.M. Fraile, J.I. Garcia, J.A. Mayoral, L.C. de Mènorval, e F. Rachdi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 539, (1995)
 b): A. Fernandez, J. Leyrer, A.R. Gonzales-Elipse, G. Munera, e H. Knözinger, *J. Catal.*, **112**, 489, (1988)
 c): S.Srinivasan, A.K. Dayte, M.H. Smith e C.F.H. Pede, *J. Catal.*, **145**, 563, (1995)
 d): R. Castillo, B. Koch, P. Ruiz e B. Del mon, *J. Catal.*, **161**, 524, (1996)
 e): J.M: Fraile, J. Garcia, J.A. Mayoal, M.G. Proietti e M.C. Sàanchez, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19,484 (1996)
- [25] a): R. Hutter, T. Mallat e A. Baiker, *J. Catal.*, **153**, 177, (1995)
 b): R. Hutter, T. Mallat, A. Peterhans e A. Baiker, *J. Catal.*, **172**, 427, (1996)
- [26] M. Taramasso, G.Perego, B.Notari, *U.S. Patent* 4,410,501 (1983) to Enichem
- [27] C. Venturello, E. Alneri, M. Ricci, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 3831
- [28] C. Venturello, *J. Mol. Chem.* **32** (1983) 107
- [29] W.A. Hermann, R.W. Fischer, W. Scherer and K. Rauch, *Angew. Chem. Int., Ed. Engl.*, **32**, 1157, (1993)
- [30] H. U Blaser, E. Schmidt Eds., *Asymmetric Catalysis on Industrial Scale*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004
- [31] I. Ojima Ed., *Catalytic Asymmetric synthesis, 2nd edition*, wiley-VCH, New York, 2000
- [32] K. Yu-Zhang, G. Boisjolly, J. Rivory, L. Kilian and C. Colliex, *Thin Solid Film*, **253**, 299 (1994)
- [33] a):D. Zhu, T. Kosugi, *J. Noncryst. Solids*, **202**, 88, (1996)
 b): Z. Deng, E. Breval, C.G. Panatano, *J. Noncryst. Solids*, **100**, 364, (1990)
 c): M. Aizawa, Y. Nosaka, N. Fujii, *J. Mater. Sci.*, **18**, 3137, (1993)

- d): S. Satoch, k. Susa, I. Matsuyama, *J. Noncryst. Solids*, **146**, 121, (1992)
- [34] C.J. Brinker and G.W. Scherrer, *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press inc. (1990)
- [35] a): G. Dagan, S. Sampath, O. Lev, *Chem. Mater.*, **7**, 446, (1995)
R.W. Matthews, *J. Catal.*, **113**, 549, (1988)
- b): H. Inoue, T. Matsuyama, B. Liu, T. Sakata, H. Mori, H. Yoneyama, *Chem. Lett.*, **653**, (1994)
M. Anpo, K. Chiba, *J. Mol. Catal.*, **74**, 207, (1992)
- c): C. Andersen, A.J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **99**, 9882, (1995)
C. Andersen, A.J. Bard, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2611, (1997)
- d): X. Fu, L.A. Clark, Q. Yang, M.A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 647, (1996)
- e): Z. Liu, J. Tabora, R.J. Davis, *J. Catal.*, **26**, 71, (1995)
J.B. Miller, S.T. Johnston, E.I. Ko, *J. Catal.*, **150**, 311, (1994)
E.I. Ko, J.P. Chen, J.G. Weissman, *J. Catal.*, **105**, 511, (1987)
M. Itoh, H. Hattori, K. Tanabe, *J. Catal.*, **35**, 225, (1974)
H. Nakabayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **65**, 914, (1992)
C. Contescu, V.T. Popa, J.B. Miller, E.I. Ko, J.A. Schwarz, *Chem. Eng. J.*, **64**, 265, (1996)
A. Molnar, M. Bartok, M. Schneider, A. Baiker, *Catal. Lett.* **43**, 123, (1997)
- f): W.F. Maier, J.A. Martens, S. Klein, J. Heilmann, R. Parton, K. Vercruyse, P.A. Jacobs, *Angew. Chem.*, **108**, 222, (1996)
- g): S. Klein, J.A. Martens, R. Parton, K. Vercruyse, P. Jacobs, W.F. Maier, *Catal. Lett.*, **38**, 209, (1996)
- h): A. Keshavaraja, V. Ramaswamy, H.S. Soni, A.V. Ramaswamy, P. Ratnasamy, *J. Catal.*, **157**, 501, (1995)
- i): W.F. Maier, J.A. Martens, S. Klein, J. Heilmann, R. Parton, K. Vercruyse, P.A. Jacobs, *Angew. Chem.*, **108**, 222, (1996)
C.B. Khouw, C.B. Dartt, J.A. Labinger, M.E. Davis, *J. Catal.*, **149**, 195, (1994)
S. Klein, S. Thorimbert, W.F. Maier, *J. Catal.*, **163**, 476, (1993)
Z. Liu, G.M. Crumbaugh, R.J. Davis, *J. Catal.*, **159**, 83, (1996)
S. Imamura, T. Nakai, H. Kanai, T. Ito, *Catal. Lett.*, **28**, 277, (1997)
S. Imamura, T. Nakai, H. Kanai, T. Ito, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91**, 1261,

- (1995)
- S. Imamura, T. Nakai, H. Kanai, T. Shionom K. Utani, *Catal. Lett.*, **39**, 79, (1996)
- [36] a): M.G. Clerici e G. Bellussi, *European Patent* 0,315,248(1989)
b): S.Thorimbert, S. Klein, W.F. Maier, *Tetrahedron*, **51**,3787, (1995)
c): D.C.M. Dutoit, M. Schneider e A. Baiker, *J.Catal.*, **153**, 165, (1995)
- [37] S. Imamura, T. Nakai, K.Utani, H. Kanai, *J. Catal.*, **161**, 495,(1996)
- [38] R. Hutter, T. Mallat, D.C. Dutroit, e A. Baiker, *Top Catal.*, **3**, 421, (1996)
- [39] C.B. Khouw, C.B. Dartt, J.A. Labinger, M. E. Davis, *J. Catal.*, **149**, 195, (1994)

SCOPO DELLA TESI

L'obiettivo di questo studio di dottorato è la realizzazione di nuovi catalizzatori eterogenei mesoporosi in grado di attivare H_2O_2 nella reazione di epossidazione selettiva di olefine. Prendendo spunto dai risultati raggiunti con le titanio silicaliti, si vogliono ottenere dei materiali contenenti fasi attive differenti dal titanio, in particolar modo niobio e tungsteno. Avvalendosi delle potenzialità della tecnica *Sol-Gel*, poi, si produrranno dei sistemi misti prevalentemente a base di SiO_2 mesoporosi con diametri dei pori compresi nel range dei meso-macropori e in cui la fase attiva sia altamente dispersa (site isolation). Condizione questa necessaria all'ottimizzazione del consumo dell'acqua ossigenata.

Si studieranno inoltre anche supporti diversi dalla silice, quali allumina e zirconia, e l'influenza della loro preparativa sempre avvalendosi della tecnica *Sol-Gel*. Verranno valutati gli effetti dell'incorporazione di metalli con stato di ossidazione differente da quello del supporto e le rispettive variazioni dell'attività catalitica (conversione e selettività), dell'acidità di Brønsted formata, e dell'eventuale presenza di lacune elettroniche. Condizione necessaria per la riuscita di tutti questi catalizzatori eterogenei sarà la loro recuperabilità e la stabilità a fenomeni di lisciviazione del metallo attivo nell'ambiente di reazione.

Verrà inoltre valutato come la variazione delle proprietà idrofile-idrofobe superficiali, della temperatura di calcinazione, della quantità di fase attiva caricata possano migliorare l'efficacia del catalizzatore.

Le olefine usate su cui verificare l'attività catalitica, saranno sia di tipo ciclico che lineare-ramificato non sostituite e sostituite. Il cicloottene, il cui epossido è particolarmente stabile e quindi rappresenta una base semplice ma valida per iniziare uno studio su questi catalizzatori, sarà usato in un primo tempo per estendere poi lo studio a olefine diverse. Il geraniolo, che, oltre ad essere un alcool allilico, ha due doppi legami potenzialmente ossidabili, ed è una molecola naturale, che presenta interessanti proprietà e possibili applicazioni, ed il neroli, ovvero l'isomero *cis* del geraniolo, verranno usati per approfondire le proprietà di selettività e gli aspetti stereochimici della reazione di epossidazione.

Indice

INTRODUZIONE	Pag.	30
TECNICA SOL-GEL		33
PARTE SPERIMENTALE		
Materiali		41
Preparazione dei campioni		41
Sintesi di xerogel		41
Sintesi di aerogel		41
Trattamenti termici		43
Test catalitici		43
Determinazione di H_2O_2		44
CARATTERIZZAZIONE		
Misure di fisisorbimento di N_2		45
Diffrazione di Raggi X		48
Analisi termogravimetriche (TG) ed analisi termica differenziale (DTA)		49
RISULTATI E DISCUSSIONE		50
CARATTERIZZAZIONE		
Misure di area superficiale e porosità		52
Analisi termiche		55
Diffrazione di Raggi X		56
MISURE DI ATTIVITÀ CATALITICA		
Eossidazione del geraniolo		56
Prove di riciclo e stabilità		61

Eossidazione di altri substrati	62
XEROGEL CONTENENTI ALTRI METALLI	65
CONCLUSIONI	66
BIBLIOGRAFIA	68

Catalizzatori WO_3-SiO_2 per l'eossidazione con H_2O_2

INTRODUZIONE

È noto che i complessi di W, usati come catalizzatori omogenei, sono ottimi catalizzatori di eossidazione con H_2O_2 ^[1]. Al contrario catalizzatori eterogenei a base di WO_3 supportata, usati in reazioni di eossidazione in fase liquida, sono abbastanza rari in letteratura^[2]. Infatti, in ambienti di reazione contenenti acqua ossigenata, l'estrema facilità del W^{6+} ad andare in soluzione rende tali sistemi poco stabili e difficilmente riciclabili. In questi casi WO_3 , in presenza di acqua ossigenata, forma la specie chiamata acido pertungstico che è un eccellente catalizzatore omogeneo di eossidazione^[3]. Deng et al. hanno recentemente studiato una serie di catalizzatori di WO_3-SiO_2 preparati per impregnazione partendo da SiO_2 preparata via *Sol-Gel* ed impregnati con ammonio tungstato. Tali autori hanno osservato che una calcinazione a $550^\circ C$ preserva questi catalizzatori da fenomeni di lisciviazione. Gli atomi di W, tuttavia, non sembrano particolarmente stabili in quanto durante la reazione di ossidazione del ciclopentene a glutaraldeide con H_2O_2 si osservano fenomeni di sinterizzazione degli stessi che portano alla disattivazione dei catalizzatori. Tali fenomeni sembrerebbero essere reversibili con una successiva ricalcinazione in condizioni opportune.

In questo caso, dunque, la "*site isolation*" è una condizione necessaria non tanto per preservare la decomposizione dell'acqua ossigenata quanto per ottenere catalizzatori attivi e stabili. E' infatti prevedibile che se il W si trova ben disperso come ossido misto all'interno di una matrice silicea, la sua lisciviazione in soluzione risulti molto più difficile.

Quignard et al.^[4], nel caso di sistemi ZrO_2-SiO_2 , riportano uno dei primi tentativi di controllo della "*site isolation*" tramite graffaggio del metallo di transizione sulla superficie della silice usando il tetraneopentilzirconio seguito da idrolisi dei leganti organici.

Li et al.^[5], in sistemi di $WO_3-MCM41$, invece, risolvono il problema della "*site isolation*" introducendo il tungsteno da tungstato ammonico direttamente nella preparativa del MCM 41.

Allo stesso tempo Tuel et al.^[6] impiegano il metodo *Sol-Gel* per la preparazione di silici mesoporose contenenti zirconio.

Altra condizione che rende difficile l'uso degli ossidi misti prodotti via *Sol-Gel*, per l'ossidazione con acqua ossigenata, è la natura idrofila della superficie degli ossidi misti; questi, infatti, contenendo molti gruppi ossidrilici, hanno notevole affinità per la fase acquosa. In questo modo l' H_2O_2 può accedere ai pori del solido con più facilità rispetto al substrato organico da ossidare che generalmente è idrofobo.

Ciò è esattamente il contrario di quanto osservato per la superficie delle titanio silicaliti che hanno caratteristiche superficiali idrofobe. In queste condizioni si osserva anche un miglioramento nel consumo dell'acqua ossigenata.

Tuttavia la polarità dei solidi *Sol-Gel* può essere facilmente modificata in vari modi. Uno di questi prevede l'introduzione nella struttura polimerica del catalizzatore di gruppi non idrolizzabili, quindi scarsamente affini alla fase acquosa. I primi a intraprendere questa via, sono stati Klein e Maier^[7], i quali hanno preparato ossidi misti TiO_2-SiO_2 , utilizzando come precursore oltre al tetra-alcossisilano, il metiltrialcossisilano in diverse percentuali, ottenendo campioni con diversa polarità superficiale. Il gruppo metile, infatti, sostituisce alcuni ossidrilici presenti sulla superficie del solido diminuendone così l'idrofilicità. I campioni così preparati mostrano un'area superficiale abbastanza simile tra loro e il diametro medio dei pori di tutti i campioni rientra nell'intervallo dei micropori. La struttura amorfa è stata confermata da analisi TEM e la presenza dei gruppi metilici è confermata dalla spettroscopia IR che mostra la caratteristica banda del legame CH_3-Si a circa 1280 cm^{-1} .

L'effetto più evidente di questa modifica superficiale dei catalizzatori TiO_2-SiO_2 è la loro attività nelle reazioni di ossidazione con H_2O_2 .

Maier e Klein hanno osservato un'ottima attività da parte di questi solidi nell'eossidazione del cicloesene. La reattività degli ossidi misti dipende dalla percentuale di metilazione presente e raggiunge un massimo quando la metilazione è tra il 25% e il 35%. Questo catalizzatore infatti, nelle condizioni usate dagli autori, converte al 20% il cicloesene portando la selettività ad epossido al 60%. La stessa reazione, nelle medesime condizioni, condotta con le TS-1 porta a risultati sensibilmente inferiori (conversione 4,4% e selettività 39%).

Risultati analoghi sono stati conseguiti da Neumann et al.^[2d] in questo caso la polarità superficiale è stata modificata introducendo nei precursori degli alcossidi clorurati di metalli di transizione, $MCl_2(OR)_x$, ($M = Ti, Mo, W$), in rapporto 5/100 con il tetraetossisilano.

L'attività catalitica dei campioni prodotti (Xerogels), è stata verificata tra l'altro, nella reazione di eossidazione del ciclootene con H_2O_2 al 30%.

Analizzando i dati ottenuti si nota come il passaggio da semplici ossidi misti $\text{MO}_x\text{-SiO}_2$ a ossidi clorurati, provochi un significativo aumento di conversione. Ciò è presumibilmente attribuibile al fatto che il cloro rimane legato al metallo di transizione, modificando in modo tale, sia la polarità che la struttura della superficie.

Infine il confronto tra $\text{TiO}_2\text{Cl-(SiO)}_2$ e TS-1 indica che le attività sono comparabili e, che qualora si aumenti la temperatura di reazione, la conversione ottenuta in presenza di $\text{TiO}_2\text{Cl-(SiO)}_2$ è superiore; è bene tuttavia sottolineare che utilizzando la TS-1 come catalizzatore il consumo di H_2O_2 è ottimale, mentre i campioni clorurati ne decompongono una parte, molto probabilmente a causa dello scarso controllo della "site-isolation". Anche Baiker e collaboratori hanno eseguito un certo numero di studi su materiali silicei contenenti titanio modificati con gruppi organici superficialmente. I campioni preparati da Baiker sono degli xerogel mesoporosi e altamente dispersi. La mesoporosità e la buona dispersione del titanio sono requisiti fondamentali per una buona attività catalitica. Il catalizzatore però viene disattivato dall'acqua ossigenata a causa della perdita di titanio^[8].

Lo scopo principale della modificazione superficiale è di consentire l'uso dell'acqua ossigenata quale ossidante. L'idrofobizzazione della superficie si raggiunge sostituendo una parte dei silani superficiali con dei silani metil o fenil sostituiti. Purtroppo, però, le attività e le selettività osservate usando H_2O_2 acquosa come ossidante sono ancora basse se paragonate alla reazione fatta in TBHP^[9]. Tuttavia opportuni gruppi organici possono aiutare a preservare i catalizzatori da fenomeni di lisciviazione quando usati con H_2O_2 come ossidante.

G. Strukul et al.^[10, 34] recentemente hanno riportato che l'introduzione di gruppi metile gioca un ruolo chiave non solo verso la modificazione dell'idrofilicità/idrofobicità superficiale dei catalizzatori e quindi verso il miglioramento delle proprietà catalitiche degli stessi, ma anche permette di variare secondo necessità le proprietà morfologiche (area superficiale e diametro medio dei pori), come è stato dimostrato per una serie di catalizzatori $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ preparati via *Sol-Gel* (Tab. 1).

Campione	Metilazione (% $_{Mol}$)	BET Area (m^2/g)	BJH diametro medio dei pori (nm)
ZrO_2-SiO_2	0	510	7,5
	5	785	5
	10	900	5,3
	25	672	6,5
	40	515	9,5
	60	487	20

Tab. 1: Caratteristiche di superficie dei sistemi ZrO_2-SiO_2 metilati.

TECNICA SOL-GEL

Dalle considerazioni fatte, infatti, alcune caratteristiche sembrerebbero essere determinanti per ottenere catalizzatori con caratteristiche paragonabili a quelle di sistemi omogenei pur essendo eterogenei. Per brevità possiamo riassumerle per punti: isolamento del centro metallico attivo, stabilità della stessa fase attiva, dimensioni dei pori tali da permettere l'accesso agli stessi a molecole anche ingombranti, elevata efficienza nell'uso dell'ossidante, elevata attività e selettività verso i prodotti desiderati, affinità con l'ambiente di reazione, condizioni d'uso blande. In questo senso, la tecnica *Sol/Gel* sembrerebbe garantire la possibilità di ottenere materiali che presentino le caratteristiche volute.

Il metodo *Sol-Gel* si basa su due reazioni principali: la prima è l'idrolisi catalizzata da acidi o basi; la seconda è la condensazione, cioè la formazione del gel.

Con il termine *Sol* si definisce un sistema colloidale liquido costituito da grandi molecole o piccole particelle disperse. Con il termine *Gel* si definisce un materiale in uno stato intermedio tra il solido e il liquido. Questo gel polimerico è costituito da unità monomeriche legate insieme da varie forze, come legami idrogeno, forze di natura dipolare e forze di Van der Waals, per costruire un reticolo tridimensionale ipoteticamente infinito e impregnato di solvente (Fig. 1).

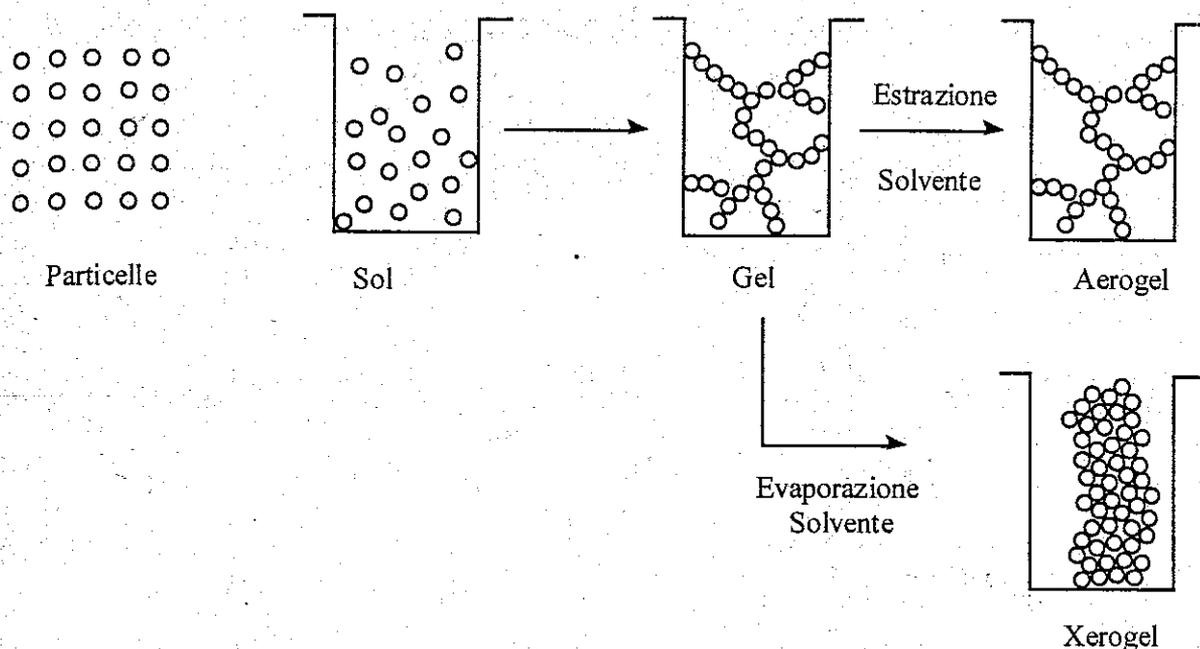


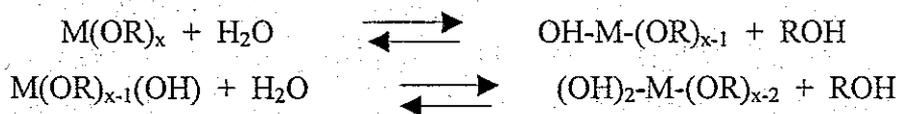
Fig. 1: Rappresentazione di sintesi Sol-Gel.

- *idrolisi:* i cationi elettropositivi M^{z+} , spesso sotto forma di alcossidi, vengono attaccati dall'ossigeno dell'acqua o dell'alcol (con parziale carica negativa) con una sostituzione nucleofila.

Un protone migra dalla molecola d'acqua ad un gruppo alcossido creando un alcol come gruppo uscente.

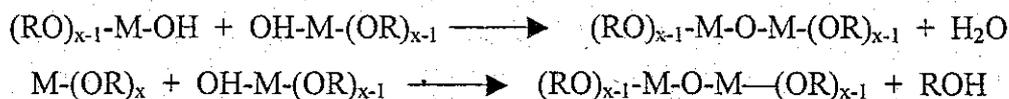
Avviene perciò un trasferimento di carica da un orbitale pieno della molecola di ossigeno ad un orbitale d vuoto del precursore^[11].

L'equilibrio che si viene a formare viene definito: idrolisi:



A seconda del tipo di catione e della quantità di acqua utilizzata nella reazione si potrà avere una idrolisi completa o parziale.

- *condensazione o polimerizzazione*: durante questa fase si eliminano acqua e alcol e si formano i legami -M-O-M- che portano alla formazione del solido.



La reazione di condensazione procede fino alla formazione della complessa struttura polimerica caratteristica del gel finale.

E' da osservare che, anche nella fase di condensazione, avviene una sostituzione nucleofila: gli elettroni dell'ossigeno di un gruppo M-OH possono attaccare l'atomo di un altro gruppo M-OH o M-OR. Di nuovo un protone migra creando come gruppo uscente una molecola d'acqua o d'alcol. In questo modo si forma un ponte M-O-M.

Le velocità di idrolisi e condensazione determinano il tipo di prodotto formatosi. Le due reazioni devono avvenire simultaneamente e lentamente, in modo da ottenere un gel polimerico piuttosto che un precipitato. Inoltre queste due fasi sono importanti ai fini di ottenere un materiale con buona area superficiale, porosità, stabilità strutturale e durata.

Esse dipendono da^[12, 13]:

- *tipo di precursore utilizzato*: più elettropositivo è il metallo e più sarà favorita la sostituzione nucleofila; più lunga è la catena alchilica, maggiore l'ingombro sterico e più difficile l'attacco nucleofilo sul metallo^[79];
- *rapporto di idrolisi*: definito come il rapporto H_2O /precursore. Se l'acqua è presente in eccesso nel sistema, la reazione di idrolisi è molto veloce, completa e porta alla formazione di un precipitato; se l' H_2O viene introdotta in difetto una parte di alcossido rimarrà non reagita^[14];
- *tipo di solvente*: solventi organici polari possono formare legami idrogeno con i gruppi ossidrilici presenti, inibendo in questo modo la condensazione;
- *temperatura*: poco si sa a riguardo, anche perché nella maggior parte dei casi si opera a temperatura ambiente; tuttavia in alcuni lavori si è constatato che un incremento positivo di questo parametro porta ad un aumento della velocità di polimerizzazione;
- *ausilio di catalizzatori di gelazione*: acidi e basi agiscono da catalizzatori per entrambe le reazioni^[12, 15] e influiscono anche sulla tipologia del gel ottenuto (Fig. 2).

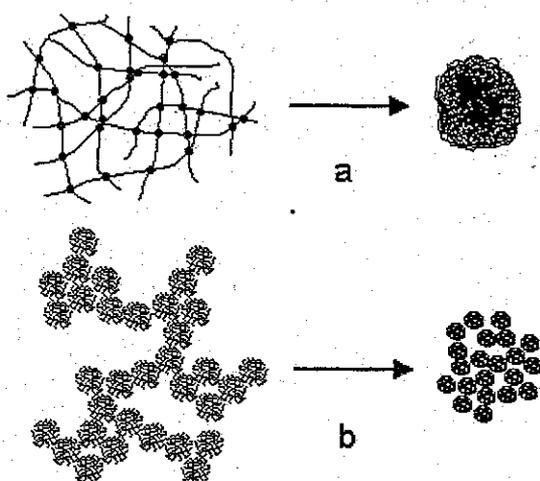


Fig. 2: Struttura del gel catalizzato da acido (a) o base (b).

catalisi acida: gli acidi protonano i gruppi alcossidici e ossidrilici già entrati nella sfera di coordinazione del metallo e favoriscono la produzione di buoni leaving groups, prevenendo la precipitazione

La condensazione catalizzata da acidi è diretta preferenzialmente verso la parte finale delle catene piuttosto che verso il centro; si formano quindi polimeri più estesi e meno ramificati. Alte concentrazioni di acido diminuiscono notevolmente la cinetica di condensazione^[16].

catalisi basica: le basi deprotonando i gruppi ossidrilici aumentano la velocità di condensazione. La condensazione, così come l'idrolisi, è diretta preferenzialmente verso il centro della catena polimerica piuttosto che verso le parti finali delle catene; ciò porta a specie più compatte e altamente ramificate.

Il gel così ottenuto è impregnato di solvente che deve essere allontanato. Il tempo che intercorre tra la formazione del gel e la rimozione del solvente è detto *invecchiamento*, durante il quale si ha la formazione della struttura del supporto.

I metodi di essiccamento tradizionali consistono nel riscaldamento del campione, a pressione atmosferica o sotto vuoto, oppure nell'evaporazione spontanea a temperatura ambiente. Questo è uno stadio cruciale della metodica: le condizioni di essiccazione (natura del solvente, velocità di riscaldamento, metodo di evaporazione del liquido, tempo di

evaporazione, temperatura finale, etc..) sono molto importanti in quanto influenzano in maniera determinante la natura finale del solido.

- *Essiccazione in stufa.*

La procedura tradizionale di essiccazione consiste nel riscaldamento, a pressione atmosferica, del gel umido in un forno. Il materiale così ottenuto prende il nome di *xerogel*. L'inconveniente di questo metodo è il parziale collasso dei pori nel gel durante l'essiccamento: non essendo i pori tutti delle stesse dimensioni, risentono di una diversa tensione superficiale (Fig. 3).

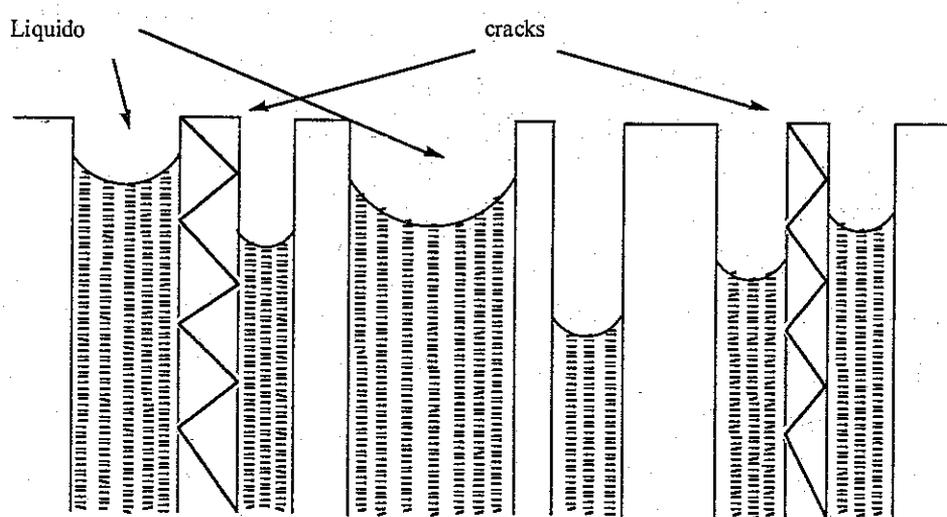


Fig. 3: Rappresentazione del menisco liquido in pori di differenti dimensioni.

Se l'essiccazione avviene troppo rapidamente si può arrivare al collasso totale della struttura del gel. La causa è da attribuirsi alla formazione di un'interfaccia liquido-vapore dentro i pori del gel durante l'evaporazione del solvente. La tensione superficiale del liquido crea un menisco concavo dentro ciascun capillare; tale menisco si restringe sempre più durante l'essiccamento e la forza di compressione sulle pareti dei pori provoca gli inconvenienti suddetti. Il gel secco così ottenuto ha perso gran parte delle caratteristiche strutturali del materiale di partenza.

Per ovviare a questo problema sono stati sviluppati alcuni metodi che permettono di controllare la fase di evaporazione riducendo la pressione capillare, preservando parzialmente o totalmente la struttura originaria del gel:

- *Invecchiamento (aging)*

Consiste in un invecchiamento del gel prima di sottoporlo ad essiccazione; questa procedura aumenta la resistenza della catena polimerica tridimensionale (network) rendendola meno soggetta a successive fratture^[12].

- *Essiccazione a freddo (liofilizzazione).*

Consiste nel congelare il liquido nei pori e successivamente sublimare il risultante solido sottovuoto. Così facendo si sostituisce l'interfaccia liquido-vapore con l'interfaccia solido-vapore; il prodotto così ottenuto è detto *criogel*.

- *Estrazione del solvente in condizioni supercritiche.*

Tale metodo nasce dall'osservazione che la presenza di una fase liquida in equilibrio con una fase gassosa esiste solo sotto la temperatura e pressione critica del liquido. Al di sopra del punto critico esiste solo la fase gassosa, cosicché il menisco liquido e la sua tensione superficiale non esistono più. L'eliminazione del solvente viene condotta in autoclave: una volta raggiunte le condizioni supercritiche del solvente si procede ad un lento degassaggio mantenendo la temperatura sopra il valore critico. Dopo il raffreddamento dell'autoclave, si ottiene un materiale chiamato *aerogel*. Con tale metodo non solo si preserva la struttura originaria del gel, ma il processo di essiccazione viene enormemente accelerato, da giorni o settimane a ore.

La metodica *Sol-Gel*, offre la possibilità di ottenere l'ossido desiderato in un unico passaggio^[17], questo comporta una serie di vantaggi che si riflettono sulle proprietà finali del prodotto sintetizzato.

Infatti questi tipi di solidi presentano una serie di interessanti caratteristiche^[18].

- elevate aree superficiali;
- elevata porosità del materiale;
- distribuzione controllata della grandezza dei pori;
- elevata purezza del materiale.

Il prodotto da cui si parte per la sintesi di catalizzatori con la metodica *Sol-Gel* sono normalmente gli alcossidi sciolti nel corrispondente alcol. Gli alcossidi dei metalli di transizione $M(OR)_x$ sono generalmente molto reattivi per la presenza di gruppi $-OR$ molto

elettronegativi che stabilizzano il metallo nel suo stato di ossidazione più alto e rendono il metallo sensibile ad un attacco nucleofilo^[16].

I metalli di transizione, quindi, sono facilmente soggetti alle reazioni di idrolisi e di condensazione, anche perché la loro bassa elettronegatività ne accentua il carattere elettrofilo.

I metalli di transizione quando sono coordinativamente insaturi, sono in grado di espandere la loro sfera di coordinazione attraverso reazioni di saponificazione, ossidrilazione o attraverso altri meccanismi di associazione nucleofila. In solventi polari come gli alcoli, si può avere sia la formazione di ponti ossigeno, sia l'associazione con l'alcol. La grande reattività dei metalli di transizione richiede che essi siano preparati sotto stretto controllo dell'umidità e delle condizioni di idrolisi in modo da preparare gel omogenei piuttosto che precipitati.

Idrolisi e condensazioni dei Silicati

Il Silicio è l'elemento più abbondante nella crosta terrestre e un processo di idrolisi e condensazione per formare polisilicati e particelle è evidente anche in natura. I gel di silice trovano un largo impiego in catalisi come supporti per le loro buone caratteristiche fisiche e per la semplicità di sintesi^[19].

Con la tecnica *Sol-Gel* essi sono normalmente sintetizzati utilizzando come precursori degli alcossidi (come il tetrametossisilano, TMOS, e il tetraetossisilano, TEOS) e coinvolgendo una catalisi acida (ad esempio con HCl) o basica (ad esempio con NH_3).

Il processo segue lo schema già visto in generale per la tecnica *Sol-Gel* schematizzato attraverso le reazioni di idrolisi (a), condensazione con perdita di alcol (b) e condensazione con perdita di acqua (c): Reazioni ripetute di idrolisi e condensazione trasformano la silice in specie polisilicatiche.

Visto che acqua e precursore non sono miscibili, si usa un solvente per omogeneizzare il tutto, normalmente un alcol.

L'idrolisi è più rapida e completa se viene usato un catalizzatore^[83]. Sebbene gli acidi minerali o l'ammoniaca siano spesso usati nel processo *Sol-Gel*, si conoscono altri catalizzatori quali l'acido acetico, il KOH, le ammine, KF, HF, alcossidi di Ti e V^[17].

La polimerizzazione con conseguente formazione dei silossani, avviene tramite una reazione di condensazione che può produrre sia alcol che acqua.

Sebbene la condensazione possa procedere termicamente senza coinvolgere alcun catalizzatore, il suo uso è spesso volte utile. Sono stati impiegati numerosi catalizzatori: generalmente composti con carattere acido o basico ma anche sali neutri e alcossidi di metalli di transizione come il TiO_2 ^[20].

In questa prima parte di lavoro, avvalendosi della tecnica *Sol-Gel*, verranno sintetizzati dei campioni xerogel di silice contenenti essenzialmente W; alcune prove saranno effettuate introducendo anche V, Mo, Fe, Cu, Co. I campioni così preparati, dopo esser caratterizzati, verranno provati in reazioni di eossidazione con acqua ossigenata. Saranno studiati gli effetti della temperatura di calcinazione, della presenza di gruppi organici e dell'evaporazione del solvente.

PARTE SPERIMENTALE

Materiali

Precursori: tetrametossisilano (TMOS) $Si(OCH_3)_4$ della Aldrich, metiltrietossisilano (MTES) $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ aldrich, 3-cloropropilmetossisilano (3CPTMES) $3ClC_3H_6Si(OCH_3)_3$, tungsteno esa-iso-propossido $W(i-OPr)_6$ (5g/100ml) chemat Technology inc.

Solventi: Etanolo della Aldrich

Substrati e Ossidanti: Acqua Ossigenata la 35% della Fluka e olefine sostituite e non usate senza alcuna purificazione. Il titolo dell'acqua ossigenata è stato controllato periodicamente per via permanganometrica .

Preparazione dei campioni

La difficoltà maggiore nella sintesi dei catalizzatori è la diversa velocità di gelazione dei precursori di silice e tungsteno, per questa ragione il metodo di sintesi è stato via via modificato fino ad ottenere il gel più omogeneo possibile.

Sintesi di Xerogels

In una preparativa tipo, in un beaker da 250 ml, TMOS (4,7 ml) e MTES o 3CPTMES nelle quantità appropriate (Tab. 1) vengono miscelati con etanolo (14 ml). La miscela ottenuta viene agitata per 5 minuti e quindi viene aggiunta NH_3 al 30% (1,05 ml). Una pre-idrolisi avviene in 5 minuti e il precursore di W viene aggiunto (1,17 ml) successivamente. Si ottengono campioni contenenti sempre 1%_w in W. Un primo indice della buona riuscita del campione è l'ottenimento di un gel il più possibile trasparente. L'introduzione del precursore di W, per la sua rapidissima velocità d'idrolisi, infatti risulta essere il passaggio più delicato.

Il gel ottenuto viene quindi lasciato invecchiare per 72 ore a temperatura ambiente e seccato in stufa a $110^\circ C$ per una notte. I campioni ottenuti vengono poi calcinati per 120 minuti a diverse temperature (200, 500 e $700^\circ C$) in flusso di aria (30ml /min.) e con riscaldamento di $3^\circ C/min$.

Sintesi di Aerogels

La fonte di W è una soluzione di alcossido modificata che viene preparata secondo la preparativa proposta da Aizawa^[21].

Una miscela di acetil acetone (acacH), iso-propanolo (3ml) e $W(OiPr)_6$ (acacH/ $W(OiPr)_6$ / 1/1) viene posta a riflusso per 1 h sotto azoto con agitazione magnetica. Il precursore di tungsteno modificato e il TMOS (9,8 ml) vengono miscelati in iso-propanolo (10 ml). Una soluzione idrolizzante costituita da acqua distillata (6ml) e acido nitrico (0,27ml) diluiti in iso-propanolo (6ml) viene aggiunta alla soluzione precedente sotto vigorosa agitazione. Dopo 90 minuti vengono aggiunti 40 ml di iso-propanolo. La miscela (H_2O /alcolossido/acido rapporto molare 5/1/0,09) viene trasferita in autoclave di acciaio. Le condizioni per ottenere l'essiccazione supercritica sono $V_c = 48$ ml, $P_c = 48$ atm, $T_c = 235^\circ C$. Il sistema da alta pressione viene sfiatato con N_2 , quindi pressurizzato sempre con azoto a 7 bar e scaldato fino a $240^\circ C$.

L'autoclave viene lasciata in temperatura per 60 min al fine di omogeneizzare completamente la temperatura interna. Alla temperatura di $240^\circ C$ la pressione finale reale risulta di 80 bar; in queste condizioni l'autoclave viene lentamente sfiatata a temperatura costante, quindi viene fatto fluire azoto e si raffredda a temperatura ambiente. Il campione così ottenuto, dopo macinazione, è stato calcinato a $200^\circ C$ con le stesse condizioni degli altri.

Campione	Temperatura di calcinazione ($^\circ C$)	Quantità di gruppi funzionali (% mol)
WO_3-SiO_2-110	110	=
WO_3-SiO_2-200	200	=
WO_3-SiO_2-500	500	=
WO_3-SiO_2-700	700	=
$WO_3-SiO_2-10ClPr$	110	10
$WO_3-SiO_2-20ClPr$	110	20
$WO_3-SiO_2-30ClPr$	110	30
WO_3-SiO_2-20Me	200	20
WO_3-SiO_2-40Me	200	40
WO_3-SiO_2-Aero	200	=

Tab. 2: Temperatura di calcinazione e quantità di gruppi funzionali introdotti, catalizzatori WO_3-SiO_2 (1%_w W).

Trattamenti termici

I campioni prodotti sono stati sottoposti a calcinazione, ovvero a un trattamento termico di riscaldamento programmato in ambiente ossidante; l'aumento della temperatura, unito al flusso di aria consente:

- di ossidare i residui organici, rimasti dalla preparazione del campione allontanandoli come CO_2 ;
- di eliminare gruppi ossidrilici terminali dalla superficie del solido tramite la loro parziale condensazione rendendo il supporto meno idrofilo;
- di modificare le proprietà fisiche (area superficiale, porosità) del campione ed eventualmente favorire transizioni di fase che possono variare l'attività catalitica;
- di variare la geometria di coordinazione di speci cataliticamente attive.

La tabella (Tab. 2) riassume le temperature di calcinazione e la quantità di gruppi funzionali introdotti in ciascun campione.

Test catalitici

Le reazioni di catalisi sono condotte in fiale da 10 ml. Le fiale sono tutte dotate di tappo in teflon e di un braccio laterale dal quale può essere introdotto un flusso di gas inerte. Il catalizzatore (10 mg) substrato (1 mmol) e l'ossidante H_2O_2 al 35% (1mmol), vengono introdotti sotto flusso di azoto. La fiala viene chiusa ermeticamente agitata da una ancorotta magnetica all'interno e immersa in un bagno ad olio a $70^\circ C$. Le miscele di reazione vengono raffreddate rapidamente a temperatura ambiente a tempi diversi e successivamente analizzate per via gascromatografica utilizzando colonne HP-5 e FFAP.

Per le analisi cromatografiche, è stato necessario individuare con precisione il tempo di ritenzione dei prodotti di reazione. In molti casi i prodotti sono reperibili in commercio e i tempi di ritenzione possono essere determinati con campioni autentici. In altri casi può essere effettuata la sintesi di tali composti facendo reagire il substrato con acido metacloroperbenzoico (MCPBA), in presenza di dicloroetano (DCE) come solvente.

Si nota la formazione di un precipitato bianco costituito da acido metaclorobenzoico (MCBA), insolubile in DCE.

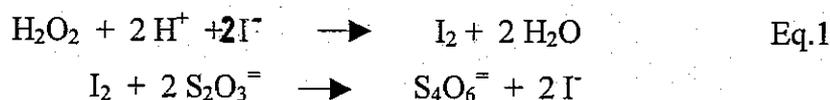
La miscela filtrata su gooch è una soluzione limpida contenente l'eossido in DCE sfruttabile come standard per risalire al tempo di ritenzione della molecola specifica.

A reazione terminata viene eseguita un'analisi per determinare l'acqua ossigenata residua. L'acqua ossigenata residua a fine reazione viene determinata per via iodometrica.

Determinazione dell'acqua ossigenata

La determinazione dell'acqua ossigenata è stata eseguita col metodo iodometrico^[22].

Nella soluzione da analizzare viene introdotto dello ione ioduro sotto forma di KI, il quale viene ossidato a I_2 in quantità equivalente all'agente ossidante presente. Lo I_2 può essere così titolato con un agente riducente, quale il tiosolfato di sodio (Eq.1):



La titolazione deve essere condotta velocemente ed in presenza di N_2 per evitare che lo ioduro si ossidi.

Questo metodo è estremamente valido per la determinazione di H_2O_2 residua nell'ambiente di reazione, ove siano presenti tracce di composti organici.

Procedimento:

Si preleva, tramite microsiringa, una quantità nota di miscela di reazione dal reattore e si diluisce in uno schlenk con circa 20 ml di acqua distillata. Si aggiungono dell'acido acetico glaciale ed un eccesso di ioduro di potassio. Si tappa e si lascia reagire immergendo lo schlenk in un bagno di acqua circa $40^\circ C$. La soluzione assume un colore rosso brunito. Si titola, quando il sistema è freddo, usando tiosolfato di sodio 0.01M ed aggiungendo della salda d'amido come indicatore. L'amido colora di blu intenso la soluzione contenente I_2 ma decolora in sua assenza. Il punto equivalente si raggiunge, quindi, alla totale decolorazione della soluzione.

Si calcola a questo punto la concentrazione dell'acqua ossigenata mediante la formula:

$$C_{H_2O_2} = \frac{(C \cdot V)_{tit}}{2 \cdot V_{H_2O_2 \text{ int}}}$$

CARATTERIZZAZIONE

Misure di fisisorbimento di N_2

Le misure di area superficiale e di porosità sono state effettuate utilizzando una analizzatore automatico ASAP 2000 della Micromeritics..

Questo sistema misura la quantità di N_2 adsorbito sulla superficie del solido alla temperatura di condensazione del gas ($-196^\circ C$). L'area superficiale è determinata applicando l'equazione BET (Brunauer, Emmet e Teller^[23], che consente di calcolare la quantità di N_2 adsorbito in uno strato superficiale monomolecolare (V_m) in funzione della pressione relativa P/P_0 e del volume di gas adsorbito (V_a). Nota quindi σ , area occupata da ogni molecola di N_2 ($16,2 \text{ \AA}^2$), si calcola l'area superficiale espressa in m^2/g .

$$A_s = \frac{V_m}{22414} \cdot N_a \cdot \sigma$$

N_a = numero di Avogadro

L'equazione BET risulta lineare solo fino a valori di pressione relativa P/P_0 intorno a 0,3.

Per quanto riguarda la porosità per la zona dei mesopori, l'analizzatore utilizza il metodo BJH (Barrett, Joyner e Halenda)^[24], mentre per la zona dei micropori il metodo del t-plot^[25].

I pori sono convenzionalmente classificati in base alla misura della loro ampiezza. La classificazione in micropori, mesopori e macropori adottata ufficialmente dalla IUPAC^[26] è riportata in tabella (Tab. 3):

Classificazione	Ampiezza (d)
Micropori	$d < 2 \text{ nm}$
Mesopori	$2 < d < 50 \text{ nm}$
Macropori	$d > 50 \text{ nm}$

Tab.3: *Classificazione delle dimensioni dei pori.*

Tali metodi di calcolo delle proprietà morfologiche a partire dal volume adsorbito sono procedimenti di tipo matematico ed in particolare tramite il metodo BJH si ricava la curva di

distribuzione del diametro dei pori a partire dall'equazione di Kelvin^[27], che mette in relazione il diametro (d) con la pressione relativa P/P_0 in corrispondenza della quale si verifica la condensazione capillare di N_2 all'interno dei pori di quella determinata grandezza:

$$d = \frac{-4\sigma V_l}{RT \ln(P/P_0) - 2t}$$

σ = tensione di vapore di N_2

V_l = volume molare del liquido

t = spessore dello strato di adsorbimento sulle pareti dei pori.

Anche il t plot è un'applicazione matematica calcolata in funzione delle variazioni di volume rispetto a P/P_0 ed è ricavabile da equazioni disponibili in letteratura, quali ad esempio l'equazione di Halsey^[28]:

$$t = 3,54 \cdot \sqrt[3]{\frac{5}{2,3 \ln(P/P_0)}}$$

Da un punto di vista pratico, il procedimento che si segue è quello di determinare l'isoterma di assorbimento, cioè il volume assorbito V_a al variare di P/P_0 (fino a $P/P_0=1$), dopo aver pretrattato il campione in vuoto e riscaldandolo per eliminare dalla sua superficie le molecole fisisorbite. Tramite l'equazione di Kelvin ed il procedimento matematico BJH si ricava quindi la curva integrale $VP=f(d)$, che può essere differenziata ottenendo così la curva di distribuzione dei pori.

La maggior parte dei soliti porosi presenta il fenomeno dell'isteresi^[29] cioè l'isoterma di desorbimento è spostata verso pressioni più basse rispetto all'isoterma di adsorbimento.

Questo fenomeno è spiegato attraverso la teoria della condensazione capillare di Zsigmondy. Zsigmondy prima e lord Kelvin dopo, stabilirono che, a parità di temperatura, la pressione di vapore all'equilibrio (P) su un menisco concavo di liquido, deve essere minore della pressione di vapore alla saturazione (P_0). Questo vuol dire che un vapore è in grado di condensare nel poro di un solido anche quando la sua pressione relativa (P/P_0) è minore di 1. La legge che regola la condensazione capillare è l'equazione di Kelvin:

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{-2\gamma V_L}{RT} \cdot \frac{1}{r_m}$$

P/P_0 = pressione relativa del vapore in equilibrio con un menisco che ha un raggio di curvatura pari a r_m .

γ = tensione superficiale del liquido adsorbito

V_L = volume molare del liquido adsorbito

In definitiva, la formazione di liquido dal vapore a ogni pressione sotto la pressione di saturazione non può avvenire in assenza di una superficie solida che serve ad avviare il processo. All'interno del poro il film che si forma si comporta come nucleatore sul quale può partire la condensazione. Nel processo inverso (l'evaporazione) questo problema non esiste, la fase liquida è sempre presente e l'evaporazione può avvenire spontaneamente dal menisco appena la pressione è sufficientemente bassa. Questa è la ragione per cui la condensazione e l'evaporazione non avvengono agli stessi valori.

Generalmente risulta più significativa, ai fini del calcolo del diametro medio dei pori, l'isoterma di desorbimento che porta, nella maggior parte dei casi, a valori di diametro più piccoli e a distribuzioni più strette. Il metodo BJH è considerato valido per un intervallo di pressioni relative che va da $P/P_0=0,5$ a $P/P_0=0,8$.

L'equazione di Kelvin non è applicabile nel caso di micropori in quanto il loro diametro, superiore di poco a quello delle molecole di N_2 , fa sì che il loro riempimento avvenga a pressioni molto basse e con meccanismo diverso da quello della condensazione capillare.

Con il metodo t-plot (rif già scritto) è possibile determinare il volume dei micropori (V_{micro}) a partire da una delle equazioni $t=f(P/P_0)$, quali l'equazione di Halsey o l'equazione di Harkins e Jura^[30]. Da queste equazioni si ottiene un grafico del tipo $V_a=f(t)$, da cui si ricava il volume dei micropori per estrapolazione lineare del grafico per t che tende zero.

L'applicabilità del metodo t-plot è simile a quella dell'equazione BET. Non è invece possibile determinare la distribuzione dei micropori, poiché non vi è ancora accordo generale sulla validità dei metodi matematici fin qui elaborati^[31].

C'è da osservare che, prima dell'analisi, i campioni vengono pretrattati con riscaldamento sottovuoto al fine di ripulire nel modo migliore la superficie.

$$A = \frac{V_m \cdot N_a \cdot a_m}{g_{sup} \cdot v_{mol}}$$

Diffrazione di Raggi X

La tecnica della diffrazione ai raggi X consente l'identificazione qualitativa di composti cristallini.

Una misura XRD si basa sulla misura delle distanze tra i piani reticolari dei cristalli irradiati da una sorgente di radiazione di raggi X.

L'immagine di difrazione si sviluppa qualora venga soddisfatta la legge di Bragg

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

In tal caso il rivelatore raccoglierà (Fig. 4), in direzione dell'angolo θ , un picco di intensità della radiazione riflessa dal campione irradiato che consente di risalire ai parametri di cella (d) del campione stesso. Sapendo che l'immagine di difrazione è unica per ogni sostanza cristallina, se si verifica una corrispondenza esatta tra immagine di un campione ignoto e uno puro, se ne può desumere l'identità chimica.

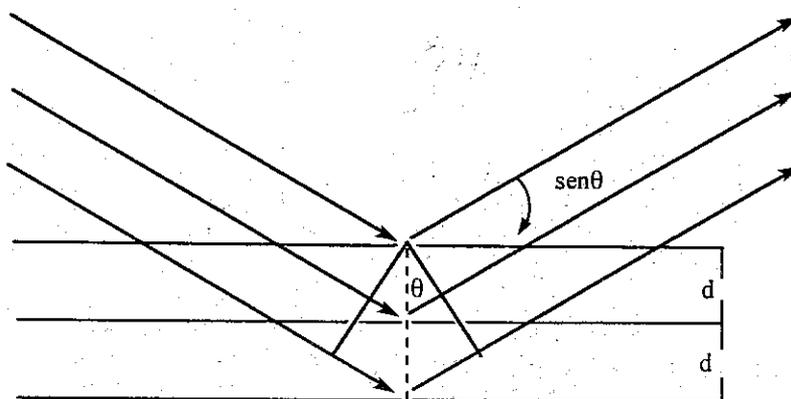


Fig. 4: Rappresentazione grafica di diffrazione.

Le misure di diffrattometria di raggi X sono state eseguite presso il Dip. di Chimica Fisica di questa facoltà con un diffrattometro Philips PW1711 con generatore di potenza di 1400 W.

Il campione è stato pressato in modo da presentare una superficie possibilmente uniforme ed è stato irradiato con un fascio di raggi X prodotto da una sorgente $\text{CuK}\alpha$

Analisi termogravimetriche (TG) ed analisi termica differenziale (DTA)

Le analisi TG e DTA sono state eseguite presso la sezione di Geomineralogia del Dipartimento di Scienze Ambientali dell'Università di Venezia con analizzatore Simultaneous Thermal Analyzer STA 429 (Netzsch), che consente di registrare contemporaneamente le due curve. Con l'analisi termogravimetrica TG viene registrata in continuo la variazione di peso del campione durante riscaldamento lineare nel tempo. Con l'analisi termica differenziale DTA si misurano le differenze di temperatura che sorgono fra il materiale in esame ed un materiale inerte, generalmente Al_2O_3 , di riferimento riscaldato assieme ad esso. Il confronto delle due curve TG e DTA consente di identificare tutti i cambiamenti di tipo chimico e fisico che avvengono nel solido sottoposto a variazione di temperatura, registrando lo svolgimento o l'assorbimento di calore sia in presenza di una variazione di peso (trasformazione chimica), sia in assenza di una variazione di peso (trasformazione fisica).

Le condizioni sperimentali per le misure sono state: peso del campione 100 mg, rampa di temperatura di riscaldamento $10^\circ C/min$ sensibilità 0,1mV. Le misure sono state effettuate in flusso di aria.

RISULTATI E DISCUSSIONE

I catalizzatori sono stati tutti preparati via *Sol-Gel*, seguendo il seguente diagramma di flusso (Fig. 5) e sulla base di preparative già note in letteratura^[2d, 32].

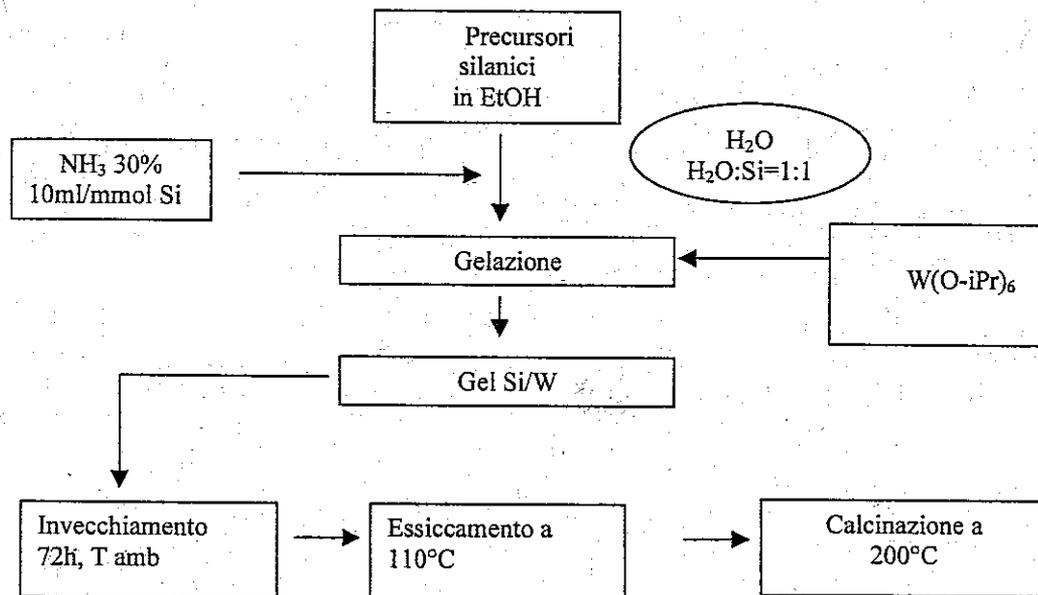


Fig. 5: Diagramma rappresentativo della preparativa dei campioni WO_3-SiO_2 (1%_w W).

La preparativa degli ossidi misti è passata attraverso una fase di miglioramento da campione a campione. Il problema principale è stato l'ottenimento di campioni omogenei e ciò per diversa velocità di gelazione dei precursori. Per omogeneità si intende che gli atomi W siano il più possibile dispersi tra loro nella silice. Infatti la più rapida velocità di gelazione del precursore di tungsteno rispetto a quelli di silicio può favorire la formazione di agglomerati di WO_3 . Esistono vari metodi di approccio volti a minimizzare ciò e a

promuovere l'ottenimento di un materiale omogeneo: per esempio si può cercare di lasciar preidrolizzare la silice più a lungo prima di aggiungere l'alcoossido di tungsteno. Per tal motivo è stato osservato che l'introduzione ottimale del $W(OiPr)_6$ dev'esser eseguita solo quando visivamente si ha una variazione consistente della viscosità della soluzione. Operando con queste modalità, è stato possibile ottenere gel perfettamente trasparenti.

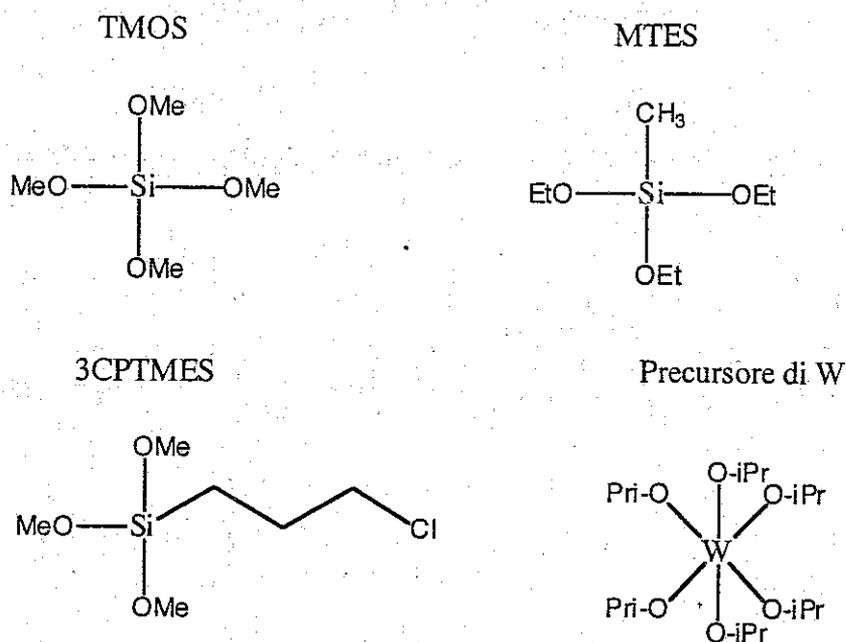
Per quanto riguarda invece la sintesi di campioni a polarità superficiale modificata, il precursore di silicio (TMOS) è stato parzialmente sostituito con MTES o 3CPTMES.

L'aggiunta di tali composti ha portato a considerevoli variazioni visibili nelle caratteristiche dei gel: l'aggiunta di MTES infatti fa sì che si ottengano gel meno trasparenti e lo stesso tempo di gelazione aumenta in proporzione alla quantità di MTES introdotta; al contrario il 3CPTMES rende i gel altamente trasparenti e con una leggera colorazione gialla.

La presenza di gruppi $-CH_3$ e $-CH_2CH_2CH_2Cl$ pendenti dalla superficie dovrebbe renderla meno idrofila.

Vista la diluizione del precursore di W disponibile, non è stato possibile introdurre diverse quantità di metallo attivo in quanto, introducendo il precursore di tungsteno nel gel preidrolizzato, una variazione della quantità di alcoossido avrebbe inesorabilmente portato ad una variazione delle proprietà morfologiche del materiale finale e ad una parziale precipitazione dello stesso tungsteno con conseguente formazione di aggregati W-O-W. In figura (Schema 1) sono riportate le molecole dei vari precursori usati.





Schema 1: Rappresentazione delle molecole usate come precursori.

Nel campione non modificato con gruppi alchilici, infine, è stato effettuato uno studio della temperatura di calcinazione. La calcinazione porta da un parziale condensazione dei gruppi $-OH$ presenti sulla superficie del solido e pertanto ad un conseguente aumento di idrofobicità della superficie. In questo modo è stato possibile effettuare un confronto sul miglior metodo di ottimizzazione delle proprietà idrofile/idrofobe dei diversi catalizzatori.

Relativamente al campione aerogel, invece, non si possono fare considerazioni sulla gelazione poiché essa è avvenuta nell'autoclave conseguentemente al trattamento termico.

Tuttavia il materiale scaricato dall'autoclave si presenta come un cilindretto omogeneo, semitrasparente con leggeri riflessi viola. La densità del materiale era sorprendentemente bassa.

CARATTERIZZAZIONE

Misure di area superficiale e porosità

L'area superficiale dei campioni e la loro porosità sono state determinate con analisi di fisisorbimento di azoto.

Tutti i campioni così esaminati mostrano una isoterma di adsorbimento del tipo IV^[33] caratteristica di solidi di tipo mesoporoso, in figura (Fig. 6) sono riportate le tipiche isoterme ricavate dall'analisi dei campioni promossi e non promossi.

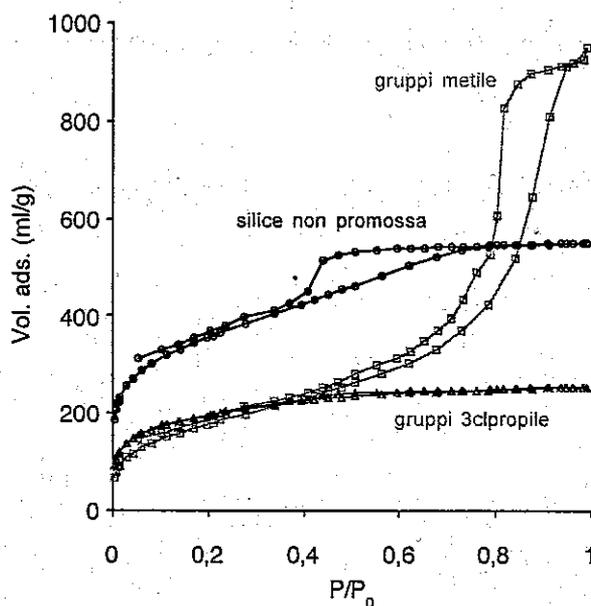


Fig. 6: Isotherme di adsorbimento/desorbimento di N_2 a $-197^\circ C$ dei sistemi WO_3-SiO_2 non promossi, metil promossi, 3Cl-propil promossi.

Il campione modificato con gruppi 3-cloro-propile, invece, si presenta altamente microporoso.

In figura, (Fig. 7), è riportata la distribuzione tipica del diametro medio dei pori per gli xerogels modificati e non modificati superficialmente. Essa si presenta generalmente stretta e cade nel range dei mesopori. Tuttavia c'è da osservare come il diametro medio tenda ad aumentare all'aumentare del grado di metilazione e come i gruppi 3-cloro-propile favoriscano la formazione di sistemi microporosi.

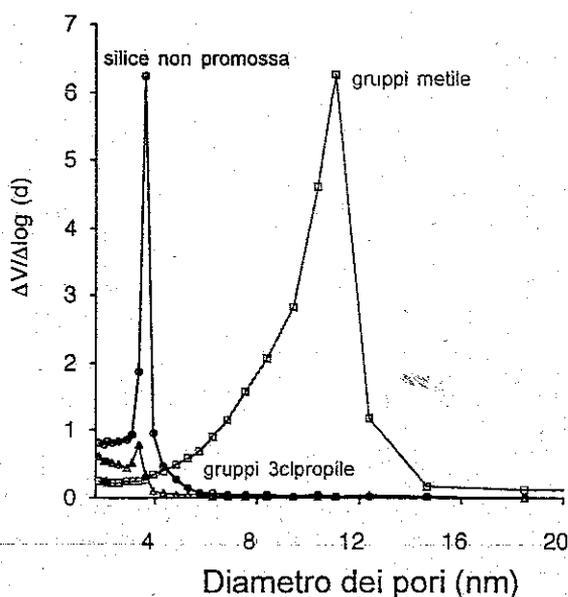


Fig. 7: Distribuzione dei pori dei sistemi WO_3-SiO_2 non promossi, metil promossi, 3Cl-propil promossi.

Nelle due tabelle seguenti (Tab. 4-5) sono riportati i valori corrispondenti di area superficiale, diametro medio dei pori e temperatura di calcinazione per ciascun catalizzatore ottenuto introducendo gruppi metile, 3 cloropropile o calcinandolo a differenti temperature.

Campioni	BET Area (m^2/g)	BJH diametro dei pori (nm)
WO_3-SiO_2	540	3,1
$WO_3-SiO_2-3Cl-Pr$ 10 % _{mol}	508	2,8
$WO_3-SiO_2-3Cl-Pr$ 20 % _{mol}	368	2,7
$WO_3-SiO_2-3Cl-Pr$ 30 % _{mol}	110	2,9
$WO_3-SiO_2-CH_3$ 20 % _{mol}	830	5,3
$WO_3-SiO_2-CH_3$ 40 % _{mol}	661	10,8

Tab. 4: Caratteristiche di superficie dei sistemi WO_3-SiO_2 non promossi, metil promossi, 3Cl-propil promossi.

Campioni	T di calcinazione ($^{\circ}C$)	BET Area (m^2/g)	BJH diametro dei pori (nm)
WO_3-SiO_2	110	550	3,1
WO_3-SiO_2	200	820	3,1
WO_3-SiO_2	500	528	3,1
WO_3-SiO_2	700	540	3,1

Tab. 5: Caratteristiche di superficie dei sistemi WO_3-SiO_2 calcinati a diverse temperature.

Come visto, la presenza di gruppi alchilici e alo-alchilici porta a considerevoli cambiamenti nelle proprietà morfologiche di ciascun campione.

Si può infatti osservare come all'aumentare della quantità di gruppi metile e 3-cloropropile l'area superficiale BET diminuisce. Il diametro medio dei pori calcolato nel range dei mesopori, invece, segue andamenti diversi: la metilazione promuove un'espansione dei pori mentre la cloropropilazione un aumento dei micropori. Tuttavia, in questo caso, la frazione restante di mesopori non sembra influenzata dei gruppi organici. Il campione aerogel, invece, mostra un'isoterma caratteristica di un materiale meso-macroporoso con pori di ampie dimensioni e poco omogenei (range compreso tra 5 e 80 nm).

La temperatura di calcinazione non modifica sostanzialmente il diametro medio dei pori ma ha un'elevatissima influenza sull'area superficiale. Una calcinazione a temperatura relativamente bassa ($200^{\circ}C$) promuove sistemi ad area estremamente elevata^[12] mentre il

campione seccato a $110^\circ C$, mostra un'area considerevolmente minore. Ciò può essere attribuito ad una massiccia presenza di solvente nei pori di quest'ultimo che solo a temperature maggiori è possibile eliminare. La diminuzione, poi, dell'area superficiale nei sistemi calcinati a temperature maggiori è attribuibile a normali effetti di condensazione dei gruppi idrossile di superficie. Osservazioni analoghe sono state fatte per altri xerogels conteneti Zr e preparati in condizioni simili^[34].

Analisi termiche

Le analisi DTA/TGA dei campioni sono molto simili tra loro in particolar modo fino alla temperatura di circa $250^\circ C$. Un grafico con le curve DTA tipiche di questo tipo di analisi, sono riportate in figura (Fig. 8).

Possiamo distinguere fra due zone: una prima da 50 a $250^\circ C$ in cui prevalgono i fenomeni di tipo esotermico attribuibili alla perdita di solvene; una seconda dalla temperatura di $250-300^\circ C$ fino a oltre $600^\circ C$. Anche in questo caso si osservano fenomeni esotermici ma a temperature leggermente differenti. Tali bande sono riconducibili alla decomposizione dei gruppi funzionali presenti nei campioni.

Relativamente al campione non modificato, è da osservare come alla temperatura di $600^\circ C$ circa non siano presenti picchi esotermici trovati da Deng^[2a] ed attribuibili a transizioni di fase.

Le analisi TGA non danno indicazioni precise e chiare evidenziando una costante perdita di peso dalla temperatura di $100^\circ C$ per tutti i campioni.

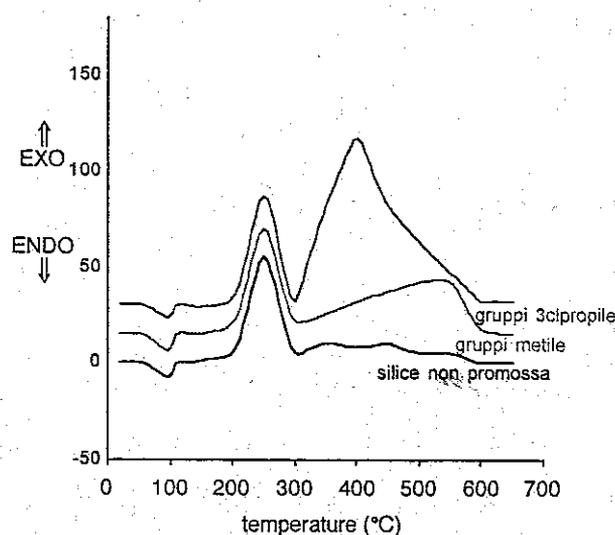


Fig. 8: Analisi termiche per i sistemi WO_3-SiO_2 non promossi, metil promossi e 3Cl-propil promossi.

Diffrazione di Raggi X

I diffrattogrammi di raggi X (Fig. 9) indicano che tutti gli xerogels sono completamente amorfi. Ciò è una ragionevole indicazione che l'ossido di tungsteno sia ben disperso nella matrice^[35, 9] al contrario l'aerogel mostra la presenza di WO_3 esagonale in una matrice di silice amorfa. Questa è la prova che la piccola quantità di W caricata nei campioni (1%_w) non è una limitazione alla sua rilevabilità in fase cristallina.

Questi risultati portano a concludere che nel campione aerogel esistano zone di WO_3 estese e ben cristallizzate. Mentre negli altri campioni sono presenti domini W-O-W molto piccoli e ben dispersi nella matrice.

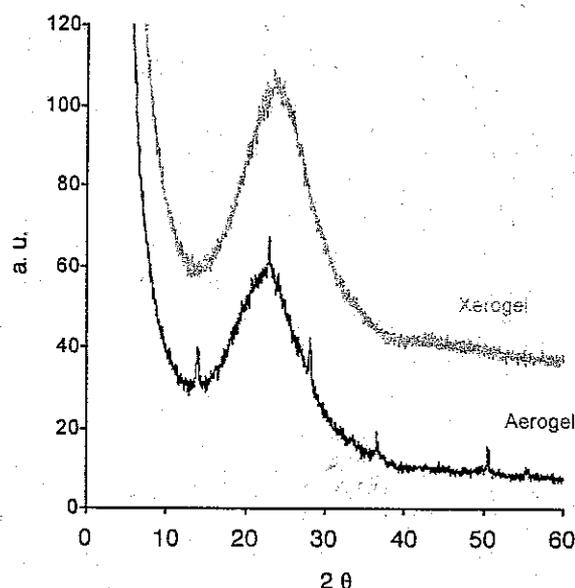


Fig. 9: Diffrazione di raggi X dei campioni xerogel e aerogel WO_3-SiO_2 .

MISURE DI ATTIVITA' CATALITICA

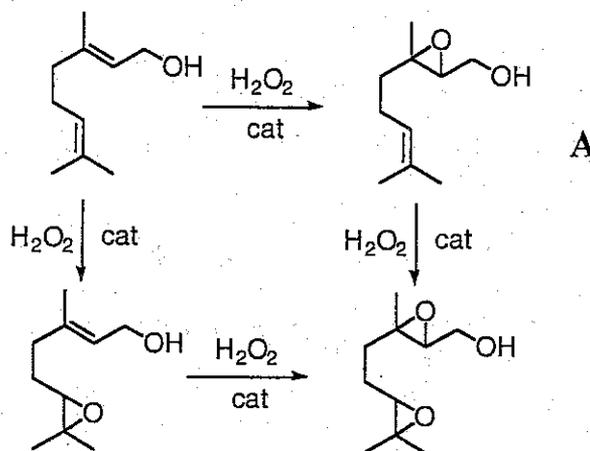
Eossidazione del geraniolo

Le prove di catalisi per questa serie di catalizzatori sono state eseguite in assenza di solvente, condizione che sembrerebbe essere particolarmente favorevole da un punto di vista ambientale in potenziali applicazioni future. Inoltre l'assenza di solvente riduce la possibilità di ottenere sottoprodotti di ossidazione e apertura di anello.

I campioni WO_3-SiO_2 sono stati inizialmente provati nell'epossidazione del geraniolo.

Il geraniolo è una molecola che presenta particolari caratteristiche che lo rendono interessante sia da un punto di vista scientifico sia da un punto di vista applicativo: contiene due doppi legami uno dei quali di tipo allilico rispetto alla funzione alcolica e l'altro di tipo olefinico, è una molecola di origine naturale che trova già applicazioni pratiche ad esempio nell'industria cosmetica.

Differenti prodotti di epossidazione possono essere ottenuti (schema 2) e tutti possono ulteriormente evolvere al corrispondente glicole.



Schema 2: Possibili reazioni di epossidazione del geraniolo.

In tutti i casi questi catalizzatori hanno portato all'ottenimento del solo epossialcol (A) e successivamente del corrispondente triolo. Questo è caratteristico per i catalizzatori a base di Ti e $W^{[36]}$ nell'epossidazione di alcoli allilici: il gruppo $-OH$ è ben noto che vada a coordinare il centro metallico cataliticamente attivo rendendo il doppio legame in posizione 2-3 favorito nell'epossidazione. Non sono stati osservati altri prodotti. Le attività dopo 210 minuti dei catalizzatori calcinati a differenti temperature sono riportate in tabella (Tab. 6) e l'andamento cinetico (conv./tempo) in grafico (Fig. 10).

Campione	Temperatura di calcinazione ($^{\circ}C$)	Conversione geraniolo (%)	Conversione specifica ($\%/m^2$)	Conversione H_2O_2 (%)	Sel epoxide (%)
WO_3-SiO_2	110	69	0,125	100	18
	200	60	0,073	100	90
	500	67	0,127	100	94
	700	79	0,146	100	80

Tab. 6: Epossidazione di geraniolo su sistemi WO_3-SiO_2 calcinati a differenti temperature.

Temperatura di reazione: $70^{\circ}C$, tempo 210 min.

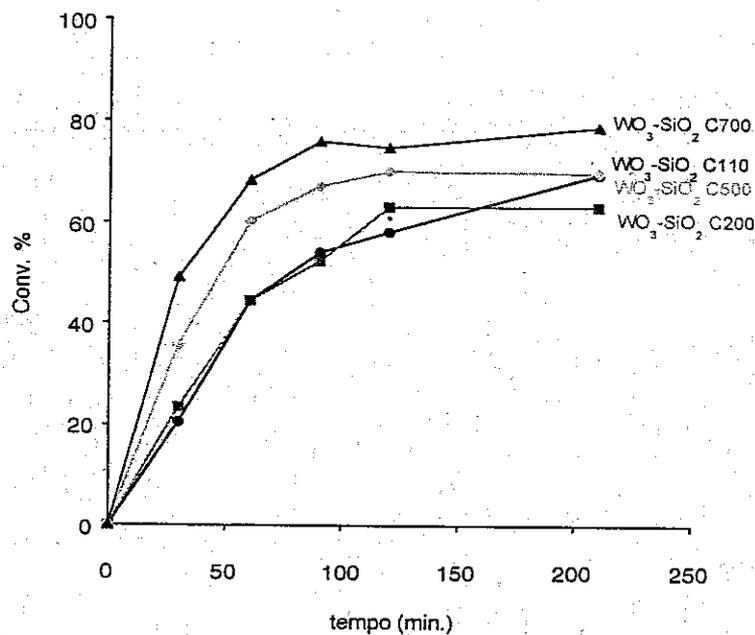


Fig. 10: Profili di reazione (conv./tempo) osservate per i catalizzatori WO_3-SiO_2 calcinati a diverse temperature.

Come si può osservare, all'aumentare della temperatura di calcinazione, corrisponde un aumento della velocità iniziale di reazione. Tralasciando il campione seccato a $110^\circ C$, si ha un aumento della conversione specifica all'aumentare della temperatura di calcinazione. Il massimo della conversione lo si osserva dopo 120-130 minuti (Fig. 10), dopo questo tempo non si osserva ulteriore attività catalitica, ciò può essere ricondotto all'esaurimento dell'ossidante che, risulta sempre completamente consumato. In figura (Fig. 11) è riportato l'andamento della selettività rispetto al tempo.

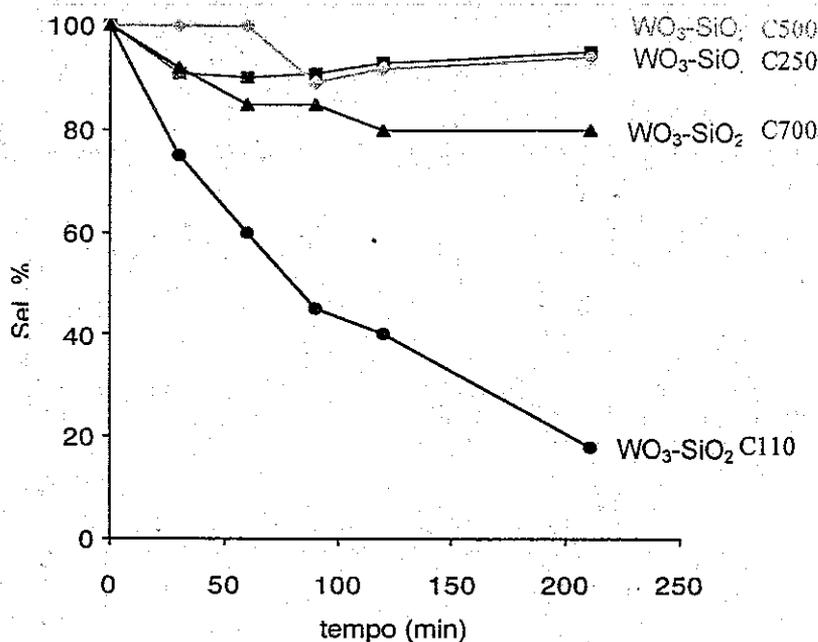


Fig. 11: Profili di reazione (sel./tempo) osservate per i catalizzatori WO_3-SiO_2 calcinati a diverse temperature.

In tutti i campioni calcinati oltre una temperatura di $200^\circ C$. dopo i primi minuti in cui si osserva una diminuzione della selettività ad epossido si ha una sua stabilizzazione attorno a valori compresi tra 80 e 95 %. Il campione seccato a $110^\circ C$ si mostra ancora come un'eccezione: la selettività ad epossido diminuisce nel tempo fino ad un valore del 18% quando viene fermata la reazione. Tale anomalia potrebbe essere riferita ad un'incompleta essiccazione a soli $110^\circ C$ di tale campione.

L'introduzione di gruppi 3-cloro-propile non sembra portare considerevoli vantaggi né in termini di attività né di consumo dell'ossidante (Tab. 6) se comparata con quanto osservato nei campioni non modificati. Tuttavia è da osservare un aumento della selettività ad epossido all'aumentare della quantità di gruppi funzionali presenti. Considerando invece la conversione specifica (conversione normalizzata per area superficiale) la presenza di gruppi funzionali promuove l'attività. Purtroppo la labilità termica dei gruppi 3-cloro-propile, come ben visto nella trattazione delle analisi termiche, non ha reso possibile la calcinazione di questi catalizzatori a temperature superiori di $110^\circ C$.

Per i campioni metilati (Tab. 7), invece, si osserva un miglioramento dell'attività e dell'efficienza catalitica solo per un intermedio valore di metilazione. Anche se si considera la conversione specifica si osserva che il campione a metilazione intermedia (20% mol) dà i migliori risultati.

Campione	Temperatura di calcinazione (°C)	Conversione geraniolo (%)	Conversione specifica (%/m ²)	Conversione H ₂ O ₂ (%)	Selettività a epossido (%)
WO ₃ -SiO ₂	110	69	0,125	100	18
WO ₃ -SiO ₂ -10m ClPr	110	60	0,117	95	31
WO ₃ -SiO ₂ -20m ClPr	110	61	0,163	95	44
WO ₃ -SiO ₂ -30m ClPr	110	57	0,504	90	52
WO ₃ -SiO ₂	200	60	0,073	100	90
WO ₃ -SiO ₂ -CH ₃ 20met	200	81	0,097	92	88
WO ₃ -SiO ₂ -CH ₃ 40met	200	64	0,092	75	55

Tab. 7: Eossidazione di geraniolo su sistemi WO_3-SiO_2 metil promossi e 3-Cl-propil promossi.

Temperatura di reazione: 70°C, tempo 210 min.

Dai risultati ottenuti nell'eossidazione del geraniolo si vede che il campione metilato contenente il 20%mol di gruppi metile, relativamente ai catalizzatori promossi con gruppi organici, ed i campioni calcinati ad elevata temperatura (500 e 700°C), relativamente ai catalizzatori non promossi, hanno attività catalitica comparabile. Si può concludere che, in questa reazione, una moderata idrofilicità, ottenuta con una calcinazione a opportuna temperatura o con l'introduzione di gruppi idrofobi, promuove sia l'attività che la selettività ad epossido.

Tale ossevazione è solo apparentemente in contraddizione con quanto trovato in letteratura riferito a olefine non sostituite^[10, 34], infatti è necessario tener conto della moderata idrofilicità del substrato che contiene un gruppo funzionale -OH. Tale comportamento sembra quindi confermare l'osservazione empirica secondo cui il-simile si assorbe sul simile.

Sono state effettuate delle prove di stabilità degli ossidi misti WO_3-SiO_2 su alcune miscele di reazione scelte a caso. In particolar modo dopo un ciclo catalitico la miscela di reazione è stata filtrata a caldo e, la soluzione liquida, posta in reazione con o senza aggiunta di nuovo substrato ed ossidante. Dopo un tempo prefissato la miscela omogenea lasciata reagire alla temperatura di 70 °C (temperatura normale scelta per condurre le prove di catalisi) è stata analizzata. Generalmente non è stata osservata ulteriore attività catalitica se non, in alcuni casi, una trascurabile attività residua (incrementi di conversione non superiori al 1-2% in 60 min.). Prove di analisi del W condotte via ICP-MS, hanno confermato la presenza di quantità trascurabili di W in soluzione (0 - 3 ppm).

Prove di riciclo e stabilità

Test di riciclo sono stati effettuati sui vari sistemi, in particolar modo il campione calcinato a $700^\circ C$ è stato ripetutamente riciclato e riprovato nelle medesime condizioni operative. Il catalizzatore dopo ciascun ciclo catalitico è stato separato per centrifugazione dalla miscela di reazione, essiccato a $110^\circ C$ per 5 ore e quindi provato con reagenti freschi. In tabella (Tab. 8) sono riassunti i risultati ottenuti.

Campione	Conversione (%)	Selettività (%)
Fresco	71	77
I Riciclo	68	91
II Riciclo	71	89
III Riciclo	70	93

Tab. 8: Eossidazione di geraniolo, catalizzatore WO_3-SiO_2C700 .

Dopo quattro cicli la conversione del substrato non mostra apprezzabili variazioni mentre la selettività ad epossido migliora. I campioni xerogel freschi non promossi con gruppi organici a confronto col campione aerogel sembrano avere simile attività catalitica, tuttavia c'è da osservare che quest'ultimo non mantiene la medesima attività catalitica nei cicli seguenti al primo (Fig. 12).

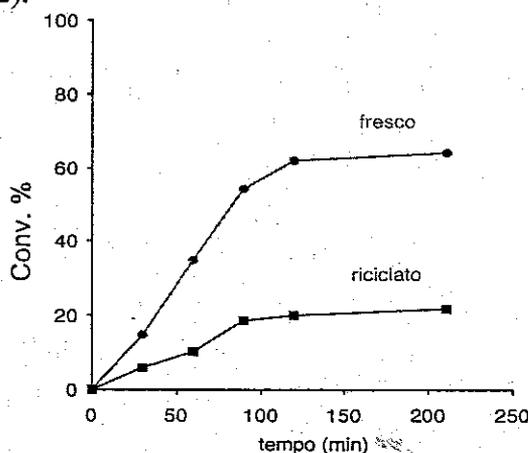


Fig. 12: Profili di reazione (conv./tempo) osservati per il catalizzatore WO_3-SiO_2 aerogel fresco e riciclato.

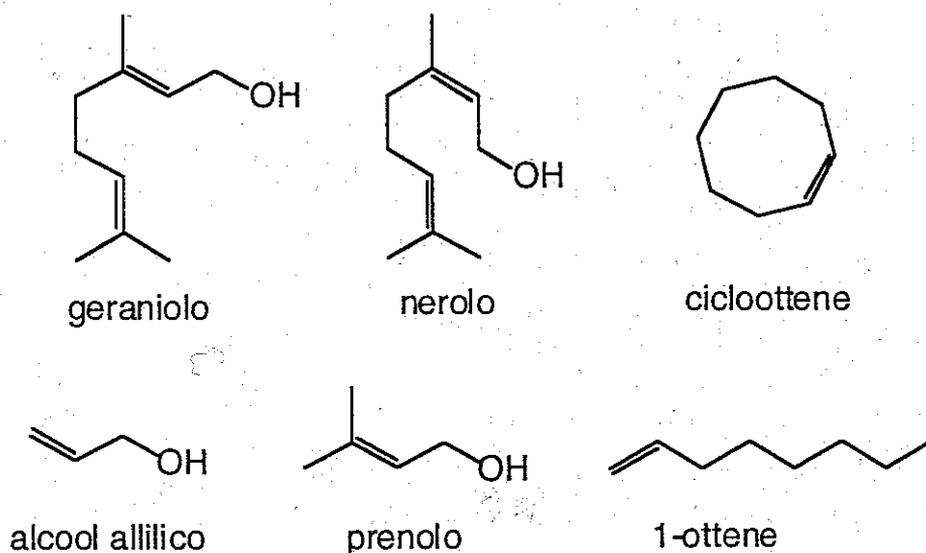
Si può valutare una perdita in W di circa il 60 % già dopo il primo ciclo. Tale differente comportamento fra xerogel e aerogel, può essere spiegato nella presenza di WO_3 cristallina

nel campione aerogel (Fig. 6). Quest'osservazione avvalorava dunque la teoria secondo la quale quando la fase attiva non risulta ben dispersa i fenomeni di lisciviazione sono favoriti.

Riassumendo quindi le osservazioni fatte fino ad ora e quelle a cui è giunto Deng^[2a, 2b] si può dire che WO_3 supportato su silice risulta un valido catalizzatore di eossidazione con acqua ossigenata quando è altamente disperso e amorfo.

Eossidazione di altri substrati

Altri alcoli allilici (prenolo, nerolo, alcol allilico) e olefine non sostituite (cicloottene e 1-ottene) sono stati provati (Schema 3) nelle medesime condizioni.



Schema 3: Olefine provate in reazioni di ossidazione con catalizzatori WO_3-SiO_2/H_2O_2 .

In questo caso è stato utilizzato il catalizzatore calcinato a $700^\circ C$ che è quello che ha mostrato i migliori risultati nell'eossidazione del geraniolo. Le olefine non sostituite sono successivamente state provate anche con i campioni modificati con gruppi 3 cloro-propile e metile. I risultati ottenuti sono riassunti in tabella (Tab. 9).

campione	substrato	tempo di reazione (h)	Conversione %	Selettività a epossido %
WO_3-SiO_2	nerolo	3,5	65	18
WO_3-SiO_2-10 ClPr	nerolo	3,5	60	30
WO_3-SiO_2-20 ClPr	nerolo	3,5	53	32
WO_3-SiO_2-30 ClPr	nerolo	3,5	55	40
WO_3-SiO_2	prenolo	1	47	73
WO_3-SiO_2-10 ClPr	prenolo	1	37	71
WO_3-SiO_2-20 ClPr	prenolo	1	34	56
WO_3-SiO_2-30 ClPr	prenolo	1	36	37
WO_3-SiO_2	cicloottene	8	3	100
WO_3-SiO_2-10 ClPr	cicloottene	8	4	100
WO_3-SiO_2-20 ClPr	cicloottene	8	8	100
WO_3-SiO_2-30 ClPr	cicloottene	8	15	100
$WO_3-SiO_2-CH_3$ 20 met	cicloottene	8	6	100
$WO_3-SiO_2-CH_3$ 40 met	cicloottene	8	14	100

Tab. 9: Eossidazione di varie olefine su sistemi WO_3-SiO_2 non promossi, metil promossi, 3-Cl-propil promossi.

Alcol allilico e *l*-ottene non si sono mostrati attivi in nessun caso. Nell'eossidazione del nerolo, sono stati ottenuti risultati simili a quanto osservato col geraniolo. L'ossidazione del prenolo è stata condotta a temperatura inferiore ($40^\circ C$) e per tempi minori rispetto agli altri alcoli considerati: la selettività ad epossido, infatti, diminuisce molto velocemente: in figura (Fig. 13) sono riportati i profili Conv, vs. tempo e Sel. vs. tempo osservati per il campione modificato con il 30% di gruppi 3-cloropropile. Già dopo 80-100 minuti l'eossido è praticamente idrolizzato quantitativamente a glicole.

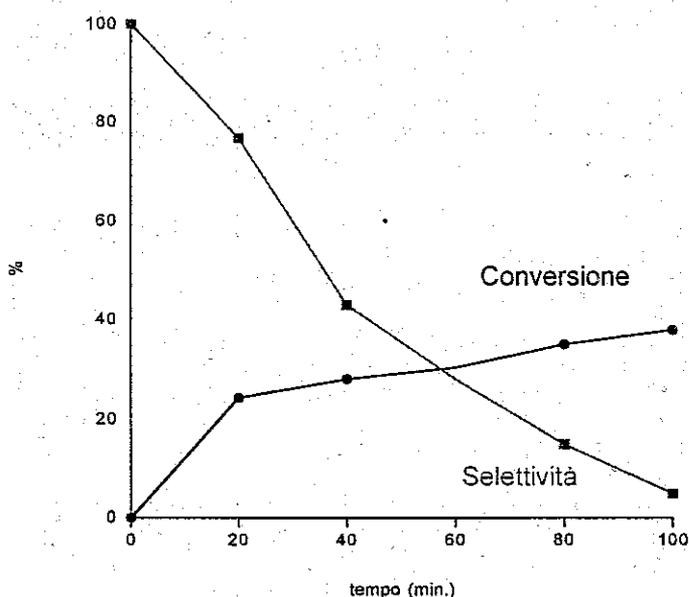


Fig. 13: Profilo di reazione (conv.-sel./tempo) osservata nell'eossidazione del prenolo con acqua ossigenata usando il catalizzatore WO_3-SiO_2C700 .

C'è infine da osservare come l'effetto della promozione con gruppi 3-cloro propile dia qui effetti contrari rispetto a quanto osservato nel caso del geraniolo e del nerolo. In questo caso all'aumentare della quantità di gruppi 3-cloro-propile si osserva una diminuzione della selettività ad epossido. Una spiegazione razionale può essere trovata considerando la differente struttura alifatica dei due diversi alcoli allilici: il prenolo con una struttura più corta di geraniolo e nerolo è più idrofilo quindi l'interazione col catalizzatore favorirebbe l'apertura dell'anello ossiranico in presenza di una gran quantità di gruppi 3-cloro-propile.

L'inattività osservata nel caso dell'alcol allilico e del 1-ottene può essere attribuita alla scarsità di densità elettronica del doppio legame non sostituito da altri gruppi alchilici. Questo risultato è in linea con quanto osservato per i complessi solubili di W(VI) ed in generale per i metalli di transizione d^0 ^[37a, 37b]. Questo comportamento fa presumere che il meccanismo di reazione consista nell'attacco nucleofilo da parte di un'olefina sull'ossigeno elettrone-deficiente del perosso-complesso di metallo, similmente a quello proposto da Bartlett^[38].

A supporto di tale teoria si può prendere in considerazione quanto osservato nell'eossidazione di geraniolo e nerolo (diastereoisomeri della stessa molecola). Con questi catalizzatori, infatti, si osserva che i due epossidi ottenuti risultano essere ancora diastereoisomeri tra loro, cioè la *trans* olefina dà il *trans* epossido e la *cis* olefina dà il *cis* epossido. Una reazione metallo centrata, similmente a quanto osservato in complessi solubili,

porta alla formazione di un singolo epossido e non della miscela dei due come osservato nel caso di reazioni che procedono con meccanismo di tipo radicalico.

L'ossidazione di olefine mostra in generale una distribuzione di prodotti molto simile tra loro e ciò indica che l'eossido è il prodotto principale della reazione, mentre gli unici sottoprodotti osservati sono quelli che provengono dall'idrolisi acida dell'anello ossiranico.

Nell'eossidazione del cicloottene, l'eossido è il solo prodotto. Questa non è una novità: l'ossido di cicloottene è infatti notoriamente estremamente stabile all'idrolisi.

L'eossidazione procede molto lentamente, l'influenza di gruppi organici nel catalizzatore è chiara e simile a quanto già osservato per sistemi tipo ZrO_2-SiO_2 ^[10, 34].

XEROGEL CONTENENTI ALTRI METALLI

In maniera analoga a quanto visto per la preparazione di WO_3-SiO_2 , sono stati preparati degli analoghi campioni (xerogel amorfi mesoporosi) contenenti Mo, V, Co, Cu e Fe in quantità dell'1%wt. Per la preparativa, tuttavia, non si è stato possibile partire dagli alcossidi dei rispettivi metalli vista la loro difficile reperibilità, ma tutti gli altri parametri di sintesi (rapporto di idrolisi, quantità di solvente, tempo d'invecchiamento, temperatura di calcinazione, ecc.) non sono stati variati. Sono stati dunque usate delle soluzioni alcoliche o idro-alcoliche contenenti sali o composti metallorganici dei rispettivi metalli (Tab. 10).

Metallo caricato	Precursore usato
Mo	$Na_6Mo_7O_{24}$
V	$VO(acac)_2$
Fe	$FeCl_3$
Cu	$CuSO_4$
Co	$CoCl_2$

Tab. 10: Precursori usati per la sintesi degli xerogel contenenti V, Fe, Cu, Co.

Questi materiali analizzati al BET hanno mostrato proprietà morfologiche analoghe a quelle dei campioni contenenti W.

Tuttavia le prove catalitiche si sono mostrate altamente deludenti: in nessun caso, eccetto per quanto riguarda il campione contenente Mo, sono state ottenute soddisfacenti conversioni né conducendo la reazione a $70^\circ C$ né a $90^\circ C$ e usando H_2O_2 come ossidante.

I campioni contenenti Cu e Co, inoltre, hanno mostrato una fortissima reattività per l'acqua ossigenata che, appena aggiunta, si è decomposta, mostrando una vivace effervescenza, in maniera energica in pochi istanti.

Il campione contenente Fe non ha mostrato attività neppure dopo 24 ore di reazione. Il catalizzatore contenente V ha mostrato una scarsa attività quando usato con H_2O_2 , mentre con TBHP ha mostrato un'attività inattesa (Conversione di cicloottene 100% a temperatura ambiente in 10 minuti). In questo caso tuttavia la totale perdita di attività dopo soli 2 cicli catalitici e l'elevata attività residua della soluzione liquida, osservata dopo filtrazione e aggiunta di reagenti freschi, suggerisce la totale lisciviazione della fase attiva.

Per cercare di ovviare a questo inconveniente è stato preparato un campione aerogel contenente 0,5%wt di V, tuttavia anche in questo caso non è stato risolto il problema del rilascio di V durante la reazione catalitica. Analogamente il campione contenente Mo si è mostrato attivo sia con H_2O_2 che con TBHP ma l'elevata attività residua delle soluzioni di reazione osservata dopo filtrazione lasciano ipotizzare un considerevole rilascio di fase attiva durante l'attività catalitica.

CONCLUSIONI

In conclusione di questo lavoro su WO_3-SiO_2 , si può dire che la tecnica *Sol-Gel* è valida nell'ottenimento di sistemi catalitici mesoporosi con proprietà superficiali controllate, mentre, nelle condizioni usate, materiali contenenti altri metalli quali Mo, V, Co, Cu, Fe si sono mostrati catalizzatori poco affidabili sia pure per ragioni diverse. I materiali contenenti W sono attivi in reazione di eossidazione selettiva con acqua ossigenata. Le condizioni di reazioni necessarie sono blande e il buon funzionamento in assenza di solvente, rende questi catalizzatori interessanti per future possibili applicazioni.

Le modificazioni di superficie, ottenute con l'introduzione di gruppi alchilici, l'evaporazione del solvente e la temperatura di calcinazione risultano essere dei parametri fondamentali per ottenere il controllo delle proprietà morfologiche finali, della stabilità del catalizzatore e del più efficiente rapporto tra idrofilicità e idrofobicità-del catalizzatore. Gli stessi parametri giocano, infine, un ruolo determinante per ottenere alte selettività ad eossido.

I catalizzatori sono riciclabili più volte senza apprezzabile perdita di attività. Queste proprietà sono direttamente attribuibili alla tecnica di preparazione che garantisce un'elevata

dispersione dell'ossido di tungsteno nella silice sebbene questa non sia sempre di facile ottenimento. In tali condizioni il catalizzatore rimane amorfo e non necessita di particolari riattivazione dopo ciascun ciclo catalitico.

Bibliografia

- [1] a): R. Noyori, M. Aoki, K. Sato, *Chem. Commun.* 1977 (2003)
b): G. Gelbard, F. Raison, E. Roditi-Lachter, R. Thouvenot, L. Ouahab, D. Grandjean, *J. mol. Catal. A Chemical* **114**, 77-85 (1996).
c): K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto, D. Panyella, R. Noyori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 905-915 (1997)
- [2] a): R. Jin, H. Li, J. Deng, *J. Catal.* **203**, 75 (2001)
b): X. Xia, R. Jin, Y. He, J.-F. Deng, H. Li, *App. Sup. Sci.* **165**, 255-259 (2000)
c): W. L. Dai, H. Chen, Y. Cao, H. Li, S. Xie, K. Fan, *Chem Com.* 892-893 (2003)
d): R. Neumann and M. Levin-Elad, *J. Catal.* **166**, 206 (1997)
- [3] M. Hudlicky, "*Oxidations in Organic Chemistry*", *Am. Chem. Soc.*, Washington (1990)
- [4] F. Quignard, A. Choplin and R. Tessier, *J. Mol. Catal. A*, **120**, L27, (1997)
- [5] Z. Zhang, J. Suo, X. Zhang, S. Li, *Chem. Commun.*, 241, (1998)
- [6] a): A. Tuel, S. Gontier, R. Tessier, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 651, (1996)
b): A. Tuel and S. Gontier, *Appl. Catal. A* **143**, (1996) 125
- [7] W.F. Maier, S. Klein, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, (1996) 2230
- [8] R. Hutter, T. Mallat and A.J. Baiker, *J. Catal.*, **157**, (1995) 665
- [9] H.Kochkar and F. Figueras, *J. Catal.*, **171**, (1997) 420
- [10] C. Palazzi, L. Oliva, M. Signoretto, G. Strukul, *J. Catal.* **194**, 286 (2000)
- [11] J. Livage, M. Henry and C. Sanchez, "*Sol Gel Chemistry of Transition Metal Oxides*" in *Progress in Solid State Chemistry*, **18** 259-342, (1998)
- [12] C.J. Brinker and G.W. Scherrer, *Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press inc. (1990)
- [13] R.D. Gonzales and T. Lopez, *Catal. Today*, **35** (1997) 293
- [14] B.E. Yoldas and D.P. Partlow, *J. Mater. Sci.*, **23** (1988) 1895
- [15] D.J. Suh and T.-J. Park, *Chem. Mater.*, **8** (1996) 509
- [16] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides, Progress in Solid State Chemistry*, **181**(1988) 259
- [17] M.G. Voronkov, V.P. Mileshevich and Y.A. Yuzhelevski, *The Siloxane Bond* (Consultant Bureau, New York, 1978)

- [18] M.A. Cauqui, J.M. Rodriguez-Izquierdo, *J. non-Cryst. Sol.* 147 - 148, 724, (1992)
- [19] J. Zarzycki, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 8 (1997) 17
- [20] C.C. Lin and J.D. Basin in *Better Ceramics Through Chemistry II*, eds C.J. Brinker D.E. Clark and D.R. Ulrich (Mat. Res. Soc. Pittsburgh, Pa, 1986) p.585
- [21] M. Aizawa, Y. Nosaka, N. Fujii, *J. Non-Cryst. Solids* 128, 77 (1991)
- [22] G.D. Christian, *Chimica Analitica*, 3ed, Piccin, p.281, (1986)
A. Vogel, *Quantitative Inorganic Analysis*, 3 Ed, Longman, p.363, (1961)
- [23] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 259, (1938)
- [24] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373, (1951)
- [25] J.H. de Boerm, B. C. Lippens, J. C. Linsen, P. Broekhoff, A. van den Henvel, Th. J. Osing, *J. Of Coll. Int. Science*, 21, 405, (1966)
- [26] *IUPAC manual of Symbols and Terminology*, Appendix 2, Pt.1, Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.*, 31, 578, (1972)
- [27] W.T. Thompson, *Phil. Mag.*, 42, 448, 1871
- [28] G. D. Halsey, *J. Chem. Phys.*, 16, 931, (1948)
- [29] S.J. Gregg, K. S. W. Sing in *Adsorption, Surface area and porosity*, Academic Press. Inc. 1982
- [30] W.D. Harkins, G. Hura, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 811, 1944
- [31] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Cat. Today*, 41 (1998) 207-219
- [32] a): J.B. Miller, E.I. Ko, *Advanced Catalyst and Nanostructured Materials*
b): J.C. Debsikdar, *Ad. Cer. mat.*, 1(1986) 93-98
- [33] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Roquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57, 603 (1985)
- [34] M. Morandin, R. Gavagnin, F. Pinna and G. Strukul, *J. Catal.*, 212, 193 (2002)
- [35] G.-J. Kim, S.-H. Kim, *Catal. Lett.* 57, 139 (1999)
- [36] a): D. Hoegaerts, B. F. Sels, D. E. de Vos, F. Verpoort, P. A. Jacobs, *Catal. Today* 60, 209 (2000).
b): R. Kumar, C. G. Godwin Pais, B. Pandey, P. Kumar, *Chem. Commun.* 1315 (1995)
- [37] a): K.A. Jørgensen, *Chem. Rev.* 89, 431 (1989)
b): H. Mimoun, in "*Comprehensive Coordination Chemistry*", (Wilkinson, Gillard and McCleverty, Eds.) Chap. 61,3, p.317, Pergamon, Oxford, (1987)
- [38] P.D. Bartlett, *Rec. Chem. Prog.* 18, 111, (1957)

Indice

INTRODUZIONE	Pag.	73
SISTEMI TIPO AEROGEL CONTENENTI Nb_2O_5		74
SISTEMI TIPO MCM48 E XEROGEL CONTENENTI Nb_2O_5		74
PARTE SPERIMENTALE		
Materiali		75
Tecniche analitiche		75
Preparazione dei campioni aerogel		75
Preparazione dei campioni tipo MCM		79
Preparazione dei campioni xerogel		80
Disidratazione di alcoli		80
TPD		81
TEST CATALITICI		82
RISULTATI E DISCUSSIONE		
STUDIO DELL'EFFETTO DEL PRECURSORE		83
CARATTERIZZAZIONE		
Misure di area superficiale e porosità		83
Diffrazione di raggi X		85
Misure di acidità: TPD di piridina		86
MISURE DI ATTIVITÀ CATALITICA		88
Epossidazione del cicloottene		88
Prove di riciclo e stabilità		90
Aggiunte frazionate di H_2O_2		92

EPOSSIDAZIONE DI ALTRI SUBSTRATI	94
Eossidazione del geraniolo	95
Eossidazione del nerolo	97
EFFETTO DELLA QUANTITÀ DI Nb CARICATO E DELLA TEMPERATURA DI CALCINAZIONE	100
CARATTERIZZAZIONE	
Misure di area superficiale, porosità e diffrazione di Raggi X	100
Misure di acidità: TPD di piridina	102
Disidratazione dell' <i>isopropanolo</i>	102
MISURE DI ATTIVITÀ CATALITICA	104
Eossidazione del cicloottene	104
Eossidazione del geraniolo	107
EFFETTO DELLA METILAZIONE	109
CARATTERIZZAZIONE	
Misure di area superficiale, porosità e diffrazione di Raggi X	109
Misure di acidità: TPD di piridina e disidratazione di <i>isopropanolo</i>	110
MISURE DI ATTIVITÀ CATALITICA	110
Eossidazione del cicloottene	110
Eossidazione del geraniolo	112
Prove di riciclo	113
CAMPIONI TIPO MCM E XEROGEL	116
CARATTERIZZAZIONE	
Diffrazione di Raggi X	116
Misure di area superficiale, porosità e acidità	116
SEM	118

Misure di acidità: disidratazione <i>isopropanolo</i>	119
MISURE DI ATTIVITÀ CATALITICA	119
Eossidazione del cicloesene e stabilità dei catalizzatori	119
CONCLUSIONI	123
BIBLIOGRAFIA	125

Catalizzatori $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ per l'epossidazione con H_2O_2

INTRODUZIONE

Dopo aver preso in considerazione con successo un elemento come il tungsteno, le cui proprietà come catalizzatore di ossidazione con acqua ossigenata sono note in catalisi omogenea, e dopo aver provato con scarso successo ad incorporare in matrici di silice altri ossidi di metalli interessanti come V, Mo, Fe, Co, Cu, è stata rivolta l'attenzione verso un altro elemento: il niobio. Fra i metalli di transizione nel sistema periodico degli elementi, esso si trova nella diagonale che va dal titanio al tungsteno, entrambi elementi molto attivi in reazioni di ossidazione. Tuttavia la documentazione disponibile in questo settore su questo elemento è piuttosto scarsa sia in catalisi omogenea che eterogenea.

In letteratura catalizzatori eterogenei a base di niobio si sono dimostrati applicabili in reazioni quali l'ossidazione di metanolo^[1] e le oligomerizzazioni^[2] mentre esistono pochissimi precedenti di ossidazioni di olefine con perossido di idrogeno. E' risultato che sistemi a base di $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MCM 41}$ sono attivi in particolare nell'epossidazione di cicloolefine^[3].

Nella scarsa letteratura disponibile, non risultano al momento, studi condotti su altri supporti e soprattutto su come le diverse tipologie ne possano modificare l'attività catalitica in reazioni di ossidazione di molecole organiche con acqua ossigenata.

La natura del supporto, infatti, può influenzare il comportamento catalitico in seguito alle diverse interazioni possibili con la specie attiva, come osservato per catalizzatori eterogenei a base di VO_x attivi in reazioni di ossidazione^[4]. E' importante sottolineare che, anche in questo caso, la tecnica *Sol-Gel* permette di arrivare a solidi micro, meso o macroporosi a seconda delle condizioni operative. Ciò, quindi, offre una notevole versatilità.

Inoltre c'è da considerare che tramite semplici variazioni nella metodologia preparativa, oltre che le proprietà morfologiche si possono variare anche altre proprietà quali, ad esempio, la polarità superficiale.

In questo lavoro verranno indagati catalizzatori eterogenei preparati via *Sol-Gel* costituiti da ossidi misti in cui la fase attiva è il niobio. In particolar modo si studierà l'effetto

del supporto, della temperatura di calcinazione, delle proprietà idrofile/idrofobe e della quantità di fase attiva introdotta.

SISTEMI TIPO AEROGEL CONTENENTI Nb_2O_5 .

Allo scopo di valutare l'effetto del supporto sul comportamento dell'ossido di niobio, quale specie attiva, sono state considerate tipologie di materiali con caratteristiche differenti.

Questo studio è stato approfondito sui tre materiali comunemente usati come supporti: silice, allumina e zirconia.

- Silice: presenta generalmente una grande area superficiale ed è chimicamente inerte.
- Allumina: è un supporto con un valore intermedio di area superficiale e proprietà anfotere.
- Zirconia: ha un basso valore di area superficiale e possiede proprietà acide.

Inoltre, come si è visto, nel caso precedente, l'incorporazione di un elemento estraneo in un supporto pur neutro come la silice genera dei siti acidi che sono responsabili della moderata selettività generalmente osservata nelle reazioni di eossidazione. La combinazione di questi fattori può pertanto condurre a sistemi con proprietà catalitiche molto diverse.

SISTEMI TIPO MCM48 E XEROGEL CONTENENTI Nb_2O_5 .

Per avere un quadro più ampio di catalizzatori contenenti Nb_2O_5 , oltre agli aerogel è stata presa in considerazione anche la sintesi di sistemi mesoporosi tipo MCM48 e xerogel notevolmente più rapidi da preparare rispetto agli aerogel.

Infatti in letteratura alcuni autori^[5] riportano una semplice preparativa per ottenere MCM48 in forma di particelle di tipo sferico senza ricorrere a tecniche di invecchiamento idrotermale con autoclave. La sintesi di sistemi di tipo MCM 41 negli ultimi anni ha attirato molti ricercatori per le interessanti caratteristiche di questi materiali (elevata area superficiale, diametro medio dei pori omogeneo e controllato, struttura dei pori regolare). Tuttavia la necessità d'uso di autoclavi in cui far invecchiare il gel, al fine di ottenere le caratteristiche desiderate del materiale finale, rendono queste tecniche non sempre di facile applicazione.

Sintesi dirette che cioè non si avvalgano di autoclavi sono sicuramente più semplici ed auspicabili.

Inoltre, l'uso di templanti organici, nella sintesi degli MCM è un altro aspetto da non sottovalutare: la loro potenziale tossicità e la loro non sempre facile rimovibilità sono fattori che ne scoraggiano l'uso nella sintesi. In questo senso, la preparazione di xerogel di silice ad elevata area superficiale e con pori di dimensione controllata risulta un semplice e valido metodo per ottenere materiali potenzialmente sfruttabili al posto dei corrispondenti sistemi tipo di MCM.

PARTE SPERIMENTALE

Materiali

Precursori: tetrametossilano (TMOS) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ della Aldrich, metiltrietossilano (MTES) $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ Aldrich, esadeciltrimetilammonio bromuro (CTABR) $\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}^+ \text{Br}^-$, niobio cloruro NbCl_5 Aldrich.

Solventi: Etanolo della Aldrich

Substrati e Ossidanti: Acqua Ossigenata la 35% della Fluka e olefine sostituite e non usate senza alcuna purificazione. Il titolo dell'acqua ossigenata è stato controllato periodicamente per via permanganometrica.

Tecniche analitiche

Le tecniche analitiche usate per questi campioni sono le stesse usate per i campioni a base di W.

Preparazione dei campioni aerogel

La preparazione dei catalizzatori è avvenuta seguendo per tutti i campioni le stesse modalità, utilizzando una sequenza di operazioni standard; è importante sottolineare ancora una volta che le caratteristiche dei materiali prodotti via *Sol-Gel* sono strettamente legate oltre che alle proprietà intrinseche dell'ossido che si prepara, anche alle condizioni operative impiegate per la loro sintesi. In figura (Fig. 1) è riportato un diagramma a blocchi riassuntivo della preparativa usata.

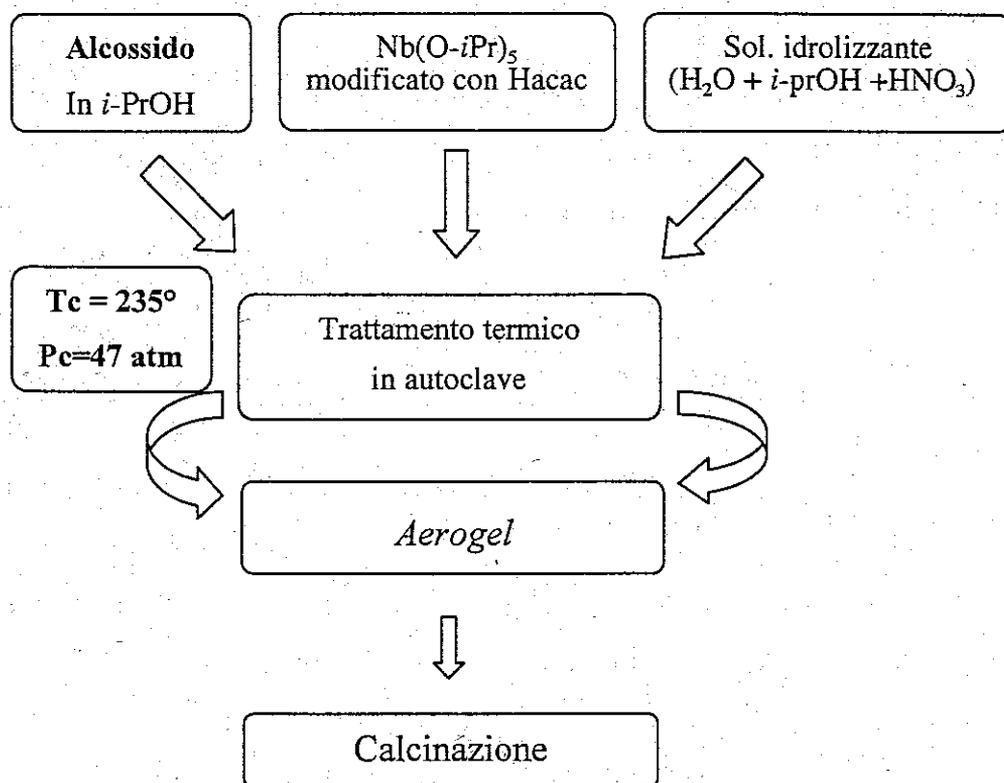


Fig.1: Diagramma rappresentativo della preparativa dei campioni aerogel contenuti Nb_2O_5 .

Sono stati sintetizzati i seguenti aerogel:

$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (a)*

$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (b)**

$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$

* : aerogel preparato in condizioni acide.

** : aerogel preparato in condizioni basiche.

Ciascun catalizzatore contiene una quantità di niobio pari allo 0.5% in peso, definita come il rapporto tra il peso del niobio introdotto attraverso il precursore $\text{Nb}(\text{O-iPr})_5$ e la quantità teorica preparata di ciascun supporto.

Le procedure adottate per ottenere i vari campioni sono state le seguenti:

Sintesi del precursore di $\text{Nb}(\text{O-iPr})_5$.

$\text{Nb}(\text{O-iPr})_5$ è stato preparato sciogliendo sodio metallico (0.25 g) in *iso*-propanolo anidro (50 ml), sotto agitazione e in atmosfera di azoto.

A dissoluzione avvenuta, alla soluzione è stato aggiunto NbCl_5 (0.586 g), continuando l'agitazione per 90 minuti, ottenendo così una soluzione di $\text{Nb}(\text{O-iPr})_5$ in *iso*-propanolo.

Dopo aver separato NaCl per centrifugazione, $\text{Nb}(\text{O-iPr})_5$ è stato portato a secchezza e ridisciolto in *iso*-propanolo.

Sintesi di ossido di niobio supportato su silice preparato in condizioni acide, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (a).

(metodica per 2 g teorici di silice):

Si sono preparate tre soluzioni :

- a - una miscela di $\text{Nb}(\text{O-iPr})_5$ (1.97 ml), acetilacetone (45 μl) (serve a ritardare l'idrolisi del niobio tramite complessi doppiamente chelati) e *iso*-propanolo (3ml) [rapporto molare tra $\text{Nb}(\text{O-iPr})_5$ e acetilacetone pari a 1/2], è stata riscaldata a riflusso, per un'ora sotto agitazione e in atmosfera inerte di azoto.
- b - una miscela di $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (9.8 ml) (precursore del supporto) e *iso*-propanolo (10 ml) come solvente.
- c - una miscela idrolizzante di acqua distillata (6 ml), acido nitrico 65% (0.27 ml) (responsabile delle condizioni acide) e *iso*-propanolo (6 ml).

Dopo aver aggiunto la soluzione (a) alla (b), vi è stata aggiunta goccia a goccia in 90 minuti anche la soluzione (c), mantenendo una vigorosa agitazione.

Sono stati infine aggiunti 40 ml di *iso*-propanolo e lasciato il tutto a riposare per una ventina di ore.

La miscela è stata quindi posta in autoclave per il trattamento termico con cui far evaporare il solvente.

Ossido di niobio supportato su silice preparato in condizioni basiche, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$

(b):

Si sono preparate tre soluzioni:

- a - una miscela di $\text{Nb}(\text{O-iPr})_5$ (1.97 ml), acetilacetone (45 μl) e *iso*-propanolo (3ml) [rapporto molare tra $\text{Nb}(\text{O-iPr})_5$ e acetilacetone uguale a 2], è stata riscaldata a riflusso, per un'ora sotto agitazione in atmosfera inerte d' azoto.
- b - una miscela di $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ (9.8 ml) (precursore del supporto) ed etanolo (25 ml) (solvente).
- c - ammoniaca (30%) (2.1 ml) (responsabile delle condizioni basiche)

Dopo aver aggiunto la soluzione (a) alla (b), vi è stata aggiunta goccia a goccia anche la soluzione (c), mantenendo una vigorosa agitazione.

Sono stati infine aggiunti 60 ml di *iso*-propanolo.

La miscela è stata quindi posta in autoclave per il trattamento termico con cui far evaporare il solvente.

Ossido di niobio supportato su allumina, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$:

Si sono preparate tre soluzioni :

- a - una miscela di $\text{Nb}(\text{O-iPr})_5$ (1.97 ml), acetilacetone (45 μl) e *iso*-propanolo (3ml) [rapporto molare tra $\text{Nb}(\text{O-iPr})_5$ e acetilacetone uguale a 2], riscaldata con riflusso, per un'ora sotto agitazione in atmosfera inerte di azoto.
- b - una miscela di $\text{Al}(\text{O-Bu})_3$ (20.1ml) (precursore del supporto) e *iso*-propanolo (12 ml) come solvente.
- c - una miscela idrolizzante di acqua distillata (7 ml), acido nitrico (65%) (318 μl) e *iso*-propanolo (7 ml).

Dopo aver aggiunto la soluzione (a) alla (b), vi è stata aggiunta goccia a goccia in 90 minuti la soluzione (c), mantenendo una vigorosa agitazione.

Sono stati infine aggiunti 37 ml di *iso*-propanolo e lasciato il tutto a riposare per una ventina di ore.

La miscela è stata quindi posta in autoclave per il trattamento termico con cui far evaporare il solvente.

Ossido di niobio supportato su zirconia, $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$:

Si sono preparate tre soluzioni:

- a - una miscela di $\text{Nb}(\text{O-iPr})_5$ (1.97 ml), acetilacetone (45 μl) e *iso*-propanolo (3ml) [il rapporto molare tra $\text{Nb}(\text{O-iPr})_5$ e acetilacetone è uguale a 2], riscaldata con riflusso, per un'ora sotto agitazione e in atmosfera inerte di azoto.
- b - una miscela di $\text{Zr}(\text{O-iPr})_4$ (14.4ml) come precursore del supporto e *iso*-propanolo (5 ml) come solvente.
- c - una miscela idrolizzante di acqua distillata (3 ml), acido nitrico(65%) (135 μl) e *iso*-propanolo (3 ml).

Dopo aver aggiunto la soluzione (a) alla (b), vi è stata aggiunta goccia a goccia in 90 minuti anche la soluzione (c), mantenendo una vigorosa agitazione.

Sono stati infine aggiunti 48 ml di *iso*-propanolo e lasciato il tutto a riposare per una ventina di ore.

La miscela è stata quindi posta in autoclave per il trattamento termico in cui far evaporare il solvente.

Ciascuna soluzione è stata, in diversi momenti evaporata in autoclave. Le condizioni per ottenere l'essiccazione supercritica sono $V_c = 48$ ml, $P_c = 48$ atm, $T_c = 235^\circ\text{C}$. Il sistema da alta pressione viene sfiatato con N_2 , quindi pressurizzato sempre con azoto a 7 bar e scaldato fino a 240°C . L'autoclave viene lasciata in temperatura per 60 min al fine di omogeneizzare completamente la temperatura interna. Alla temperatura di 240°C la pressione finale reale risulta di 80 bar; in queste condizioni l'autoclave viene lentamente sfiatata a temperatura costante, flussata con azoto e raffreddata a temperatura ambiente. Ciascun campione ottenuto, dopo macinazione, può essere calcinato.

I campioni vengono dunque calcinati per 150min alla temperatura di 500°C in flusso di aria (30ml /min) e con riscaldamento di $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

Preparazione dei campioni tipo MCM

n-esadeciltrimetilammonio bromuro (9,6g) viene sciolto in acqua (200ml) sotto agitazione magnetica e 200 ml di cosolvente vengono aggiunti alla soluzione in agitazione. Come cosolventi vengono scelti etanolo, esanolo e decanolo. Nella soluzione omogenea ottenuta, si aggiungono 50 ml di ammoniaca concentrata (>30%). Dopo 10 minuti, tempo necessario per

ottenere una soluzione perfettamente omogenea, una soluzione di TEOS contenente il precursore di niobio, viene lentamente aggiunta.

La soluzione contenente il precursore di silice e di niobio è costituita da TEOS (14,6 ml) e NbCl₅ (114 mg) sciolti in MeOH (1 ml).

Dopo 2 ore di agitazione il gel risultante è filtrato, lavato con acqua ed essiccato a temperatura ambiente. I campioni preparati sono chiamati 2, 6, 10 MNb a seconda che sia stato usato etanolo, esanolo o decanolo come cosolvente.

I campioni ottenuti vengono poi calcinati per 6 ore a 500 °C in flusso di aria (30ml /min.) e con riscaldamento di 1°C/min.

Preparazione dei campioni xerogel

In una preparativa tipo, in un beaker da 250 ml, TMOS (4,7 ml) viene miscelato con etanolo (14 ml). La miscela ottenuta viene agitata per 5 minuti e quindi viene aggiunta NH₃ al 30% (1,05 ml). Un'idrolisi incompleta, avviene in circa cinque minuti e il precursore di Nb viene aggiunto. Il precursore di Nb viene preparato introducendo NbCl₅ in MeOH. Si ottengono campioni contenenti sempre 1%wt in Nb. Un primo indice della buona riuscita del campione è l'ottenimento di un gel il più possibile trasparente. Il gel ottenuto viene quindi lasciato invecchiare per 72 ore a temperatura ambiente e seccato in stufa a 110°C per una notte. Il campione ottenuto viene poi calcinato per 150min. a 500 °C in flusso di aria (30ml /min.) e con riscaldamento di 3°C/min.

Disidratazione di alcoli

Questa tecnica permette di determinare in modo indiretto le caratteristiche acide e basiche di un solido. Alcuni autori riportano che questa tecnica permette di avere indicazioni vere sulle proprietà acide e basiche del materiale analizzato^[6].

I parametri che possono essere considerati in questo tipo di misura sono infatti due: la temperatura alla quale si osserva il 50% della conversione e la distribuzione dei prodotti.

E' chiaro infatti che tanto più acido sarà il catalizzatore analizzato tanto minore sarà la temperatura alla quale risulta attivo. Inoltre la distribuzione dei prodotti dà informazione sulla presenza di siti acidi forti, deboli o basici. In figura (Fig. 2) è riportato uno schema esemplificativo dei possibili prodotti ottenibili e dei corrispondenti siti implicati nella loro produzione^[6b].

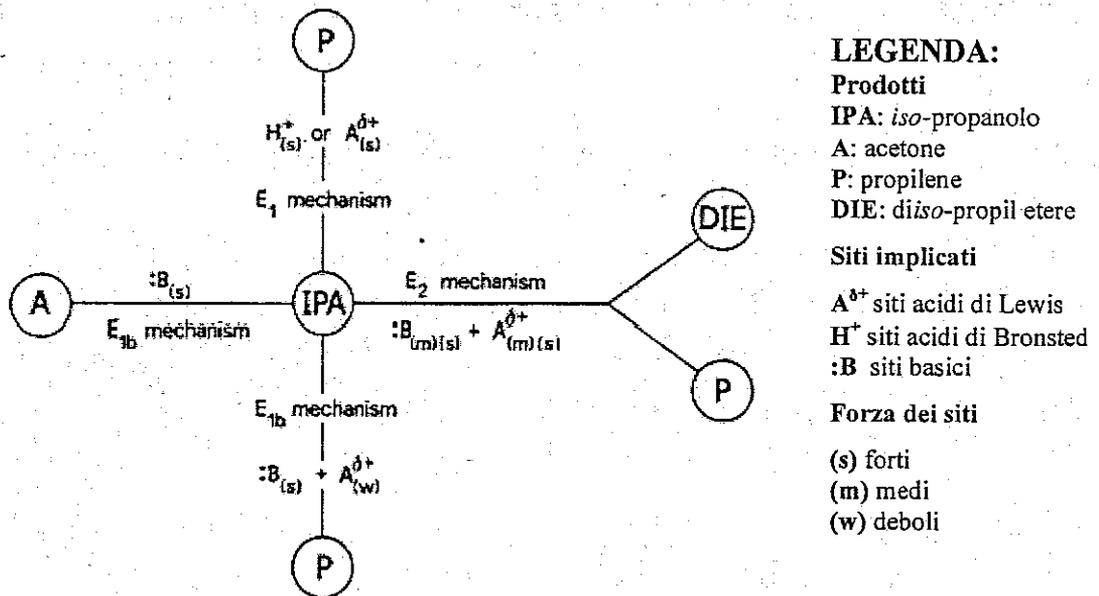


Fig. 2: Schema esemplificativo delle reazioni possibili dell'isopropanolo.

Da un punto di vista pratico, il test viene effettuato in fase gas. 100 mg di catalizzatore vengono riscaldati (500°C) in flusso di aria (30 cc/min) per un'ora. Il campione poi viene raffreddato in flusso di azoto alla temperatura prossima a quella si ottiene una conversione del 90-100%. Il test consiste nel mandare pulsanti di 2 minuti ciascuno di una miscela gassosa di *iso*-propanolo in azoto ottenuta saturando l'azoto con lo stesso *isopropanolo* in un saturatore a 15°C. L'effluente di reazione viene analizzato per via gas-cromatografica con un cromatografo equipaggiato con colonna FFAP e detector a fiamma (FID).

TPD (Temperature Programmed Desorption)

Questa tecnica permette di determinare le caratteristiche acide di un solido^[7]. È una tecnica di analisi termica che consiste nel sottoporre a riscaldamento lineare in flusso di inerte (He) un campione su cui è stata precedentemente chemisorbita una data molecola (piridina nel nostro caso), dopo un opportuno pretrattamento. Il desorbimento della molecola chemisorbita viene poi seguito in continuo tramite rilevatore a ionizzazione di fiamma (FID).

Una quantità nota (5 mg) di campione viene attivata in un reattore in flusso di aria (30 cc/min.) ad un'opportuna temperatura (500 °C). Il campione viene raffreddato a temperatura ambiente in flusso di N₂ saturato di piridina. Infine si tratta il campione con elio (30 cc/min) a 100°C per eliminare la piridina fisisorbita sul campione.

A questo punto comincia il riscaldamento del campione, ($10^\circ/\text{min}$ fino a 400°C) e si segue il desorbimento della piridina chemisorbita.

TEST CATALITICI

Per verificare l'efficacia dei catalizzatori prodotti, sono stati effettuati dei test di ossidazione con H_2O_2 su varie olefine.

Come substrato è stato inizialmente utilizzato cicloottene e successivamente geraniolo e nerolo.

Il primo problema sorge dalla scelta del tipo di solvente utilizzabile durante la reazione. Sistemi come $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ sono già stati studiati usando come solventi sia l'acetone^[8] che l'acetonitrile^[9]. Tuttavia l'acetone è intrinsecamente poco sicuro a causa delle proprietà esplosive di alcune sue miscele con l' H_2O_2 ^[11]. Ciò è legato alla sua addizione al gruppo carbonilico che porta alla formazione di prodotti organici perossidici^[10]. In modo analogo l'acetonitrile può addizionare, in condizioni basiche, l' H_2O_2 per formare l'acido perossicarboimmidico che è in grado di convertire gli alcheni in epossidi^[11], malgrado ciò alcuni ricercatori che hanno studiato sistemi di $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MCM41}$ hanno usato l'acetonitrile nell'eossidazione del cicloesene con H_2O_2 . Sulla base di queste considerazioni relative ai solventi noti in letteratura, il metanolo sembra essere il solvente più adatto per questo tipo di reazioni di ossidazione.

Esso è miscibile con l'acqua, non viene ossidato dall' H_2O_2 nelle condizioni di reazione usate, inoltre industrialmente è il solvente sfruttato per la maggior parte delle reazioni di ossidazione con le TS-1^[12].

Nel tentativo di compensare il carattere idrofilo superficiale, evitando un'eccessiva presenza di acqua all'interno dei pori, il rapporto tra substrato e ossidante è stato posto uguale a 2.

Si sono versati in un reattore 2 mmoli di substrato, 1 mmole di ossidante e 1 ml di solvente (metanolo).

La quantità di catalizzatore per ogni reazione è stata 30 mg.

Tutte le reazioni sono state condotte alla temperatura di 70°C e seguite per almeno 300 minuti.

L' H_2O_2 presente viene rilevata mediante titolazione iodometrica.

RISULTATI E DISCUSSIONE

STUDIO DELL'EFFETTO DEL SUPPORTO

CARATTERIZZAZIONE

Misure di area superficiale e porosità

Nelle figure sottostanti (Fig. 2-4) si riporta l'andamento delle isoterme di adsorbimento-desorbimento e le distribuzioni del diametro medio dei pori di ciascun catalizzatore.

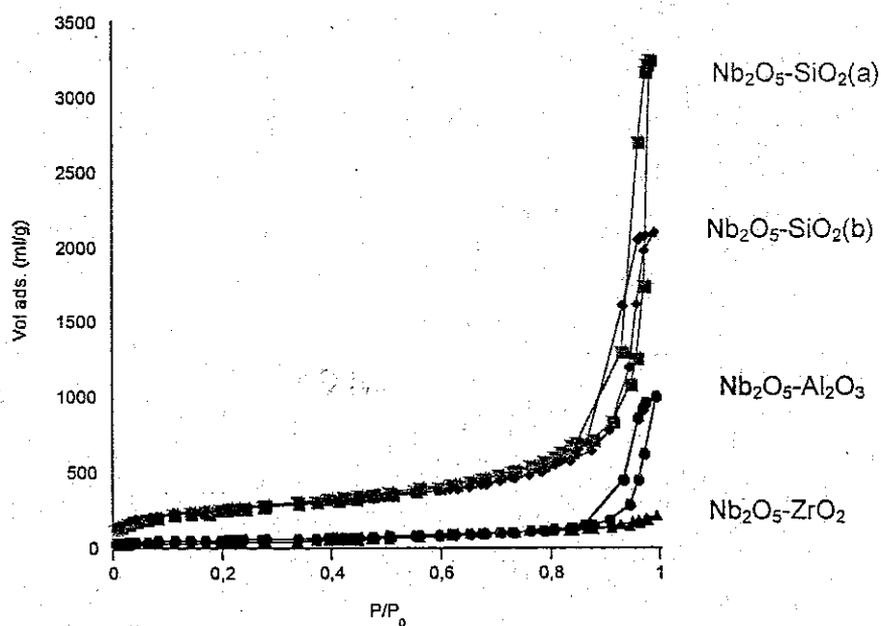


Fig.2: Isotherme di adsorbimento/desorbimento di N_2 degli aerogel calcinati a 500°C contenenti Nb_2O_5 .

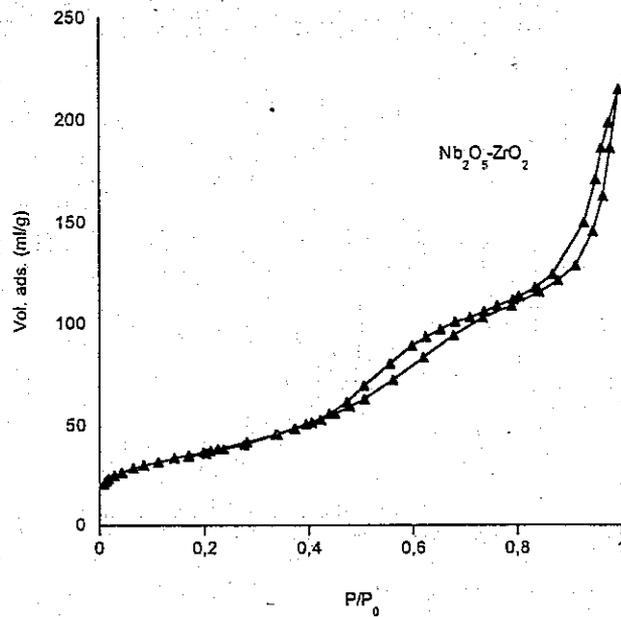


Fig. 3: Isotherme di adsorbimento/desorbimento di N_2 degli aerogel calcinati a $500^\circ C$ contenenti Nb_2O_5 , nell'intervallo 0-250 ml/g di volume adsorbito.

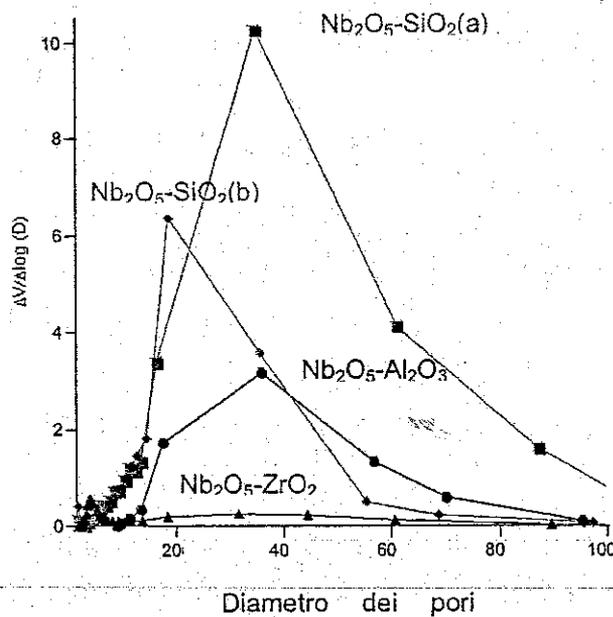


Fig.4: Distribuzione dei pori sugli aerogel contenenti Nb_2O_5 calcinati a $500^\circ C$.

Catalizzatore	Area superficiale BET (m ² /g)	Massimi distribuzione pori (nm)	Volume pori (ml/g)
Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ (a)	940	35	5.04
Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ (b)	916	19	3.24
Nb ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	197	36	1.54
Nb ₂ O ₅ -ZrO ₂	133	4,0 - 32,0 ^a	0.33

a : distribuzione bimodale

Tab. 1: Caratteristiche di superficie degli aerogel calcinati a 500°C contenenti Nb₂O₅.

Si può constatare come le silici, coerentemente a quanto ampiamente noto, abbiano il maggior valore di area superficiale, mentre allumina e zirconia forniscano campioni con area superficiale decisamente più bassa.

Nei grafici (Fig. 2-3) relativi alle isoterme di adsorbimento, si nota la presenza del ciclo d'isteresi in tutti i campioni.

Per quanto riguarda la distribuzione dei pori, mediante il metodo B.J.H. (Fig. 4), si nota che tutte le curve che descrivono, sono piuttosto larghe ed hanno il loro massimo nell'intervallo dei mesopori. Alcuni campioni mostrano anche frazioni significative di macropori.

Diffrazione di Raggi X

L'analisi XRD dei differenti catalizzatori non ha indicato presenza di niobia cristallina. Di per se la piccola quantità di niobio non è una limitazione alla sua rilevabilità, infatti quantità di niobio dello 0.5% in miscele meccaniche di niobia cristallina su silice (Fig. 5 A), hanno mostrato chiaramente i picchi più intensi (22.76 e 36.67), tipici della niobia esagonale.

In figura (Fig. 5 B) sono mostrati i diffrattogrammi dei vari campioni la cui struttura cristallina risulta essere: silice amorfa, γ -allumina e zirconia in miscela di fase tetragonale e monoclina.

La calcinazione a 500°C dovrebbe consentire la cristallizzazione della niobia. La mancanza di picchi caratteristici della stessa niobia sui catalizzatori prodotti, sembra quindi escludere la presenza di agglomerati amorfi prima della calcinazione, suggerendo quindi una buona dispersione del niobio all'interno della matrice di silice.

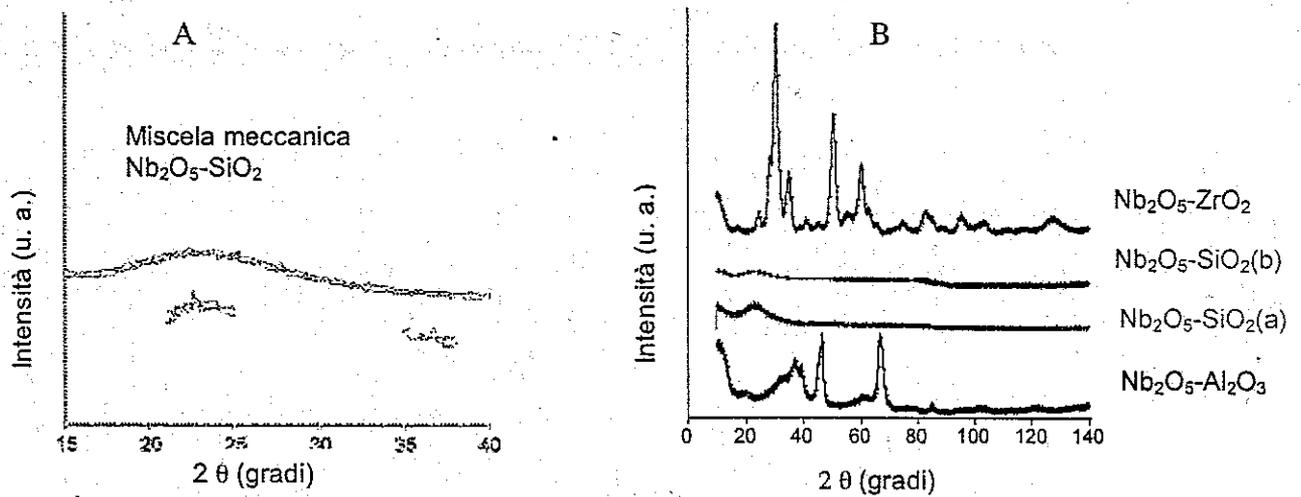


Fig. 5A e 5B: Diffrazione di raggi X dei campioni $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$.

Misure di acidità: TPD di piridina

La caratterizzazione dell'acidità di questi catalizzatori è stata verificata tramite desorbimento di piridina. In figura (Fig. 6) sono riportati i profili di desorbimento ottenuti per ciascun materiale.

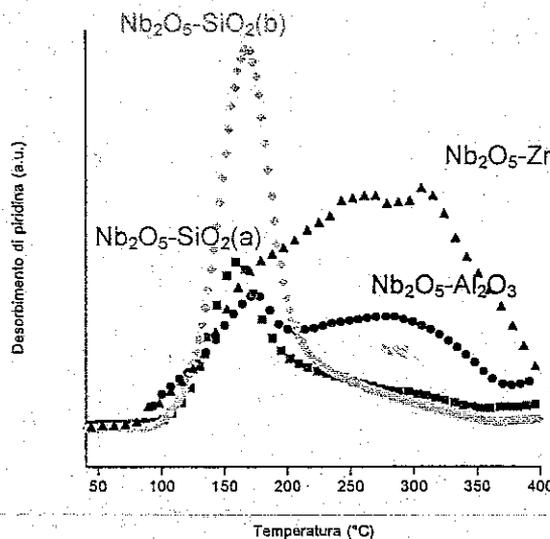


Fig. 6: Profili T. P.D. (desorbimento di piridina) degli aerogel calcinati a 500°C contenenti Nb_2O_5 .

Si può vedere la presenza di siti acidi di differente forza: diverse componenti sono evidenti in tutti i campioni. La deconvoluzione delle curve permette dunque di risolvere ciascuna componente calcolando i rapporti relativi a e la temperatura alla quale si ha la massima intensità.

A bassa temperatura (160-170 °C), si osserva in tutti i campioni la presenza della prima componente attribuibile a siti acidi relativamente deboli, la seconda (presente solo nel campione di silice preparato in condizioni basiche) alla temperatura di 200-210 °C è attribuibile a siti di media forza e in fine una terza componente di siti di forza maggiore, responsabile del desorbimento della piridina alla temperatura di 280-290 °C, è presente solo nei campioni $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$.

Le quantità relative di siti acidi ed il contributo di ciascuna componente è riassunto in tabella (Tab. 2).

Campione	Piridina desorbita (u. a.)	Siti acidi a 160°C (u. a.)	Siti acidi a 200°C (u. a.)	Siti acidi a 280°C (u. a.)
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{(a)}$	26	6	20	
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{(b)}$	52	33	19	
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$	41	8		33
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$	100	3		97

Tab. 2: *Quantità relative di siti acidi e contributo di ciascuna componente degli aerogel calcinati a 500°C contenenti Nb_2O_5 .*

Considerando il quantitativo totale di piridina chemisorbita si può ipotizzare la seguente scala di acidità: $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2 > \text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{(b)} > \text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{(a)}$. E' da osservare tuttavia che i campioni di silice contengono solo siti acidi di bassa forza mentre invece nei materiali costituiti da allumina e zirconia sono presenti siti acidi forti.

MISURE DI ATTIVITA' CATALITICA

Eossidazione del cicloottene

Allo scopo di poter paragonare l'attività dei catalizzatori, come substrato è stato inizialmente utilizzato il cicloottene, data la particolare stabilità del corrispondente epossido.

Per molte altre olefine infatti, l'eossido è soggetto all'attacco di acqua con formazione del diolo (Fig. 7).

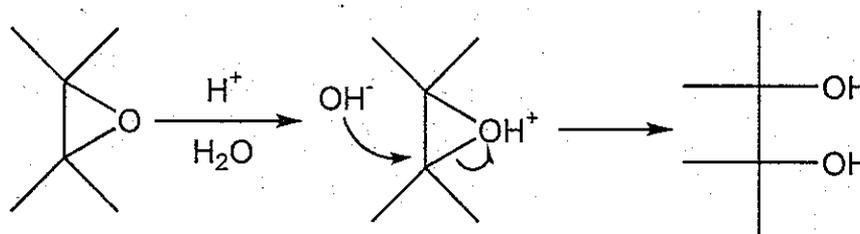


Fig. 7: Esempio di idrolisi di un epossido.

L'anello ossiranico del cicloottene invece, non si dimostra reattivo nell'evoluzione a glicole, (Fig. 8), nei tempi da noi considerati, risulta l'unico prodotto finale.

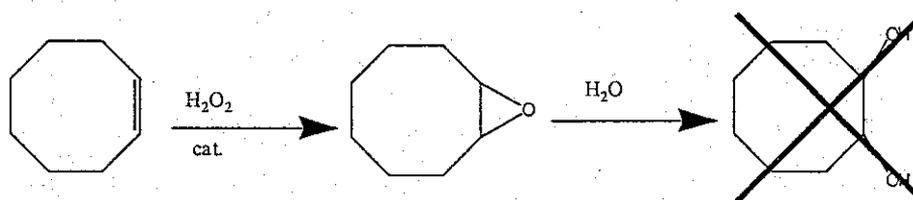


Fig. 8: Esempio di eossidazione del cicloottene.

Nel grafico (Fig. 9) è riportato l'andamento della reazione condotta a 70°C , relativo all'ossidazione di cicloottene con acqua ossigenata, per ciascun catalizzatore adoperato.

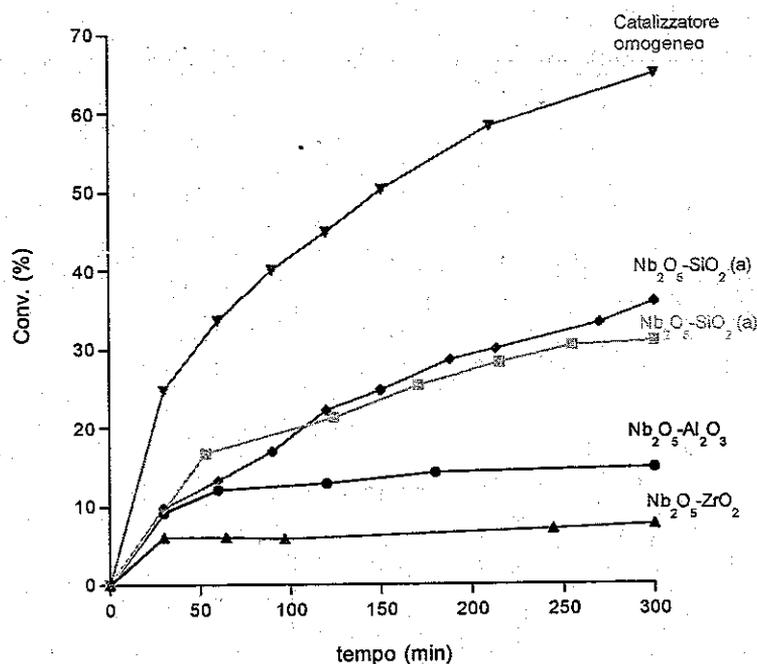


Fig.9: Profili di reazione (conv./tempo) osservati per gli aerogel calcinati a 500°C contenenti Nb_2O_5 , eossidazione del cicloottene.

Come riferimento indicativo, la stessa reazione è stata condotta anche utilizzando la specie attiva in fase omogenea, grazie a un opportuno volume di $\text{Nb}(\text{O-iPr})_5$, contenente una quantità di niobio uguale a quella contenuta in 30 mg di catalizzatore eterogeneo.

Si può osservare che, mentre il catalizzatore omogeneo si dimostra il più efficace, entrambe le tipologie di silice conferiscono ai catalizzatori eterogenei la maggior attività.

La silice infatti oltre ad avere la caratteristica di essere chimicamente più inerte, mostra anche la maggior area superficiale specifica.

Un problema già discusso è la possibile perdita di acqua ossigenata in seguito a decomposizione radicalica.

Per poter calcolare la quantità di H_2O_2 effettivamente utilizzata per la formazione dei prodotti rispetto alla quantità complessivamente consumata, se ne sono valutate anche le concentrazioni residue al termine della reazione.

Nella seguente tabella riassuntiva (Tab. 3), si riportano i valori della conversione della reazione e dell'efficienza dell' H_2O_2 dopo 300 minuti, per ciascun catalizzatore utilizzato.

Catalizzatore	Conversione (%)	Efficienza H ₂ O ₂ (%)
Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ (a)	36	55
Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ (b)	31	47
Nb ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	15	33
Nb ₂ O ₅ -ZrO ₂	8	8

Tab.3: Epossidazione di ciclootene degli aerogel calcinati a 500°C contenenti Nb₂O₅.

Temperatura di reazione: 70°C, tempo 300 min..

L'efficienza nell'uso di acqua ossigenata viene definita come:

$$\text{efficienza H}_2\text{O}_2 (\%) = \frac{[\text{quantità H}_2\text{O}_2 \text{ in prodotti}]}{[\text{quantità H}_2\text{O}_2 \text{ consumata}]} * 100$$

La silice, soprattutto quella preparata in condizioni acide, si è nuovamente dimostrata il supporto migliore, portando anche alla minore perdita di H₂O₂ per decomposizione.

E' da notare come l'uso di zirconia come supporto, porti ad una decomposizione estensiva dell'ossidante.

Prove di riciclo e stabilità

Al termine dei 300 minuti di reazione, il catalizzatore è stato separato dalla soluzione, tramite filtrazione su gooch e dopo essere stato essiccato in stufa a 110°C, riutilizzato per una nuova reazione.

Il procedimento si è ripetuto per 4 cicli. L'ultimo ciclo è stato preceduto da un trattamento di calcinazione a 500°C, allo scopo ossidare i residui organici che si fossero accumulati durante le reazioni precedenti.

I risultati relativi alla conversione della reazione e dell'efficienza dell'acqua ossigenata per ogni ciclo di reazione e per ogni catalizzatore utilizzato, sono riportati in tabella (Tab. 4).

Ciclo	Catalizzatore	Conversione reazione (%)	Efficienza H ₂ O ₂ (%)
I°	Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ (a)	35	55
	Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ (b)	31	47
	Nb ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	15	35
	Nb ₂ O ₅ -ZrO ₂	8	8
II°	Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ (a)	34	50
	Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ (b)	36	60
	Nb ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	9	25
	Nb ₂ O ₅ -ZrO ₂	11	11
III°	Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ (a)	39	60
	Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ (b)	34	53
	Nb ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	8	22
	Nb ₂ O ₅ -ZrO ₂	10	10
IV° dopo ricalcinazione a 500°C	Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ (a)	46	77
	Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ (b)	35	56
	Nb ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	9	26

Tab. 4: Eossidazione di cicloottene degli aerogel freschi e riciclati, calcinati a 500°C contenenti Nb₂O₅.

Temperatura di reazione: 70°C, tempo 300 min.

Si può notare come tutti i catalizzatori conservino approssimativamente le proprie caratteristiche sia relativamente alla conversione della reazione, che all'efficienza nella conversione dell'acqua ossigenata. Inoltre la ricalcinazione a 500°C al IV ciclo, determina, nel caso di Nb₂O₅-SiO₂(a), un significativo miglioramento sia della conversione che dell'efficienza nell'uso di H₂O₂.

Si conferma pertanto la validità della silice che, come supporto, mantiene la qualità del catalizzatore ai migliori livelli per entrambi i parametri di valutazione.

Dopo ciascun ciclo sono stati effettuati dei test sull'eventuale presenza di speci solubili di Nb cataliticamente attive. Trascorso il tempo di reazione stabilito, la soluzione è stata separata a caldo dal catalizzatore solido, come proposto da Sheldon et al.^[13]. Lo stesso catalizzatore è stato poi riutilizzato per un nuovo ciclo, come descritto precedentemente.

Alla soluzione liquida, invece, sono state aggiunte 1 mmole di cicloottene e 1 mmole di acqua ossigenata, misurandone subito il rapporto di substrato ed epossido presenti.

Dopo aver lasciato reagire la soluzione, nelle stesse condizioni precedenti, per altri 200 minuti, ne è stato nuovamente misurato il valore del rapporto di concentrazione substrato/eossido.

In queste condizioni è stata osservata una sostanziale inattività dell'ambiente di reazione.

Avendo precedentemente riscontrato un'elevata attività nell'ossidazione del cicloottene, da parte di $\text{Nb}(\text{O-iPr})_5$, usato come catalizzatore omogeneo, l'inattività riscontrata delle acque madri, esclude che quantità apprezzabili di specie attiva siano passate in soluzione.

Questo permette di concludere che il fenomeno della lisciviazione sia del tutto trascurabile come confermato dal mantenimento dell'attività dei catalizzatori recuperati.

Aggiunte frazionate di acqua ossigenata

Date le migliori caratteristiche catalitiche conferite dai supporti di silice, sono stati considerati i catalizzatori tipo $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ per studiare la medesima reazione di ossidazione del cicloottene, tramite un metodo alternativo di aggiunta dell'acqua ossigenata.

A partire dall'inizio della reazione, sono stati aggiunti 10 μl di H_2O_2 ogni 30 minuti fino al raggiungimento di 88 μl pari a 1 mmole, mantenendo le stesse condizioni operative e quantità di substrato delle prove precedenti.

In questo modo, è stato ipotizzato di poter aumentare ulteriormente l'affinità tra substrato e superficie catalitica limitando, almeno all'inizio, la quantità d'acqua in soluzione.

Si presume inoltre di poter ridurre la perdita di acqua ossigenata per decomposizione.

Infatti, l'acqua ossigenata può dar luogo a reazioni differenti: quella desiderata di ossidazione del substrato e quella parallela di decomposizione.

La minor quantità di acqua ossigenata si ipotizza possa diminuire notevolmente la velocità di decomposizione senza influenzare troppo negativamente quella di ossidazione del substrato.

L'obiettivo è pertanto quello di conservare l'andamento della conversione della reazione di eossidazione, aumentando invece l'efficienza nel consumo dell'acqua ossigenata.

In figura (Fig.10) si riporta l'andamento della conversione della reazione tramite i due catalizzatori a base di niobio dispersi su silice preparata in condizioni acide e basiche e per confronto vengono riportate anche le curve delle stesse reazioni in cui H_2O_2 viene aggiunta in un'unica aliquota.

Come si vede, le conversioni dopo 300 minuti sono praticamente le stesse.

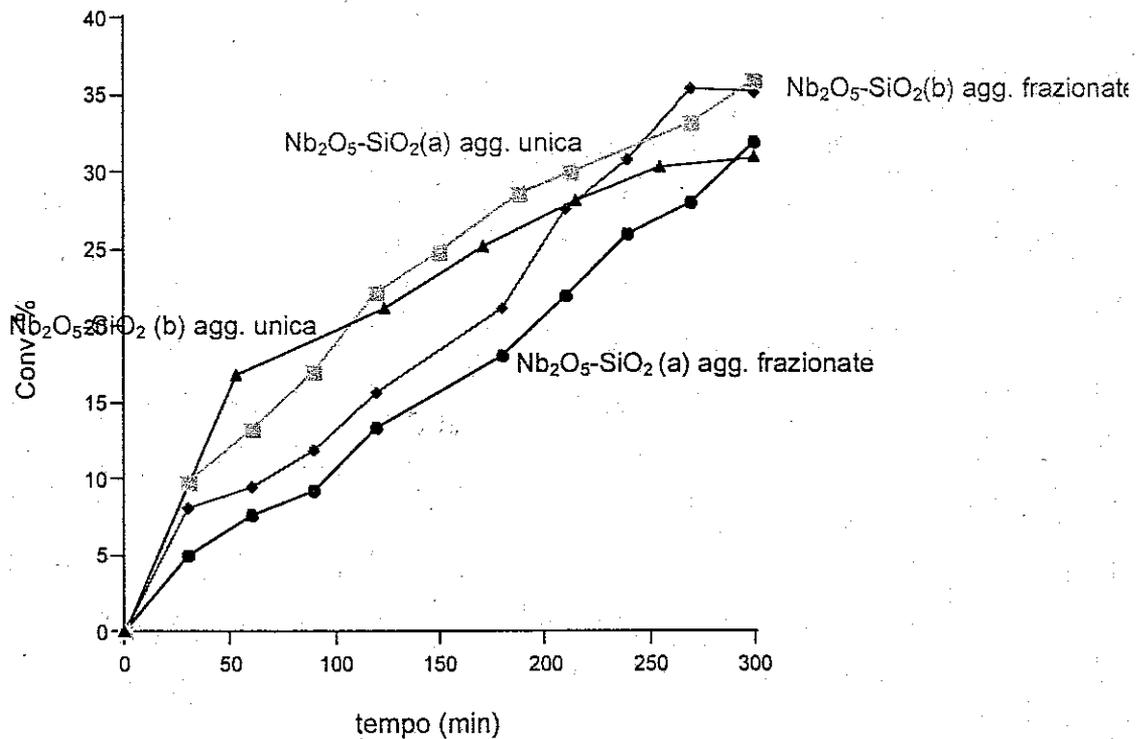


Fig. 10: Profili di reazione (conv./tempo) osservati per gli aerogel calcinati a 500°C contenenti Nb_2O_5 , eossidazione del cicloottene, aggiunte multiple dell'ossidante.

Parallelamente, le due reazioni tramite aggiunte frazionate di acqua ossigenata, sono state ripetute e condotte anche per una durata di 22 ore.

In tabella (Tab.5) si riportano i valori di conversione e di efficienza nell'uso dell'acqua ossigenata per entrambi i catalizzatori.

Catalizzatore	Tempo di reazione (h)	Conversione (%)	Efficienza H ₂ O ₂ (%)
Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ (a)	5	32	100
	22	100	100
Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ (b)	5	35	54
	22	62	62

Tab. 5: Eossidazione di cicloottene sugli aerogel calcinati a 500°C contenenti Nb₂O₅, aggiunte frazionate di H₂O₂. Temperatura di reazione: 70°C.

Si può notare come il metodo delle aggiunte frazionate, sebbene non porti a maggiori conversioni dopo 300 minuti, permetta l'ottimizzazione del consumo di ossidante riducendo o addirittura eliminando, la sua decomposizione.

In particolare si osserva che Nb₂O₅-SiO₂(a) porta, dopo 22 ore, al 100 % di conversione.

EPOSSIDAZIONE DI ALTRI SUBSTRATI

I quattro catalizzatori, finora sintetizzati e calcinati a 500°C, sono stati usati anche per lo studio della reazione di ossidazione con acqua ossigenata di geraniolo e nerolo.

Dall'analisi gascromatografica per entrambi i substrati emerge, come già visto, la formazione di un solo epossido, infatti, l'ossidazione osservata con questi catalizzatori, avviene esclusivamente sul doppio legame allilico.

A differenza del cicloottene, geraniolo e nerolo non hanno un epossido stabile e si può notare come, con l'evolvere della reazione, aumenti la formazione dei corrispondenti glicoli.

Epossidazione del geraniolo

In figura (Fig. 11-12) vengono riportati i grafici relativi all'andamento della conversione della reazione e della selettività ad epossido, per la reazione di ossidazione del geraniolo.

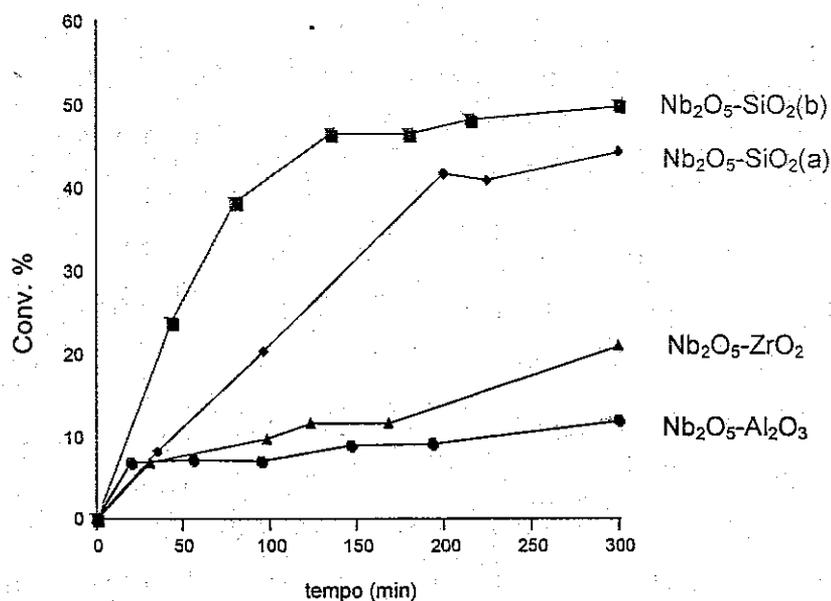


Fig. 11: Profili di reazione (conv./tempo) osservati per gli aerogel calcinati a 500°C contenenti Nb_2O_5 , epossidazione del geraniolo.

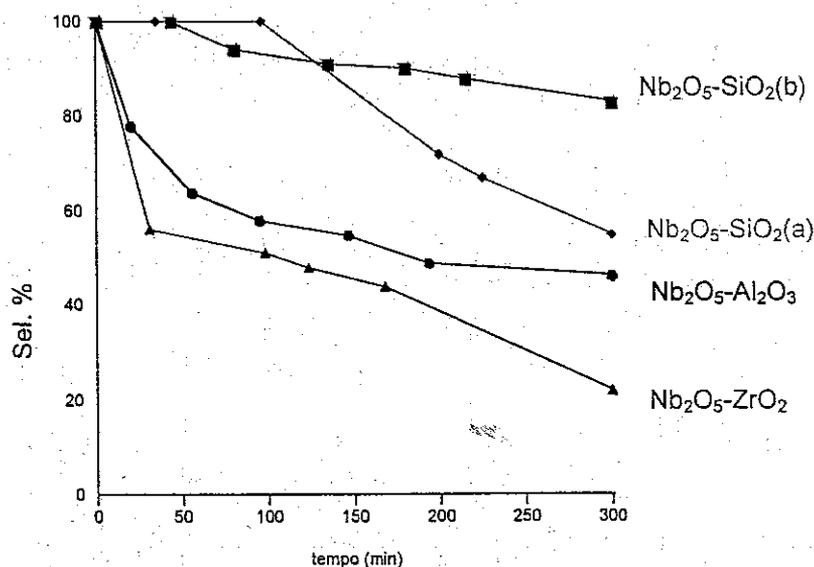


Fig. 12: Profili di reazione (sel./tempo) osservati per gli aerogel calcinati a 500°C contenenti Nb_2O_5 , epossidazione del geraniolo.

Anche con il geraniolo, la silice si è dimostrata il supporto che conferisce al catalizzatore sia la migliore attività sia la migliore selettività, limitando la formazione di glicole.

Le analisi sull'attività catalitica delle acque madri al termine della reazione, hanno confermato l'assenza di fenomeni di lisciviazione.

Il diverso andamento delle selettività tra i catalizzatori supportati su silice e quelli supportati su allumina e zirconia porta a considerare differenti meccanismi per l'apertura dell'anello ossiranico a glicole.

L'elevato valore della selettività delle silici, che perdura anche dopo l'inizio della reazione, sembra suggerire un meccanismo di desorbimento dell'eossido dal catalizzatore e un successivo riadsorbimento con sua trasformazione a glicole. Tale meccanismo necessita di una certa concentrazione di eossido in soluzione e ciò porta, nella fase iniziale, all'assenza di formazione di glicole.

Per i catalizzatori a base di allumina e zirconia, invece, la curva selettività/tempo ha un andamento completamente diverso. Essa infatti crolla subito a valori piuttosto modesti e l'apertura dell'eossido avviene immediatamente dopo la sua formazione. Ciò porta a ipotizzare che esso rimanga coordinato al sito attivo senza desorbire, facilitando la formazione di glicole e giustificando il calo immediato della selettività.

Eossidazione del nerolo

Si riportano in figura (Fig. 13-14), i grafici relativi all'andamento della conversione nella reazione di ossidazione del nerolo con acqua ossigenata e della selettività ad epossido.

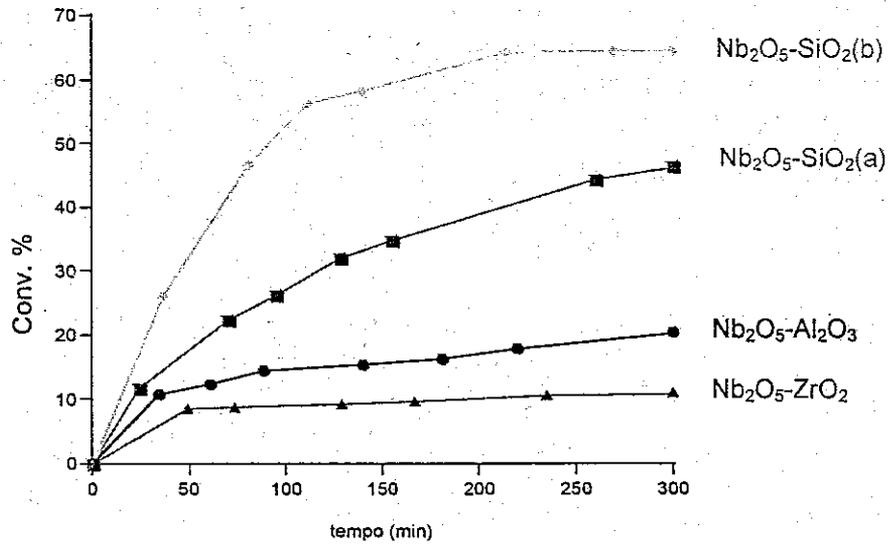


Fig.13: Profili di reazione (conv./tempo) osservati per gli aerogel calcinati a 500°C contenenti Nb_2O_5 , eossidazione del nerolo.

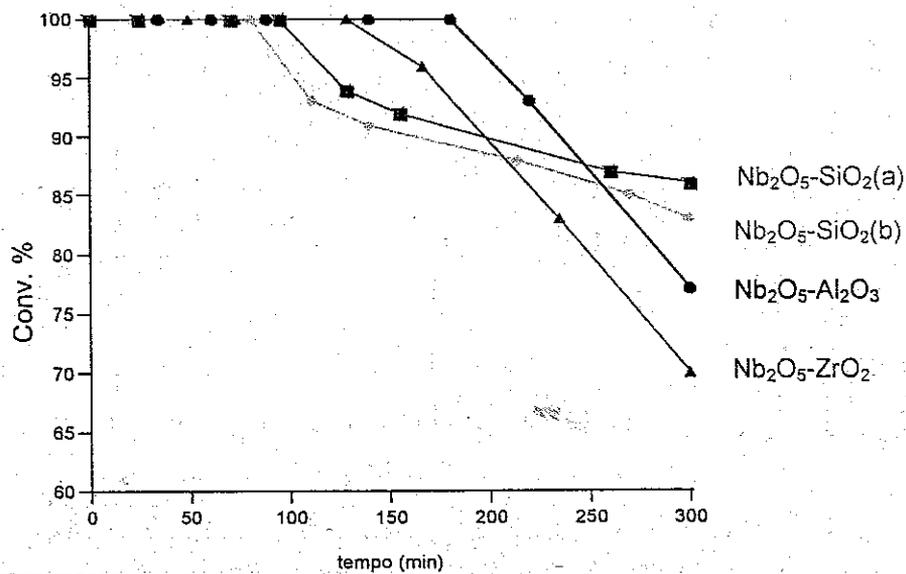


Fig.14: Profili di reazione (sel./tempo) osservati per gli aerogel calcinati a 500°C contenenti Nb_2O_5 , eossidazione del nerolo.

In tabella (Tab. 6) si riassumono, per ogni substrato, i valori di conversione della reazione, selettività ad epossido rispetto al glicole ed efficienza nel consumo dell'acqua ossigenata dopo 300 minuti, osservati per ciascun catalizzatore utilizzato. Le reazioni sono state condotte alla temperatura di 70°C.

Substrato	Catalizzatore	Conversione (%)	Selettività epossido. (%)	Efficienza H ₂ O ₂ (%)
geraniolo	Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ (a)	44	58	49
	Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ (b)	50	83	53
	Nb ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	12	45	18
	Nb ₂ O ₅ -ZrO ₂	21	22	22
nerolo	Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ (a)	46	86	49
	Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ (b)	65	83	65
	Nb ₂ O ₅ -Al ₂ O ₃	20	77	50
	Nb ₂ O ₅ -ZrO ₂	11	70	11

Tab.6: Eossidazione di geraniolo e nerolo sugli aerogel calcinati a 500°C contenenti Nb₂O₅.

Temperatura di reazione: 70°C, tempo 300 min.

I due isomeri sembrano avere un comportamento simile sebbene il nerolo dia risultati leggermente migliori sia in termini di conversione ed efficienza dell'acqua ossigenata, sia in termini di selettività; sulla base dell'interpretazione precedentemente fornita, l'andamento della selettività (Fig. 12) sembra infatti indicare che in tutti i casi l'eossido derivato dal nerolo debba desorbire dal catalizzatore prima di essere convertito in glicole.

Questo differente comportamento, rispetto a quanto osservato col geraniolo, è ragionevolmente attribuibile alle diverse geometrie dei due epossidi.

In effetti, similmente alle precedenti osservazioni relative ai catalizzatori di ossidi misti di $\text{WO}_3\text{-SiO}_2$ ^[14], queste reazioni di eossidazione sono stereoselettive, nel senso che la *trans*-olefina porta al *trans*-eossido e la *cis*-olefina al *cis*-eossido.

Quest'ultimo è stericamente più impedito del primo e ciò porta a un suo più rapido desorbimento dal sito attivo. Rimanendo l'eossido in soluzione, viene così a mancare l'interazione con siti acidi o basici del catalizzatore necessaria all'apertura dell'anello ossiranico per la successiva formazione di glicole.

La correlazione stereochimica tra alcoli allilici e i loro rispettivi eossidi, sembra suggerire, per il trasferimento di ossigeno, un meccanismo simile a quello suggerito da Kumar^[15] per l'ossidazione di geraniolo con acqua ossigenata catalizzata da TS-1, come ben rappresentato in figura (Fig. 15).

Il meccanismo è molto simile a quello classico suggerito da Sharpless per specie solubili^[16] che consiste nell'attivazione dell'ossidante al metallo centrale e nel ruolo chiave dell'ossidrile allilico nel portare il doppio legame vicino all'ossigeno perossidico con contemporaneo trasferimento di ossigeno attraverso un stato di transizione detto a "farfalla".

Un processo concertato di questo tipo è inoltre consistente con la ritenzione di configurazione osservata nell'ossidazione di geraniolo e nerolo.

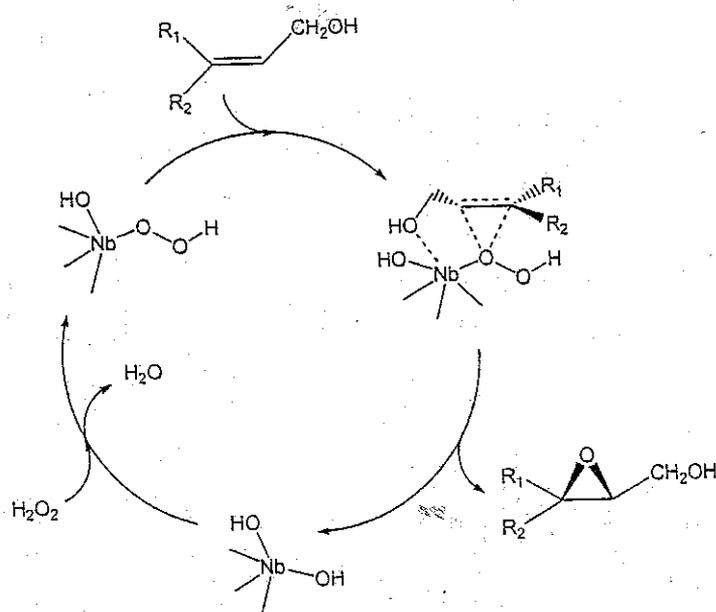


Fig.15: Meccanismo catalitico proposto per catalizzatori eterogenei contenenti Nb_2O_5 .

EFFETTO DELLA QUANTITÀ DI Nb CARICATO E DELLA TEMPERATURA DI CALCINAZIONE

In definitiva è stato osservato che la silice preparata in condizioni acide e quella preparata in condizioni basiche sono i supporti migliori per questo tipo di catalizzatori. Il lavoro è dunque continuato preparando in condizioni acide, secondo la preparativa già vista, dei campioni aerogel a base di silice nei quali è stata variata la quantità di niobio caricata.

Tale tipo di preparativa infatti è stata considerata la più vantaggiosa e semplice. Sono state inoltre calcinate aliquote diverse di uno stesso campione a diverse temperature.

CARATTERIZZAZIONE

Misure di area superficiale, porosità e diffrazione di Raggi X

In tabella (Tab. 7) sono riportate le proprietà morfologiche per questi sistemi.

Campioni	Quantità di Nb caricata (% _{wt})	T. Calc. (°C)	Area superficiale BET (m ² /g)	Distribuzione massima dei pori (nm)
Nb ₂ O ₅ -SiO ₂	0,5	500	943	35
	1	500	933	35
	3	500	1032	33
	6	500	949	30
Nb ₂ O ₅ -SiO ₂	1	250	957	30
	1	500	933	35
	1	650	938	45

TAB. 7: Caratteristiche di superficie dei sistemi Nb₂O₅-SiO₂ contenenti differenti tenori di Nb e calcinati a differenti temperature.

In questo caso si può osservare come sia la quantità di niobio caricata su ciascun catalizzatore sia la calcinazione non provochino apprezzabili variazioni per quanto riguarda area superficiale e diametro medio dei pori. Riguardo all'area superficiale, infatti se si esclude il campione contenente 3 %wt di Nb (1032 m²/g) in tutti gli altri campioni si osserva, considerato l'errore sperimentale su ciascuna misura e le caratteristiche intrinseche degli aerogel, un'elevatissima omogeneità di aree superficiali comprese tra 930 e 960 m²/g. Il

diametro medio dei pori, pur non mostrando eccessive variazioni tra campione e campione, sembra avere delle tendenze: esso diminuisce all'aumentare della quantità di niobio introdotta (da 35 a 30 nm) e aumenta all'aumentare della temperatura di calcinazione (da 30 a 45 nm).

Tuttavia è da osservare (Fig. 16) che le distribuzioni dei pori rimangono sempre estremamente larghe (20-80 nm).

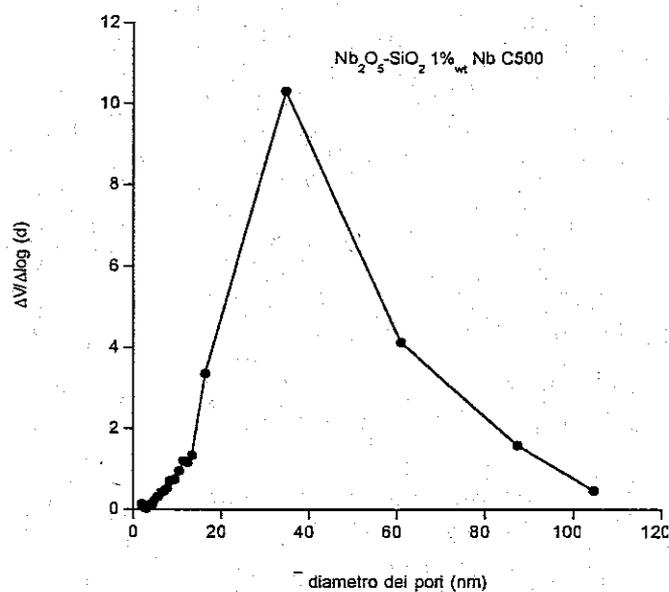


Fig. 16: distribuzione dei pori negli aerogel $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$.

Tutta questa serie di campioni, analizzata ai raggi X, è amorfa.

Misure di acidità: TPD di piridina

TPD di piridina (Fig. 17) sono stati eseguiti come prova diretta di acidità.

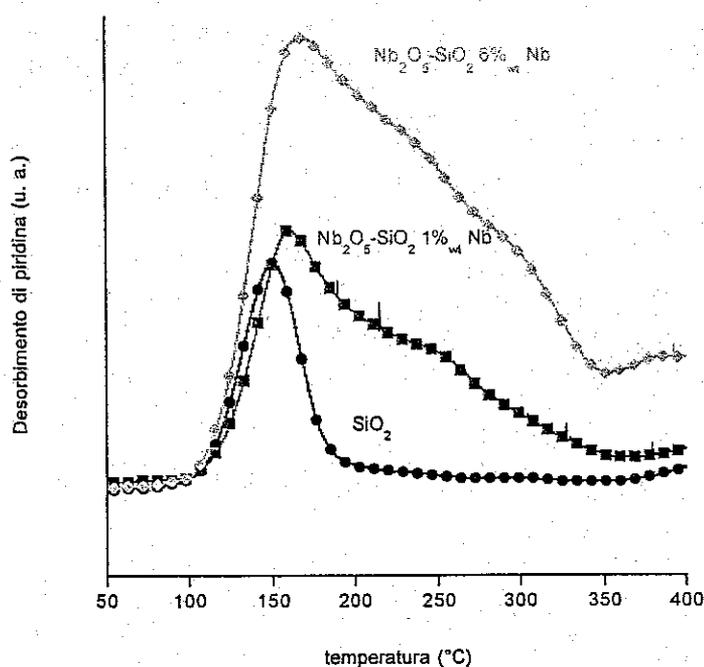


Fig. 17: Profili T. P.D. (desorbimento di piridina).

In questo caso sono stati analizzati i soli campioni contenenti 1 e 6 %wt di Nb e sono stati confrontati con una silice tal quale preparata nelle medesime condizioni. Si può osservare come il niobio sia responsabile della formazione di siti acidi nella silice che, non promossa, ne possiede in numero e forza minore. E' infine da osservare come i siti acidi della silice tal quale siano estremamente omogenei per quanto riguarda la loro forza (picco molto stretto) e che la presenza di niobio formi diverse "famiglie" di siti di tipo acido di forza diversa.

Disidratazione dell'iso-propanolo

Risultati molto simili sono stati ottenuti analizzando i dati ottenuti dal test di disidratazione dell'alcool iso-propanolo che è stato usato come prova indiretta dell'acidità di questi campioni. In figura (Fig. 18) sono riportati i profili di conversione rispetto alla temperatura osservati per i sistemi contenenti 1, 3 e 6%wt di Nb.

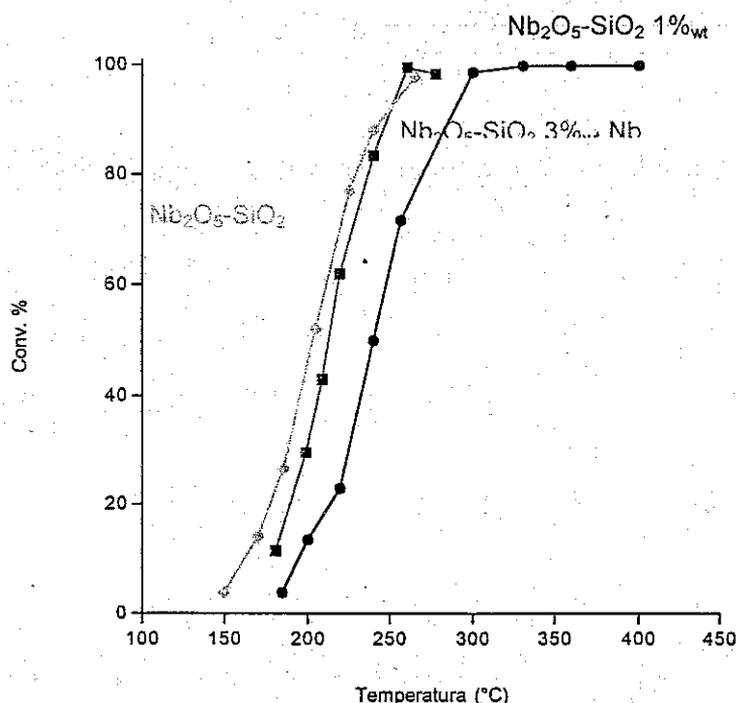


Fig.18: Profili di reazione (conv./tempo) osservati per gli aerogel calcinati a 500°C contenenti Nb_2O_5 , disidratazione di iso-propanolo.

In tabella (Tab. 8) è riportata la temperatura alla quale si osserva la conversione al 50% e la quantità di acetone prodotta.

Campione	Quantità di Nb caricata (% wt)	T. Calc. ($^\circ\text{C}$)	Disidratazione I.P.A. [conv. 50 %] ($^\circ\text{C}$)	Quantità di acetone prodotta (%)
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	1	500	241	16
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	3	500	214	4
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	6	500	203	0

Tab. 8: Test di disidratazione dell'isopropanolo, attività e distribuzione dei prodotti.

Si può osservare come al crescere della quantità di niobio aumenti l'attività del catalizzatore quindi la sua acidità relativa.

Per quanto riguarda la distribuzione dei prodotti, il propilene risulta essere il principale prodotto e solo tracce di di iso-propil etere sono osservate ($\approx 2\%$). La quantità di iso-propil etere rilevata tende rimanere costante in tutti i campioni e ciò indica la costante presenza di siti acidi di media e debole forza.

L'acetone, prodotto caratteristico della presenza di siti basici, è osservabile in discreta quantità solo nel campione al 1 % Nb ($\approx 16\%$). All'aumentare della quantità di niobio introdotta nei catalizzatori, si osserva una diminuzione costante dell'acetone prodotto. Questo conferma che al crescere del tenore di Nb, non solo aumenta l'acidità dei sistemi ma anche la progressiva scomparsa dei siti basici. Si può concludere quindi che per bassi tenori di niobio esistano pochi siti basici che spariscono al crescere del tenore di niobio per lasciar spazio a siti acidi più forti e in maggior quantità.

MISURE DI ATTIVITÀ CATALITICA

Eossidazione del cicloottene

Una prima serie di prove catalitiche sono state eseguite usando come substrato il cicloottene. In figura (Fig. 19) sono riportate le curve cinetiche (conv./tempo) ottenute nell'eossidazione del cicloottene.

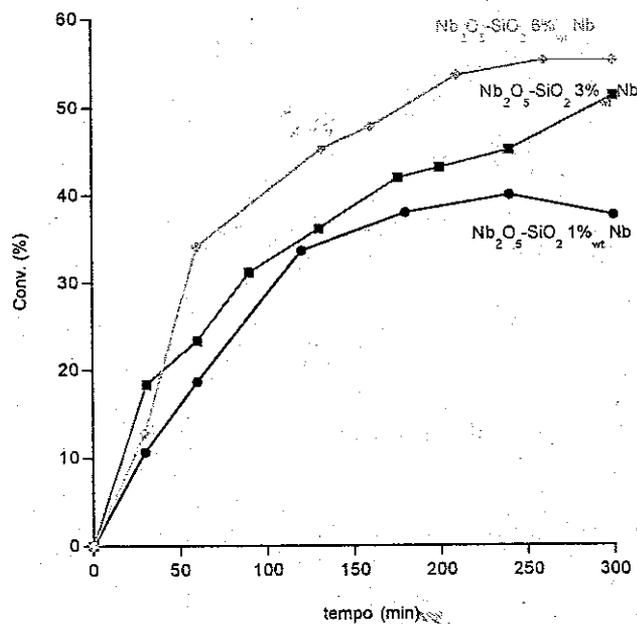


FIG. 19: Profili di reazione (conv./tempo) osservati per i catalizzatori $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ contenenti differenti quantità di Nb, eossidazione di cicloottene.

Si può osservare come la maggior quantità di niobio introdotta in ciascun catalizzatore porti ad un aumento dell'attività catalitica (Tab. 9).

Campione	Quantità di Nb caricata (% _w)	T. Calc. (°C)	Conv. %	Eff. H_2O_2
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	1	500	38	46
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	3	500	51	91
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	6	500	55	81

Tab. 9: Epossidazione di cicloottene su sistemi $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, (tempo 300 min.): effetto della quantità di Nb caricata. Temperatura di reazione: 70°C, tempo 300 min.

Anche l'efficienza nell'uso dell'acqua ossigenata aumenta all'aumentare del tenore di niobio.

Relativamente all'effetto della temperatura di calcinazione, osservando il grafico (Fig. 20), si nota come la calcinazione a 500°C porti ad una maggiore conversione di cicloottene e quindi a una miglior attività catalitica del solido, mentre per quanto riguarda il consumo di acqua ossigenata (Tab. 10) la migliore efficienza si osserva per il campione calcinato a 250°C.

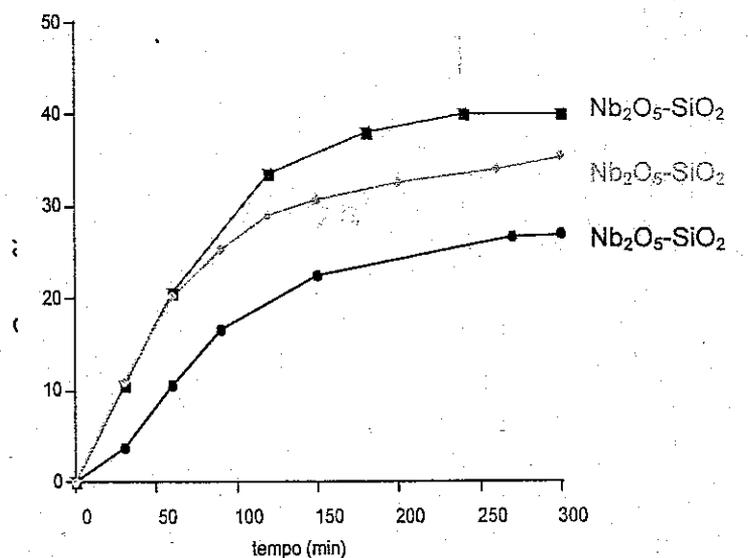


Fig. 20: Profili di reazione (conv./tempo) osservati per i catalizzatori $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ calcinati a differenti temperature, epossidazione di cicloottene.

Temperatura di calcinazione (°C)	Conversione %	Efficienza H ₂ O ₂ %
250	27	56
500	38	46
650	35	43

Tab. 10: Eossidazione di cicloottene su sistemi Nb₂O₅-SiO₂: effetto dell temperatura di calcinazione.

Temperatura di reazione: 70°C, tempo 300 min.

L'aumento della temperatura di calcinazione sembra infatti favorire la perdita dell'ossidante per decomposizione.

Il miglioramento dell'attività catalitica osservato confrontando i campioni calcinati a 250°C e a 500°C suggerisce che ci sia una relazione tra l'attività catalitica e la presenza di gruppi ossidrilici superficiali. Infatti all'aumentare della temperatura di calcinazione differenti gruppi OH condensano portando a una maggior idrofobicità del sistema, rendendo allo stesso tempo più accessibili i siti cataliticamente attivi all'olefina.

In altre parole si potrebbe attribuire l'aumento della attività catalitica alle proprietà idrofile-idrofobe della superficie del catalizzatore come riportato in letteratura^[17].

Il campione calcinato a 650°C invece, mostra una "performance" catalitica peggiore rispetto a quello calcinato a 500°C.

Una temperatura di calcinazione troppo elevata verosimilmente, infatti, porta all'ottenimento di un sistema eccessivamente idrofobo in cui la coordinazione dell'ossidante nei siti attivi è sfavorita.

Come riportato da Schuchardt et al.^[3b], sulla base di misure di spettroscopia UV-Vis su niobia-MCM 41, si può considerare che Nb⁵⁺ sia incorporato nella silice con una geometria ottaedrica, formando quattro legami con gruppi silossano, uno con un gruppo OH e coordinando allo stesso tempo una molecola d'acqua. L'effetto della calcinazione causerebbe, dunque, una disidratazione di queste specie, con un cambiamento della geometria di coordinazione del niobio (Fig. 21) in una struttura penta coordinata ritenuta la specie attiva nelle reazioni di eossidazione, come peraltro osservato da Anpo et al. per le vanadio silicaliti^[18].

Allo stesso tempo infine un successivo ulteriore aumento della temperatura di calcinazione può portare a un nuovo riarrangiamento nella coordinazione del niobio fino a specie cataliticamente instabili e con diversa attività catalitica, come riportato sempre da Schuchardt per sistemi di Fe-MCM 41^[19].

Le diverse geometrie di coordinazione suggerite da questi autori potrebbero spiegare le osservazioni sperimentali riportate nel nostro caso per quanto riguarda l'attività dei catalizzatori e l'efficienza nel consumo di acqua ossigenata.

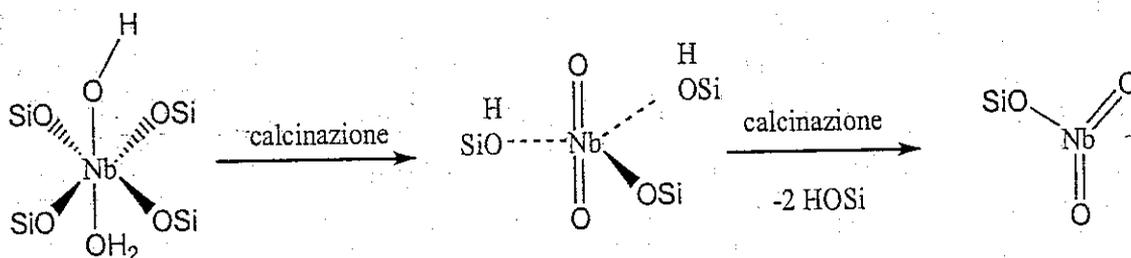


Fig. 21: Cambiamento nella sfera di coordinazione del niobio all'aumentare della temperatura di calcinazione.

Eossidazione del geraniolo

Analoghi risultati sono stati trovati nell'eossidazione del geraniolo. In figura (Fig. 22) sono riportate le curve di conversione/tempo e selettività/tempo relative ai catalizzatori contenenti 1 e 6 %wt di Nb.

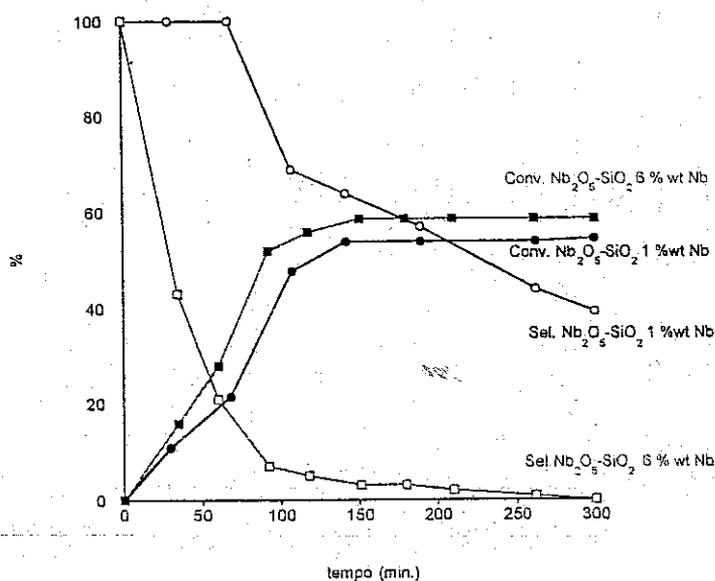


Fig. 22: Profilo di reazione (conv-sel/tempo) osservata nell'eossidazione del geraniolo con acqua ossigenata, catalizzatori $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$.

E' da osservare che la selettività (Tab. 11) ad epossido tende a diminuire drasticamente all'aumentare del tenore di niobio.

Campioni	Quantità di Nb caricata (%wt)	T. calc. (°C)	Conversione (%)	Selettività epossido (%)	Efficienza H ₂ O ₂ (%)
Nb ₂ O ₅ -SiO ₂	1	500	54	39	59
	3	500	59	6	62
	6	500	59	0	59
	1	250	58	76	62
	1	500	54	39	59
	1	650	60	25	62

Tab. 11: *Epossidazione di geraniolo sugli aerogel calcinati a differenti temperature contenenti diverse quantità di Nb. Temperatura di reazione: 70°C, tempo 300 min.*

Tale fenomeno non è sorprendente ed è correlabile all'aumento di acidità (osservato anche da TPD di piridina e test di disidratazione di isopropanolo) apportato dalla maggiore quantità di niobio presente nei campioni.

A supporto di quest'ipotesi, poichè è noto che l'H₂O₂ è più stabile in ambiente acido si osserva che l'efficienza nell'uso di ossidante non sembra risentire minimamente della quantità di niobio presente nel catalizzatore.

Riguardo al catalizzatore contenente 1%wt di Nb e calcinato a differenti temperature, a fronte di conversione ed efficienza dell'ossidante paragonabili, si osserva una diminuzione della selettività all'aumentare della temperatura di calcinazione. In questo caso la diminuzione di selettività è attribuibile alla variazione di idrofilicità del catalizzatore. Una superficie povera di gruppi OH (quindi più idrofoba), infatti, può interagire con la catena alifatica del geraniolo (anch'essa idrofoba) rendendo più difficile il desorbimento della molecola dal catalizzatore e tenendo a contatto per tempi maggiori l'anello ossiranico formatosi facilitandone quindi la sua apertura.

Poichè l'introduzione di maggiori quantità di fase attiva (Nb₂O₅) nel catalizzatore porta a risultati deludenti sia riguardo al comportamento catalitico che alla stabilità, sono state variate le proprietà idrofile/idrofobe della superficie introducendo dei gruppi -CH₃.

EFFETTO DELLA METILAZIONE

E' stata, dunque, preparata una nuova serie di aerogel di Nb₂O₅-SiO₂ modificata con diverse quantità di gruppi metile (20, 40, 60 %_{mol}). Anche in questo caso la preparativa usata non è stata in alcun modo variata salvo nella parziale sostituzione del TMOS con MTES.

CARATERIZZAZIONE

Misure di area superficiale, porosità e diffrazione di Raggi X

In tabella (Tab. 12) sono riportate le proprietà morfologiche dei vari campioni.

Catalizzatore	Quantità gruppi CH ₃ introdotti (% _{mol})	Area superficiale BET (m ² /g)	Massimi distribuzione pori (nm)	Volume dei pori (ml/g)
Nb ₂ O ₅ -SiO ₂	0	957	30	4,2
	20	1056	22	4,2
	40	1034	14	3,6
	60	856	3,8 - 45 ^a	1,3

a: distribuzione bimodale

Tab. 12: Caratteristiche di superficie dei sistemi Nb₂O₅-SiO₂ non promossi e metil promossi.

Rispetto alle caratteristiche trovate in sistemi xerogel similmente modificati (come visto per i sistemi contenenti W) si può osservare come qui ci siano differenze molto meno evidenti.

Il campione a massima metilazione (60 %_{mol}) presenta caratteristiche globalmente differenti dagli altri. Relativamente all'area superficiale si osserva un aumento nei campioni metilati al 20 e 40 %_{mol} rispetto al non metilato, il campione a maggior metilazione, invece, ha un'area minore di tutti. Il diametro medio dei pori diminuisce all'aumentare della metilazione mentre nel caso del campione 60 %_{mol} metilazione si osserva una distribuzione bimodale.

Anche questa serie di campioni, analizzata ai raggi X, è amorfa.

Misure di acidità: TPD di piridina e disidratazione di iso-propanolo

Per le prove di acidità condotte sui campioni metilati non è stato possibile avvalersi dei TPD di piridina: per preservare tali catalizzatori dalla degradazione termica dei gruppi metile, infatti, non è stato possibile calcinarli a temperature maggiori di 250°C pertanto non avrebbe avuto senso effettuare dei successivi trattamenti termici a temperature ben superiori.

Dalle prove di disidratazione di iso-propanolo, (Tab. 13) si osserva come al crescere della metilazione si abbia un aumento dell'attività di questi catalizzatori. Inoltre si osserva che la distribuzione dei prodotti risente moltissimo della metilazione: mentre per sistemi non metilati i prodotti principali (propilene e di iso-propil etere) sono imputabili ad una prevalenza di siti acidi, con la metilazione si osserva che la quantità di acetone prodotta aumenta notevolmente fino ad essere l'unico prodotto. Si può immaginare che la presenza di gruppi alchilici da un lato diminuisca la quantità di OH superficiali e dall'altro li renda molto isolati tra loro. In queste condizioni e considerato l'effetto elettron-donatore dei gruppi -CH₃ si può assumere che acquisiscano caratteristiche basiche sempre più forti.

Campione	Quantità di gruppi -CH ₃ introdotti (% mol)	Disidratazione I.P.A. [conv. 50 %] (°C)	Quantità di acetone prodotta (%)
	0	243	0
Nb ₂ O ₅ -SiO ₂	20	240	65
	40	213	90
	60	218	100

Tab. 13: Test di disidratazione dell'isopropanolo, attività e distribuzione dei prodotti.

MISURE DI ATTIVITÀ CATALITICA

Eossidazione del cicloottene

Nell'ossidazione del cicloottene (Fig. 23) si osserva un netto miglioramento dell'attività catalitica per valori compresi tra 20 e 40 % mol di metilazione (Tab. 14). In quest'intervallo si osservano attività praticamente uguali.

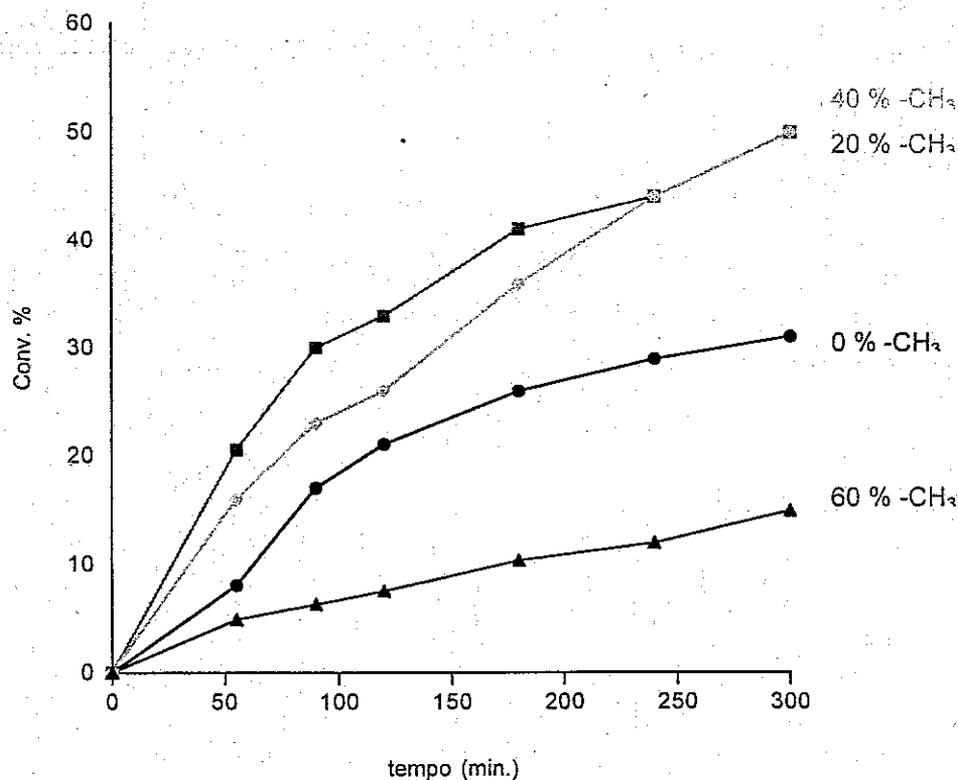


Fig. 23: Profili di reazione (conv./tempo) osservate per i catalizzatori $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ metil promossi.

Campione	Quantità di gruppi $-\text{CH}_3$ introdotti (% mol)	Conversione %	Efficienza H_2O_2 (%)
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	0	27	56
	20	50	97
	40	49	100
	60	15	30

Tab. 14: Eossidazione di cicloottene su sistemi $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ non promossi e metil promossi
Temperatura di reazione: 70°C , tempo 300 min.

Anche in questo caso, il campione a maggior metilazione ha mostrato un comportamento ambiguo: risulta essere meno attivo degli altri anche se il consumo di acqua ossigenata è il maggiore. Questo risultato è difficile da interpretare: un'elevata metilazione dovrebbe infatti rendere altamente idrofobo il catalizzatore tanto da rendere difficile o impossibile l'accesso dell'acqua ossigenata (non va dimenticato che essa è in soluzione acquosa) ai siti

cataliticamente attivi. In questo caso, però, il consumo della stessa dovrebbe essere estremamente basso, cosa che invece non si osserva, tuttavia c'è da considerare la variazione delle proprietà acido/base causato dalla metilazione che potrebbe essere implicato nella decomposizione di H₂O₂.

Eossidazione del geraniolo

Anche questi campioni sono stati provati con diversi substrati.

Nell'epossidazione del geraniolo, la metilazione non dà effetti chiari: conversione, selettività ed efficienza nel consumo dell'acqua ossigenata sono simili a prescindere dal grado di metilazione (Tab. 15).

Campioni	Quantità di gruppi -CH ₃ introdotti (% _{mol.})	Conversione (%)	Selettività epossido (%)	Efficienza H ₂ O ₂ (%)
Nb ₂ O ₅ -SiO ₂	0	58	76	62
	20	52	68	52
	40	54	75	60
	60	38	90	45

Tab. 15: Eossidazione di geraniolo sugli aerogel non promossi e metil promossi.
Temperatura di reazione: 70°C, tempo 300 min.

Come sempre il campione a maggior metilazione risulta anomalo rispetto a tutti gli altri. In questo caso conversione ed efficienza diminuiscono considerevolmente mentre la selettività ad epossido è maggiore rispetto agli altri casi. Ciò è attribuibile al fatto che l'eossido più polare della sua corrispondente olefina, venga rapidamente allontanato dalla superficie catalitica per scarsa affinità. Nei profili di reazione (conv./tempo) si osserva un tempo di induzione che aumenta all'aumentare del grado della metilazione (Fig. 24).

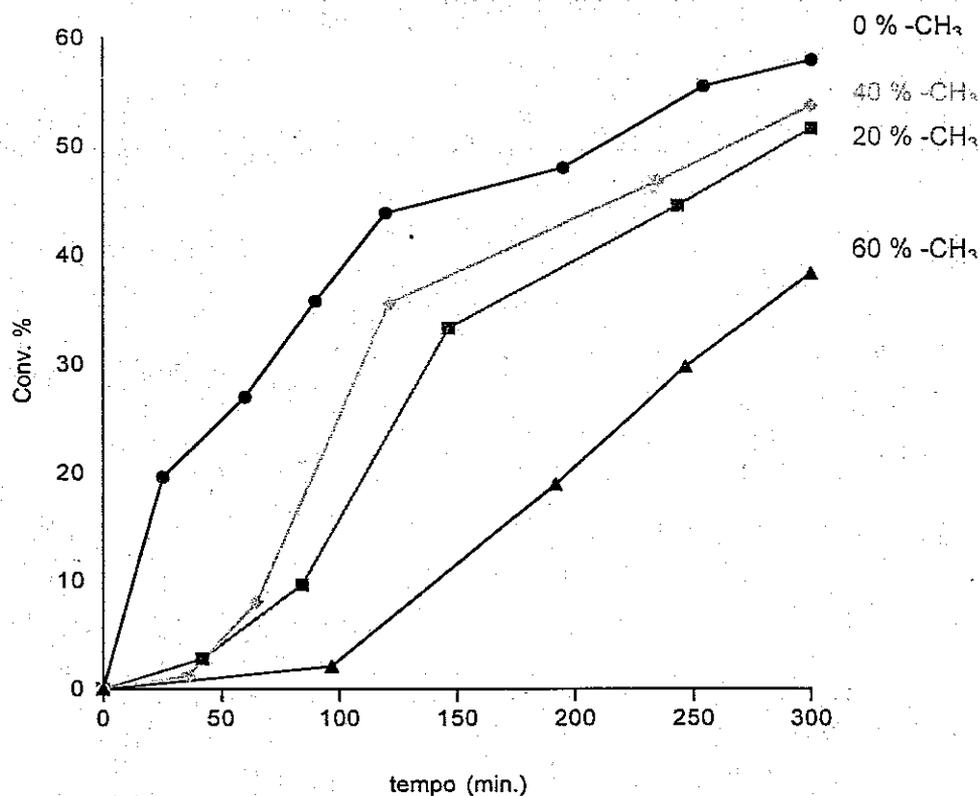


Fig. 24: Profili di reazione (conv./tempo) osservate per i catalizzatori $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ non promossi e metil promossi.

Questo è una conferma dell'importanza degli effetti elettrostatici in gioco in queste reazioni: si può immaginare che sia necessario un certo tempo perchè i reagenti (acqua ossigenata e doppio legame allilico) possano diffondere ed arrivare in contatto col sito cataliticamente attivo. La metilazione, nel caso dell'eossidazione di olefine sostituite con gruppi polari quali ossidrili, sarebbe di intralcio alla reazione.

Prove di riciclo

Differenti prove di recupero e stabilità di questi catalizzatori sono state effettuate un pò su tutti i sistemi: in particolar modo sono state effettuate prove di attività sulle soluzioni liquide dopo filtrazione e prove di recupero del catalizzatore solido.

Le prove sulle soluzioni liquide sono state effettuate in maniera casuale ed è stata osservata una minima attività residua nel campione contenente il massimo tenore di niobio (6 %wt) caricato; in tutti gli altri casi non è stata osservata attività residua o trascurabile.

Relativamente alle prove di recupero i campioni, su cui sono state svolte le indagini più approfondite sono stati quelli contenenti 1%wt Nb C500 e il corrispondente metilato al 20%_{mol} (quelli cataliticamente più interessanti). Queste prove sono state condotte usando come test la reazione di eossidazione del cicloottene. In figura (Fig. 25) sono riportate le curve cinetiche (conv./tempo) ottenute per questi campioni, mentre nelle tabelle (Tab. 16-17) sono riportati i dati di conversione ed efficienza dell'acqua ossigenata.

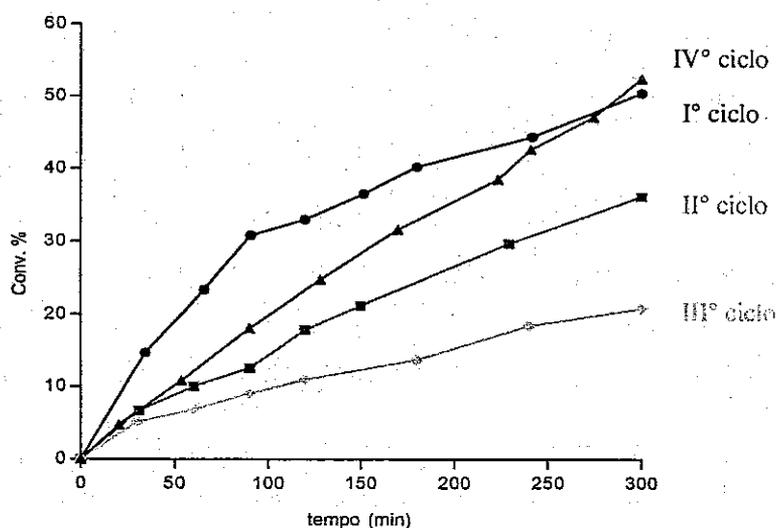


Fig. 25: Profili di reazione (conv./tempo) osservate per il catalizzatore $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ metil promosso fresco e riciclato.

Campione	Cicli	Conversione %	Efficienza H_2O_2 (%)
$\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 20% _{mol} CH_3	I	50	97
	II	36	100
	III	21	70
	IV° (dopo ricalcinazione)	52	90

Tab. 16: Eossidazione di cicloottene su sistema $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ metil promosso fresco e usato.

Temperatura di reazione: 70°C, tempo 300 min.

Campione	Cicli	Conversione %	Efficienza H ₂ O ₂ (%)
Nb ₂ O ₅ -SiO ₂ 1%wt	I	38	46
	II	31	60
	III	37	71

Tab. 17: Eossidazione di cicloottene su sistema Nb₂O₅-SiO₂ non promosso fresco e usato.

Temperatura di reazione: 70°C, tempo 300 min.

Come si può osservare riguardo al campione non promosso con gruppi metile la conversione rimane sostanzialmente costante ciclo dopo ciclo mentre l'efficienza nel consumo dell'ossidante migliora. Si può immaginare che il niobio cambi in qualche modo la sua geometria di coordinazione e che ciò favorisca la stabilità dell'acqua ossigenata. Dopo tre cicli catalitici non è necessario effettuare una ricalcinazione per rimuovere molecole organiche fortemente assorbite sulla superficie e recuperare l'attività iniziale. Questi risultati sono in linea con quelli ottenuti per l'omologo campione contenente solo lo 0,5%wt di Nb. E' da osservare, che in quel caso, nel quarto ciclo dopo ricalcinazione l'attività aumentava (Tab. 4) di oltre il 23%, e l'efficienza nel consumo di ossidante di oltre il 28% si può ipotizzare, che, anche in questo caso, dopo una ricalcinazione l'attività catalitica, in un ulteriore ciclo, sarebbe migliorata considerevolmente. Purtroppo la difficoltà nel recupero di tali catalizzatori non ha potuto rendere possibile questa la verifica di tale ipotesi che, tuttavia, è avvalorata dall'aumento nel consumo dell'acqua ossigenata nei primi 3 cicli.

Riguardo al campione metilato, invece, i profili di reazione (Fig. 25) mostrano chiaramente come ciclo dopo ciclo la velocità iniziale di reazione diminuisca e che la ricalcinazione sia necessaria per ridare l'attività iniziale al catalizzatore dopo 5 ore di reazione. Tuttavia si può ipotizzare che l'interazione tra alcune molecole organiche ed il catalizzatore sia tale da rendere la ricalcinazione a 250°C non del tutto sufficiente per una totale rigenerazione di questo materiale. In questo senso, dunque, la metilazione pur essendo una valida soluzione per rendere più efficienti questi catalizzatori nell'ossidazione di olefine non sostituite, sembra essere una limitazione alla loro rigenerabilità.

CAMPIONI TIPO MCM E XEROGEL

CARATTERIZZAZIONE

Diffrazione di Raggi X

Tutti i campioni preparati sono stati analizzati ai raggi X. Riguardo alla niobia, in nessun caso è stata osservata presenza di niobia cristallina. Solo il campione preparato con etanolo (2MNb) ha mostrato i riflessi caratteristici dell' MCM 48.

Misure di area superficiale, porosità e acidità

L'area superficiale dei campioni e la loro porosità sono state determinate da analisi di fisisorbimento di azoto.

I campioni così esaminati mostrano generalmente un'isoterma di adsorbimento del tipo IV caratteristica di solidi di tipo mesoporoso. (Fig. 26).

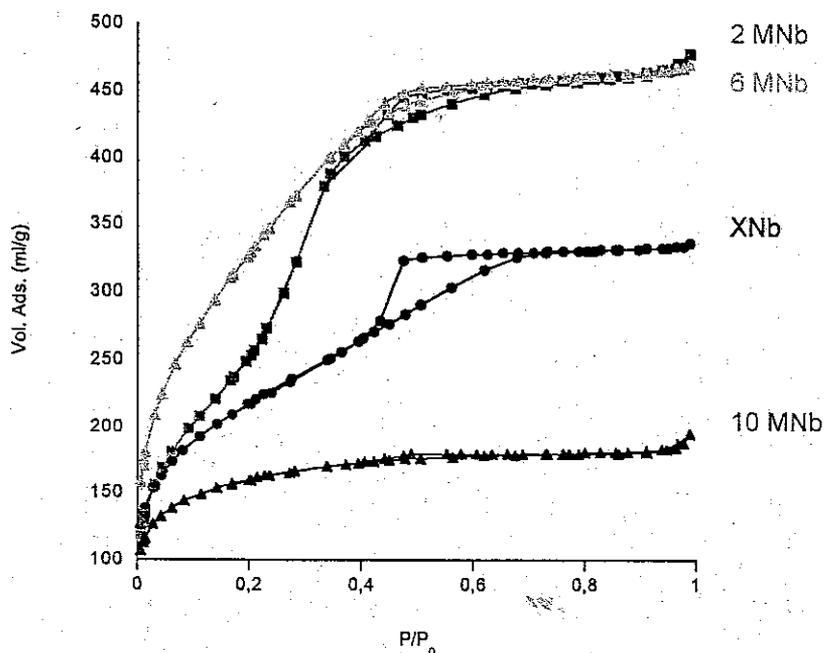


Fig. 26: Isotherme di adsorbimento/desorbimento di N_2 dei catalizzatori tipo MCM48 e xerogel calcinati a 500°C contenenti Nb_2O_5 .

2MNb mostra un isoterma tipica di un sistema cubico tipo MCM48. Tale isoterma non mostra isteresi tra i rami di assorbimento e desorbimento.

Le isoterme ottenute per i campioni 2MNb e 6MNb sono molto simili. Nel campione 10MNb l'isoterma ottenuta è tipica, invece, di un sistema microporoso.

L'isoterma del campione XNb è ancora di tipo IV in accordo con la IUPAC e mostra un'isteresi tipica di un sistema mesoporoso amorfo.

In figura, (Fig. 27), è riportata la distribuzione del diametro medio dei pori.

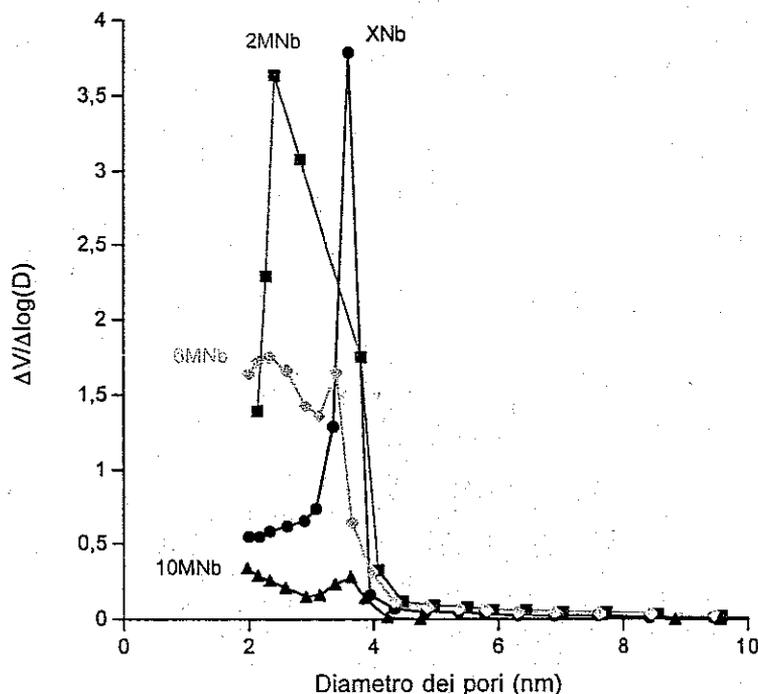


Fig. 27: Distribuzione dei pori dei campioni tipo MCM48 e xerogel contenenti Nb_2O_5 calcinati a 500°C .

Essa si presenta generalmente stretta e cade nel range dei piccoli mesopori. Tuttavia c'è da osservare per il campione 2MNb, che l'equazione di Kelvin per pori di tipo cubico non è propriamente applicabile.

Nel campione denominato 10MNb, essendo essenzialmente microporoso, la distribuzione dei pori nel range dei mesopori praticamente non esiste.

In Tabella (Tab. 18) sono riportati i valori corrispondenti di area superficiale e diametro medio dei pori.

Catalizzatore	Solvente (sintesi)	Area superficiale BET (m ² /g)	Massimi distribuzione pori (nm)	Volume pori (ml/g)	DIPA
					Conv. % a 250°C
2MNb	Etanolo	974	2,9	0,7	43
6MNb	1-esanolo	1207	2,7	0,7	65
10MNb	1-decanolo	544	3,4	0,3	60
XNb	Xerogel	768	3,1	0,5	63

Fig. 18: Caratteristiche di superficie e proprietà acide dei sistemi Nb₂O₅-SiO₂ tipo MCM48 e xerogel.

Sem

Le immagini SEM di questi materiali indicano che solo il campione 2MNb (Fig. 28) è costituito da particelle regolari di forma sferica. Man a mano che cresce la catena alchilica (Fig. 29-30) del solvente, si ottengono campioni formati da particelle di forme sempre più irregolari. Il campione xerogel risulta formato da particelle completamente irregolari di tipo vetroso (Fig. 31).

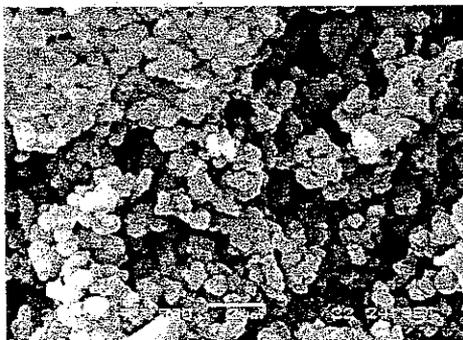


Fig. 28: Immagine SEM campione 2MNb.



Fig. 29: Immagine SEM campione 6MNb.

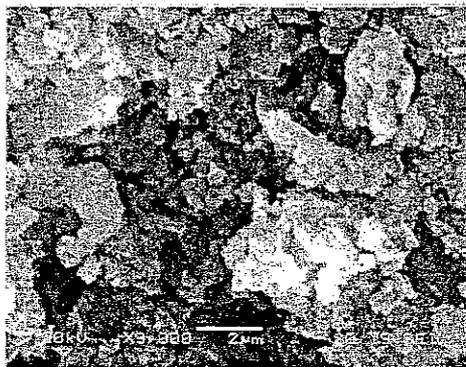


Fig. 30: Immagine SEM campione 10MNb.

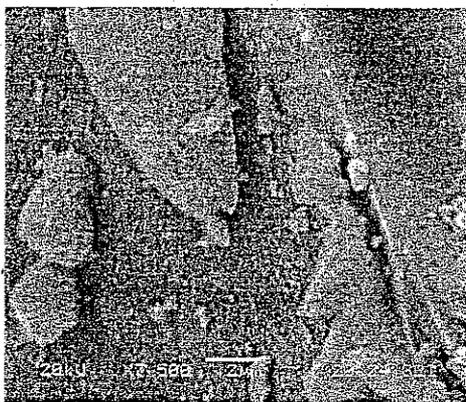


Fig. 31: Immagine SEM campione XNb.

Misure di acidità: disidratazione *iso*-propanolo

In tabella (Tab. 18) sono riportati (conversione alla temperatura di 250°C) i risultati ottenuti con la reazione test di acidità di disidratazione dell'*iso*-propanolo. Il prodotto principale in tutti i casi è il propilene (>95%) e solo tracce di *iso*-propil etere e acetone sono state osservate. Ciò è attribuibile alla presenza di soli siti acidi in tutti questi catalizzatori. A parità di conversione, la temperatura è risultata confrontabile per i campioni 6MNb, 10MNb e XNb (conv. 60÷65 %). Il campione 2MNb con una conversione di solo 43% a 250°C può essere considerato il meno acido di tutti.

MISURE DI ATTIVITA' CATALITICA

Epossidazione del cicloesene e stabilità dei catalizzatori

Per questa serie di campioni è stata usata come test la reazione di epossidazione del cicloesene. Il cicloesene, infatti, è spesso usato come molecola sonda per saggiare la

selettività di un catalizzatore, vista l'elevata quantità di reazioni possibili. Lo schema riportato (Fig. 32) riporta tutti i prodotti ottenibili nell'ossidazione del cicloesene.

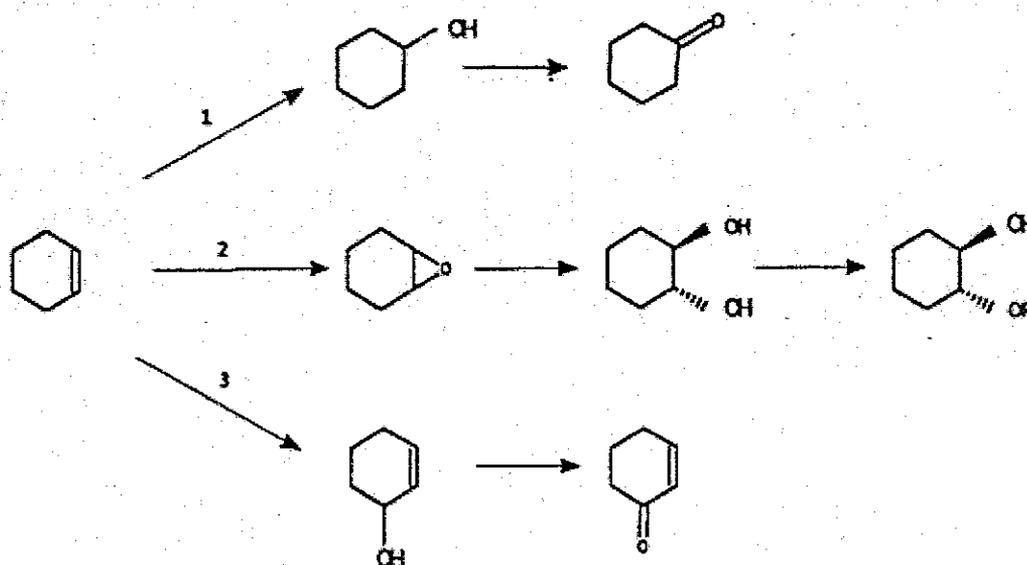


Fig. 32: Reazioni possibili di ossidazione del cicloesene.

Anche in questo caso, per avere una visione più generale del comportamento catalitico di questi materiali, è stata effettuata una prova usando come catalizzatore un complesso omogeneo di niobio introdotto nella stessa quantità contenuta nel catalizzatore eterogeneo.

Le prove catalitiche sono state condotte a temperatura ambiente e seguite per 20 ore. In figura (Fig. 33) è riportato l'andamento della conversione e selettività nel tempo.

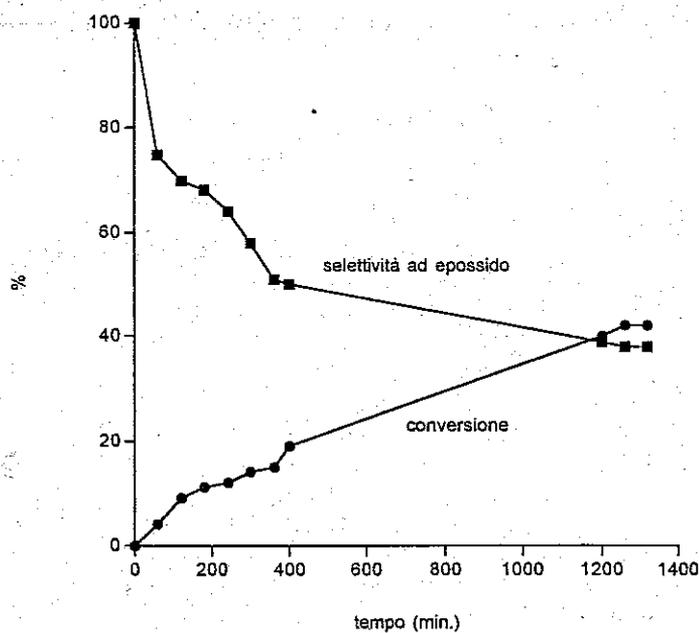


Fig.33: *Profilo di reazione (conv. e sel./tempo) osservati per MCM48 contenente Nb_2O_5 , epossidazione del cicloesene.*

Si può osservare che la cinetica procede molto lentamente e che l'epossido in soluzione tende a decomporsi nel corso della reazione in modo esponenziale.

Questi catalizzatori hanno mostrato conversioni e selettività molto diverse gli uni dagli altri.

In tabella (Tab. 19) sono riportati i dati ottenuti per i campioni freschi e riciclati.

Catalizzatore	Ciclo	Conversione (%)	Selettività epossido (%)	Resa epossido (%)
2MNb	I°	44	40	18
	II°	23	41	9
	III°	26	34	8
	IV° dopo ricalcinazione	13	20	3
6MNb	I°	67	18	12
	II°	61	39	24
	III°	46	56	26
	IV° dopo ricalcinazione	34	57	20
10MNb	I°	54	39	21
	II°	41	55	23
	III°	31	47	15
	IV° dopo ricalcinazione	32	13	4
XMNb	I°	60	13	8
	II°	55	40	22
	III°	37	43	16
	IV° dopo ricalcinazione	17	5	1
Catalizzatore omogeneo		76	24	18

Tab. 19: Eossidazione di cicloesene su sistemi Nb₂O₅-SiO₂ xerogel e tipo MCM48.

Temperatura di reazione: 25°C, tempo 22 ore.

E' interessante osservare, comunque, che in nessun caso la selettività ha superato il 40%. Per quanto riguarda i catalizzatori eterogenei, i risultati migliori in termini di selettività e resa ad epossido sono stati raggiunti dai campioni 2MNb e 10MNb (Sel. 39-40%, resa 18-21%).

La prova condotta usando il catalizzatore omogeneo ha dato la maggior conversione ma una selettività intermedia. In tutti i casi la resa totale in epossido è rimasta compresa tra valori del 8-21% molto bassi rispetto alle aspettative. La conversione dell'acqua ossigenata, in queste condizioni, è rimasta sempre confrontabile, a meno dell'errore sperimentale, con la

conversione del substrato: è verosimile che, a temperatura ambiente, la decomposizione sia molto bassa.

Ciascun catalizzatore è stato così recuperato essiccato e provato successivamente nelle medesime condizioni. In tutti i casi è stato osservato che la conversione diminuisce ciclo dopo ciclo mentre l'andamento della selettività mostra andamento contraddittorio: per 6MNb, 10MNb, XNb aumenta mentre per 2MNb diminuisce. Dopo il terzo ciclo è stata effettuata una ricalcinazione per eliminare eventuali molecole organiche che altrimenti sarebbero rimaste sulla superficie catalitica e in fine ciascun catalizzatore è stato provato per un quarto ciclo.

Usati in queste condizioni, tutti i catalizzatori hanno mostrato costante perdita di attività catalitica. Tale osservazione, associata al fatto che le soluzioni liquide di tutti i materiali dopo il primo ciclo catalitico mostravano una considerevole attività residua, permette di affermare che tutti questi materiali rilasciano nell'ambiente di reazione considerevoli quantità di niobio.

Analizzando questi risultati e quanto riportato in letteratura da Ziolk et al.^[3a] si può concludere che il trattamento in autoclave sia una condizione necessaria per conferire stabilità e rigenerabilità ai catalizzatori $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. Un tale trattamento evidentemente gioca un ruolo determinante sulla struttura dei siti contenenti Nb e cataliticamente attivi.

CONCLUSIONI

Grazie alla metodica di sintesi *Sol-Gel*, è stato possibile preparare dei catalizzatori solidi, a base di ossidi misti di niobia-silice, niobia-allumina e niobia-zirconia. Con l'uso di templanti organici, poi, sono stati preparati materiali tipo MCM48 contenenti niobia.

Oltre ad essere caratterizzati da un'elevata area superficiale, i campioni ottenuti sono risultati generalmente meso-macroporosi, condizione prefissata all'inizio del lavoro e parametro necessario al fine di ottenere dei catalizzatori che non presentino limitazioni in quanto a compatibilità con le dimensioni di substrati organici ingombranti.

I catalizzatori sono stati inizialmente impiegati nell'ossidazione di cicloottene ad opera di acqua ossigenata, mostrando attività differenti. I campioni preparati in autoclave, si sono rivelati stabili e recuperabili per vari cicli di reazione.

Infatti si è potuto osservare che oltre a poter riciclare ciascun catalizzatore, al termine di ogni utilizzo, l'attività catalitica si è mantenuta costante anche in cicli di reazione successivi.

L'inattività delle acque madri di reazione hanno confermato inoltre l'assenza di fenomeni di lisciviazione.

La silice si è dimostrata, in particolar modo, il supporto che conferisce al catalizzatore la miglior attività sia riguardo alla conversione della reazione che all'efficienza nel consumo di acqua ossigenata; in particolare, tramite l'aggiunta di acqua ossigenata a stadi, ha portato dopo 22 ore di reazione, alla totale conversione del cicloottene e ad un'efficienza nell'uso di H_2O_2 pari al 100%. Nel successivo studio dell'ossidazione di geraniolo e di nerolo, la silice è risultata la migliore anche relativamente alla selettività ad epossido. Questi catalizzatori si sono dimostrati stereoselettivi. Infatti si è osservato che l'eossidazione del geraniolo e del nerolo avviene con ritenzione di configurazione. Ciò ha consentito di concludere che l'eossidazione avviene come con i complessi in soluzione seguendo un meccanismo concertato analogo a quello suggerito da Sharpless.

La silice è stata considerata infine, come supporto di riferimento su cui valutare l'effetto che la temperatura di calcinazione, la quantità di fase attiva e la polarità superficiale provocano sul comportamento del catalizzatore.

Ciò ha evidenziato come una calcinazione non troppo spinta favorisca l'attività del catalizzatore, come un'elevata quantità di fase attiva migliori solo modestamente la conversione, a scapito della selettività ad epossido, e come la modificazione delle proprietà polari superficiali possa favorire o sfavorire l'attività catalitica di questi catalizzatori usati in reazioni di eossidazione in fase liquida.

Bibliografia

- [1] J. M. Jehng, I.E. Wachs, *Catal Today* 16 (1993) 417
- [2] A. Morikawa, A. Togashy, *Catal Today* 16 (1993) 333
- [3] a): I. Novak, B. Kilos, M. Ziolek, A. Lewandowska, *Catal. Today* 78 (2003) 487-498
b): J.M.R. Gallo, I.S. Paulino, Ulf Schuchardt, *Appl. Catal. A* 266 (2004) 223-227
- [4] M. L. Ferreira, M. Volpe, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 164 (2000) 281
- [5] K. Schumacher, M. Grun, K. K. Unger, *Micr. Mes. Mater.* 27 (1999) 201
- [6] a): M. Ai, *J. Catal.* 40 (1975) 327-333
b): A. Gervasini, A. Auroux, *J. Catal.* 131 (1991) 190-198
c): A. Gervasini, J. Fanyvesi, A. Auroux, *Catal. Lett.* 43 (1997) 219-228
d): P. Trens, S. Vassilis, M. J. Hudson, P. Pomonis, *Appl. Catal. A: Gen.* 1 (2004) 103-108
- [7] a): M. Skotak, Z. Karpinski, *Chem. Eng. J.*, 90 (2002) 89.
b): T. Kawai, K. M. Jiang, T. Ishikawa, *J. Catal.*, 159 (1996) 288
- [8] a): S. Gontier, A. Tuel, *Appl. Catal. A* 143, 125, (1996)
b): A. Tuel, S. Gontier e R. Teissier, *J. Chem. Soc. Commun.*, 651, (1996)
- [9] F. Quignard, A. Choplin, R. Teissier, *J. Mol. Catal.*, A 120, L27, (1997)
- [10] O. Weiberg e W. Leuchtenberger in "Wasserstoff Peroxide und Seine Derivate" (W. Weigert Ed.) Chap.9, p.199, Hüthig, Heidelberg, 1978
- [11] G.B. Payne, P.H. Deming, P.H. Williams, *Org. Chem.*, 26, 659, (1961)
- [12] B. Notari, *Catal Today* 19, 63, (1993)
- [13] I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, *Appl. Catal. A: Gen.* 212 (2001) 175-187
- [14] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez, *Sol-gel Chemistry of Transition Metal Oxides in Progress in Solid State Chemistry*, 18 (1988) 259
- [15] R. Kumar, G.C.G. Pais, B. Pandey, P. Kumar, *Chem. Commun.* 1315 (1995)
- [16] K.B. Sharpless, J.M. Townsend and D.R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 295
- [17] M. Morandini, R. Gavagnin, F. Pinna, G. Strukul, *J. Catal.* 212 (2002) 193-200

- [18] M. Anpo, S. Higashimoto, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **135** (2001) 123
- [19] W. A. Carvalho, P. B. Varaldo, M. Wallau, U. Schuchardt, *Zeolites* **18** (1997) 408

Indice

	Pag.	
INTRODUZIONE	128	
SCELTA DEI SUPPORTI	129	
PROPRIETÀ MORFOLOGICHE DEI SUPPORTI USATI	131	
LA SILILAZIONE	132	
PARTE SPERIMENTALE		
Graffaggio dei supporti	133	
Sililazione	134	
TEST CATALITICI	134	
RISULTATI E DISCUSSIONE		
MISURE DI ATTIVITÀ CATALITICA	135	
Eossidazione del cicloesene	135	
Effetto della sililazione	141	
Effetto della temperatura di calcinazione	144	
CARATTERIZZAZIONI SPETTROFOTOMETRICHE		
Spettroscopia UV-vis	150	
Spettrosocpia Raman	152	
CONCLUSIONI	153	
BIBLIOGRAFIA	147	

Catalizzatori Nb₂O₅-SiO₂ graffati per l'eossidazione con H₂O₂

INTRODUZIONE

Negli ultimi anni, analogamente a quanto osservato per il titanio, è stato scoperto che setacci molecolari contenenti niobio sono capaci di dar luogo a numerose reazioni tra cui reazioni di eossidazione con acqua ossigenata. Nb-MCM41^[1] è noto essere infatti un valido catalizzatore attivo e selettivo nella reazione di eossidazione con acqua ossigenata mentre omologhi catalizzatori di Ti-MCM41, pur risultando attivi in reazioni di eossidazione, mostrano attività migliori usando idroperossidi organici piuttosto che acqua ossigenata^[2]. Nel caso del titanio, tuttavia, è da osservare che molti problemi sono stati risolti graffando superficialmente il titanio^[3]. Ciò ha permesso di ottenere siti catalitici molto attivi e dispersi con conseguenti miglioramenti nella resa finale a eossidi e nel consumo di H₂O₂. Inoltre sfruttando supporti ad elevata area superficiale e con precise dimensioni dei pori, è stato possibile migliorare ulteriormente le potenzialità di tali catalizzatori. E' da osservare, tuttavia, che legando il metallo attivo solo alla superficie del supporto è più facile ottenere materiali poco stabili in cui la fase attiva può essere facilmente rilasciata nell'ambiente di reazione, come già osservato nel caso di sistemi V₂O₅-SiO₂^[4] rispetto a ossidi misti V₂O₅-SiO₂^[5].

Risulta ben chiaro che, nella sintesi di materiali graffati, le proprietà del supporto giocano un ruolo determinante sulle caratteristiche del catalizzatore finale. A tal proposito, questa tecnica può essere molto utile se si vogliono sfruttare le caratteristiche strutturali di zeoliti senza che questa venga distorta introducendo metalli durante la sintesi della zeolite stessa. Inoltre i problemi di dimensioni dei pori osservati nella sintesi di setacci molecolari tipo silicaliti (Nb-S1) recentemente sintetizzate^[6], materiali in cui il metallo attivo risulta sostituito nel framework, con la tecnica del graffaggio vengono facilmente risolti.

Infine, la possibilità di usare supporti dalle diverse proprietà apre nuove strade alla sintesi di un numero praticamente infinito di materiali. In questo modo risulta così più facile la preparazione di catalizzatori attivi anche con molecole grandi.

SCELTA DEI SUPPORTI

Visto quanto osservato con i campioni aerogel modificati con niobia, tra i diversi materiali usabili per l'ottenimento di sistemi graffati è stato preferito approfondire l'uso della silice.

Sistemi di tipo $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$, infatti si sono mostrati meno attivi dei corrispondenti $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$.

Tuttavia, anche nel caso della sola silice, la tecnica di sintesi rende disponibili materiali molto diversi non solo relativamente alle proprietà morfologiche. Di tutte le silici se ne possono ricordare alcune tra le più note: silici amorfe, materiali M41S, zeoliti a struttura mono bi e tridimensionale.

Molto recentemente, poi, un nuovo approccio di sintesi ha permesso l'ottenimento di altre zeoliti chiamate zeoliti delaminate (Fig. 1)^[7]. Tra le varie zeoliti esistenti, ne esistono infatti di laminari. Queste zeoliti hanno struttura estremamente ordinata e con pori di dimensioni e forme particolari la cui accessibilità dall'esterno purtroppo è limitata dalla loro stessa forma.

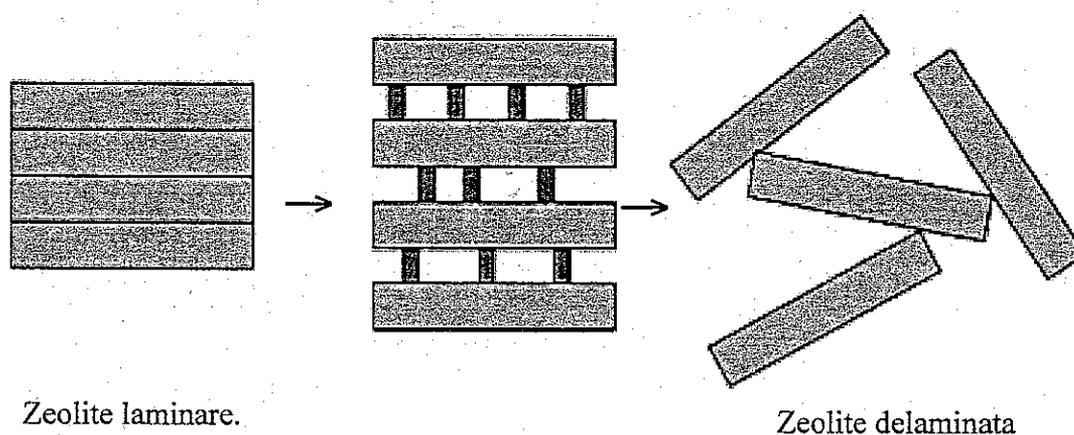


Fig. 1: Schema di delaminazione di una zeolite laminare.

La maggior differenza tra questi materiali e i materiali mesoporosi tipo MCM 41 è il loro ordine: le zeoliti delaminate mantengono una struttura tale per cui i siti attivi rimangono di tipo zeolitico mentre materiali tipo MCM sia dal punto di vista catalitico che dal punto di vista della stabilità sono confrontabili a sistemi amorfi^[8]. Con la tecnica della delaminazione che si avvale di trattamenti basici e di sonicazione, si ha prima una distorsione della struttura laminare e poi una parziale distruzione della stessa, come schematizzato in figura (Fig. 1)^[9]. Quindi, partendo da sistemi zeolitici laminari, si rendono accessibili siti con proprietà

catalitiche particolari altrimenti inaccessibili, proprio a causa della stessa struttura laminare, a molecole ingombranti.

In questo lavoro verranno trattati sistemi in cui il niobio viene graffato su differenti supporti quali:

- silici amorfe ad alta area superficiale con distribuzione dei pori stretta e dimensioni nel range dei piccoli mesopori ($\approx 3,0$ nm), con distribuzione dei pori larga e dimensioni nel range dei meso-macro pori ($\approx 20\text{-}80$ nm);
- MCM 41;
- Zeoliti delaminate tipo ITQ2 e ITQ6.

La tecnica di graffaggio e le condizioni operative, usate per la sintesi di ciascun catalizzatore non sono mai state variate e uno schema riassuntivo è riportato in figura (Fig. 2).

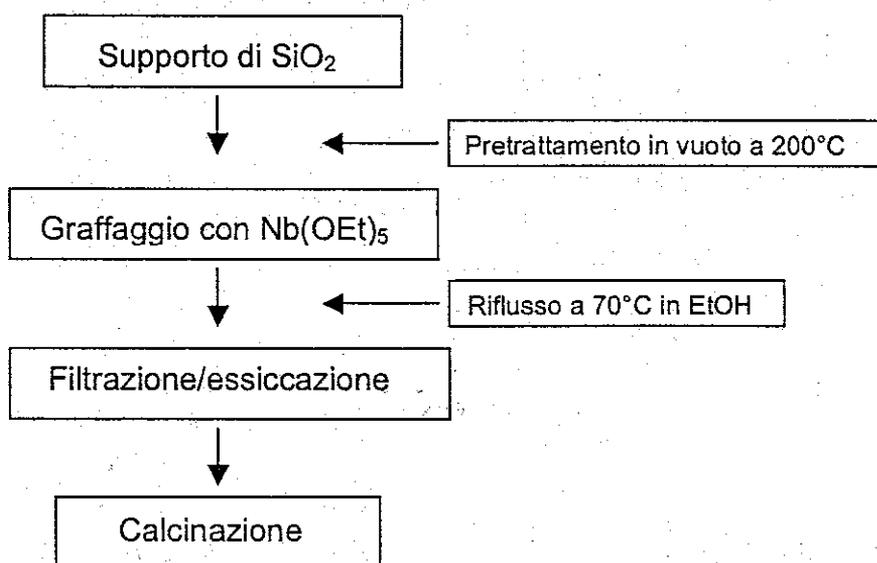


Fig. 2: Diagramma rappresentativo della preparativa per graffaggio dei campioni $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$.

Con un confronto di questo tipo è stato possibile analizzare come le proprietà del supporto possano influenzare l'attività di un catalizzatore di eossidazione attivo con acqua ossigenata.

PROPRIETÀ MORFOLOGICHE DEI SUPPORTI USATI

In tabella (Tab. 1) vengono riportate le proprietà morfologiche di ciascun supporto usato.

supporto	T. calcinazione (°C)	BET area sup. (m ² /g)	BJH diametro medio dei pori (nm)
Xerogel	110	530	4
Aerogel	280	900-950	20-35
ITQ 6	580	600	
ITQ 2	540	800	
MCM 41	500	1000	3

Tab. 1: Caratteristiche di superficie dei supporti usati per graffaggio.

Nel caso dei campioni ITQ2 e ITQ6 non ha senso parlare di dimensioni medie dei pori: la geometria precisa e la loro forma a "coppa" (Fig. 3), rende così inutile indicare una distribuzione media calcolata da un'isoterma di adsorbimento/desorbimento di N₂.

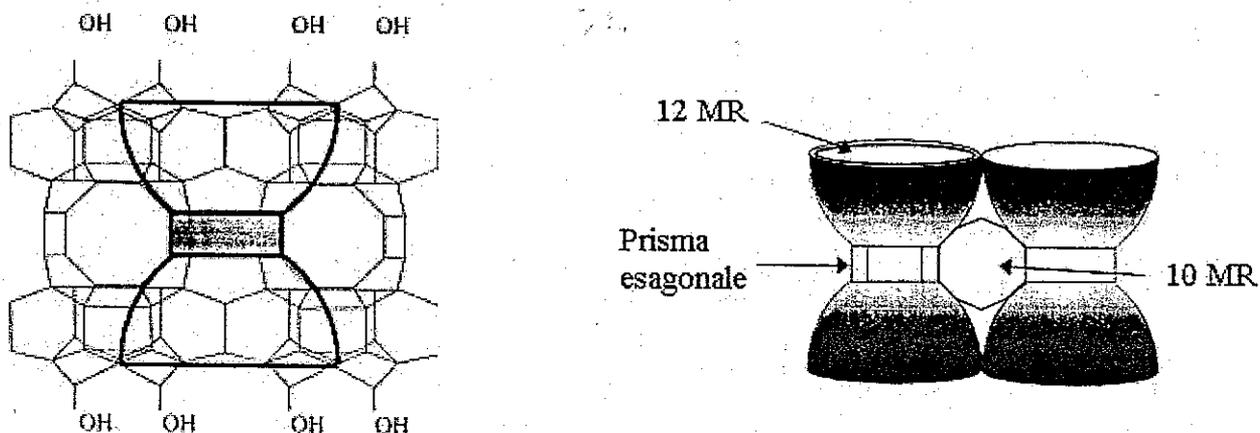


Fig. 3: Rappresentazione della struttura dell'ITQ2.

Riguardo le strutture cristalline, la sintesi e le caratterizzazioni più approfondite di questi materiali, analisi dettagliate sono state riportate in letteratura ma esulano da questo lavoro: ci si limiterà solo a riportare alcuni riferimenti considerati i più interessanti relativi a ITQ2^[10], ITQ6^[11], MCM41^[12], silice amorfa mesoporosa^[13], silice amorfa meso-macroporosa^[14].

LA SILILAZIONE

Nelle reazioni in cui vengono usate molecole di dimensioni ridotte, condotte su catalizzatori con proprietà comparabili quali zeolite Beta e MCM41, pur non essendoci problemi di diffusione sono stati spesso osservati tempi di reazione differenti. In particolare si osservano velocità di reazioni molto più basse per il catalizzatore Ti-MCM41 rispetto a quanto trovato usando Ti-Beta^[15]. Questa bassa attività, non potendo essere attribuita alle proprietà strutturali e morfologiche, è stata correlata al fatto che i siti cataliticamente attivi, in MCM 41 risultano di difficile accesso alla miscela di reazione. Infatti l'elevata quantità di gruppi silanolo superficiali presenti nel MCM41 rispetto a quelli presenti su una zeolite Beta rendono questo materiale moderatamente idrofilo^[16]. Considerato il fatto che, nelle reazioni di eossidazione, l'interazione tra reagenti e catalizzatore gioca un ruolo determinante per l'attività catalitica, un differente modo, rispetto a quelli già visti, per rendere i siti cataliticamente accessibili ai reagenti è la sililazione. Con questa tecnica sono stati notevolmente aumentati i rendimenti di alcuni catalizzatori^[17]. La sililazione consiste nell'introdurre silani tipo $-\text{SiR}_3$ sulla superficie idrofila (Fig. 4). In questo modo i gruppi alchilici aumentando il carattere idrofobo della superficie trattata ottimizzano l'interazione con la miscela reagente.

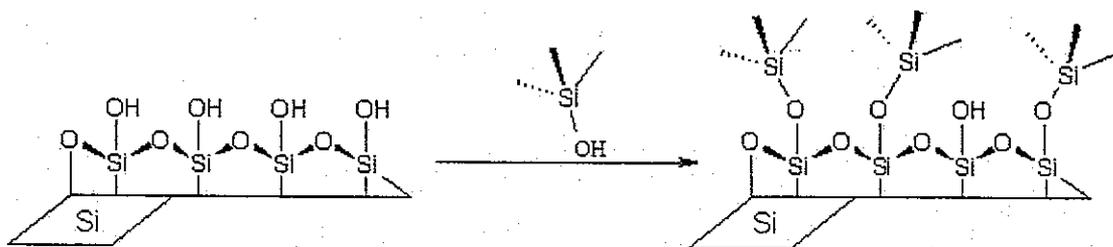


Fig. 4: Esempio di sililazione su una superficie idrofila di silice.

PARTE SPERIMENTALE

Graffaggio dei supporti

Partendo dai supporti pre formati, già indicati nell'introduzione, in una preparativa tipo 1,1 g di SiO₂ vengono scaldati sotto vuoto a 200°C per 2 ore. Al campione, raffreddato a temperatura ambiente, viene aggiunta una soluzione di EtOH (10ml) contenente il Nb(OEt)₅. La soluzione così ottenuta viene scaldata a riflusso (70°C) in atmosfera inerte (N₂) per 20 ore. La quantità di Nb(OEt)₅ introdotta è quella necessaria per ottenere campioni contenenti 0,5, 1, 3 e 5 %wt di Nb. Per confronto con questi campioni è stato preparato in maniera analoga un campione contenente Ti al 1%_{wt} usando come precursore Ti(OiPr)₄.

Ciascun campione dopo lavaggio con EtOH, viene filtrato per centrifugazione, essiccato e calcinato in flusso di aria (30 ml/min.). In tabella (Tab. 2) è riportata la nomenclatura usata per questi sistemi.

Catalizzatore	Supporto	T. calcinazione (°C)	Quantità di Nb caricata (% _{wt})
GNb05XC500			0,5
GNb1XC500	silice amorfa mesoporosa	500	1
GNb3XC500			3
GNb5XC500			5
GNb05XC800			
GNb1XC800	silice amorfa mesoporosa	800	1
GNb3XC800			3
GNb5XC800			5
GNb1MC500			MCM41
GNb1MC700	700	1	
GNb1IT2C500	ITQ2	500	1
GNb1IT2C700		700	1
GNb1IT6C500	ITQ6	500	1
GNb1IT6C700		700	1

Tab. 2: Campioni Nb₂O₅-SiO₂ preparati per graffaggio, temperatura di calcinazione e quantità di niobio introdotta.

Sililazione

Partendo dai campioni calcinati, la sililazione^[18] viene condotta pretrattando in vuoto per due ore a 300°C il catalizzatore. Per 1 g. di catalizzatore, dopo aver raffreddato il campione a temperatura ambiente, si aggiungono, in flusso d'inerte, 10g di una soluzione di toluene contenente l'opportuna quantità di agente sililante (esametildisilossano). La sospensione ottenuta viene portata a riflusso per 2 ore in atmosfera inerte quindi filtrata e lavata con 250 ml di toluene. Infine il catalizzatore viene essiccato a 100°C per venti ore.

Il rapporto SiR₃/SiO₂ è stato calcolato considerando che ciascuna molecola di agente sililante fornisce due molecole di gruppi silile (-SiR₃) e che la composizione della silice amorfa e del ITQ6, graffati con Nb, sui quali è stata compiuta la sililazione fosse pura silice (SiO₂). In tabella (Tab. 3) è riportata la nomenclatura usata per questi sistemi.

Catalizzatore	Supporto	SiR ₃ /SiO ₂ rapporto molare
X0		-
X0075	GNb1XC500	0,075
X015		0,15
X03		0,3
IT0		-
IT0075	GNb1IT6C500	0,075
IT015		0,15
IT03		0,3

Tab. 3: Campioni Nb₂O₅-SiO₂ preparati per graffaggio, rapporto di sililazione.

TEST CATALITICI

I campioni così preparati sono stati provati nella reazione di eossidazione del cicloesene. Come già spiegato, tale olefina è spesso usata come molecola "test" per valutare la selettività del catalizzatore verso l'eossidazione: è infatti noto che il cicloesene può dare varie reazioni di ossidazione e che il suo epossido è poco stabile.

Le reazioni di catalisi sono condotte in palloncini da 25 ml dotati di refrigerante e di un setto laterale dal quale possono essere prelevate le aliquote di miscela di reazione da analizzare. Catalizzatore (100 mg), solvente (12 g), cicloesene (16 mmol) e l'ossidante H₂O₂ al 35% (4mmol), vengono introdotti senza particolari attenzioni (in aria). Il palloncino viene chiuso e la miscela di reazione agitata da una ancorotta magnetica all'interno. La reazione

viene condotta a temperatura ambiente. I campioni preparati per graffaggio sono stati provati usando come solvente metanolo e acetonitrile.

L'acetonitrile, come riportato in letteratura sia per sistemi Nb₂O₅-MCM41^[19] che per reazioni catalizzate da niobati^[20], è un solvente che favorisce la selettività a epossido rispetto agli alcoli. Essi, infatti, causano facilmente la reazione consecutiva di apertura dell'anello ossiranico.

Le miscele di reazione vengono analizzate per via gascromatografica utilizzando una colonna HP-5.

L'identificazione dei prodotti è stata determinata per confronto con campioni autentici. In alcuni casi l'identificazione è avvenuta tramite analisi GC-MS.

RISULTATI E DISCUSSIONE

MISURE DI ATTIVITA' CATALITICA

Eossidazione del cicloesene

Una prima serie di prove di attività catalitica è stata svolta sul campione di niobio graffato su silice mesoporosa amorfa contenente 1%_wt di Nb e calcinato a 500°C (GNb1XC500).

Inizialmente la reazione di eossidazione del cicloesene è stata svolta scaldando il reattore a 70°C, temperatura generalmente usata nei sistemi non graffati. In queste condizioni però è stata osservata una notevole perdita di metallo nella miscela di reazione. La maggior instabilità dei sistemi di niobio graffati su silice rispetto a campioni in cui il niobio si trova nella struttura del materiale, è ben nota in letteratura, infatti è riportato che Nb₂O₅ graffata su MCM41 a temperature maggiori di 45°C in presenza di metanolo rilascia in soluzione considerevoli quantità Nb^[21].

Le prove seguenti sono state dunque condotte a temperatura ambiente; in figura (Fig. 5) è riportato l'andamento cinetico osservato per il campione GNb1XC500.

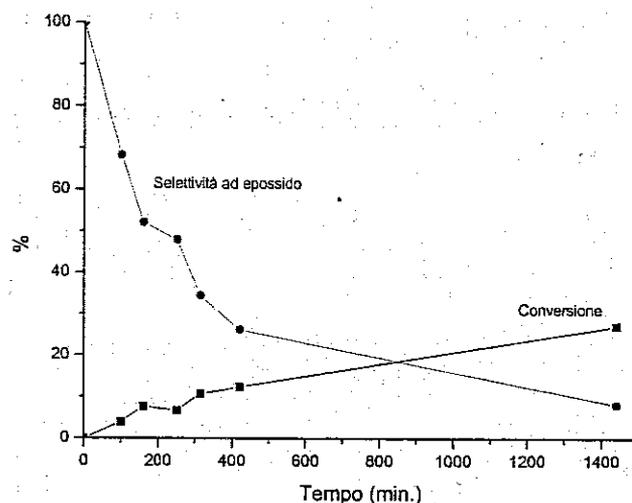


Fig. 5: Profilo di reazione (conv./tempo e sel./tempo) osservato per il catalizzatore GNb1XC500. Solvente metanolo, temperatura di reazione 25°C .

Si può osservare come la reazione proceda piuttosto lentamente: la conversione cresce nel tempo mentre la selettività cala costantemente. Dati i bassi valori di conversione osservati nelle prime ore di reazione, le prove seguenti sono condotte tutte per 22 ore e i valori riportati sono relativi a tale tempo di reazione. In figura (Fig. 6) è riportato un prospetto generale dei risultati ottenuti usando metanolo come solvente con i catalizzatori graffiati su silice amorfa mesoporosa e calcinati a 500°C .

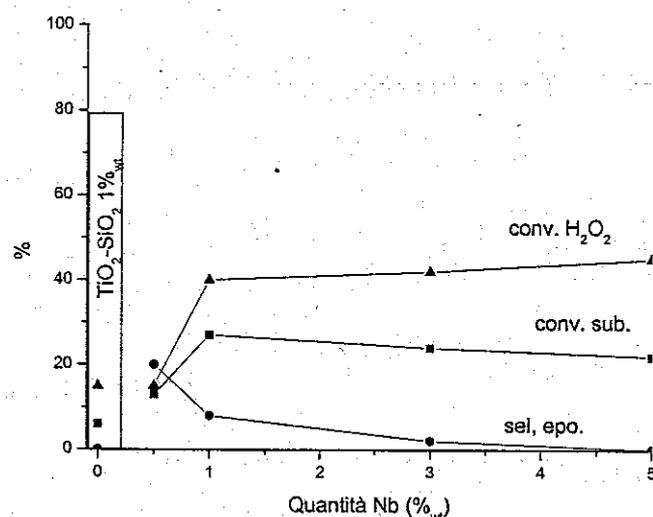


Fig. 6: Risultati catalitici (conv. cicloesene -conv. H_2O_2 -selettività a epossido- resa/tempo) osservati per i sistemi $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ calcinati a 500°C contenenti diverse quantità di Nb. Solvente metanol, tempo di reazione 22h, temperatura di reazione 25°C .

Si può osservare come, in queste condizioni, i catalizzatori di niobio siano in ogni caso più attivi e selettivi rispetto a quello contenente titanio.

La selettività ad epossido diminuisce al crescere della quantità di niobio caricata mentre la conversione aumenta considerevolmente tra il campione contenente $0,5\%_{\text{wt}}$ (GNb05XC500) e $1\%_{\text{wt}}$ (GNb1XC500) di Nb ma quest'andamento non è confermato per i campioni a maggior tenore, in ogni caso la selettività non supera mai il 22%. La differenza tra la curva che rappresenta la conversione del cicloesene e l'acqua ossigenata suggerisce che la decomposizione dell'ossidante cresca all'aumentare del Nb introdotto. L'unico caso in cui questo non si verifica è nel campione contenente la minor quantità di metallo ($0,5\%_{\text{wt}}$) in cui la conversione di H_2O_2 e quella del substrato sono praticamente identiche.

Una prova analoga è stata condotta usando come solvente acetonitrile (Fig. 7).

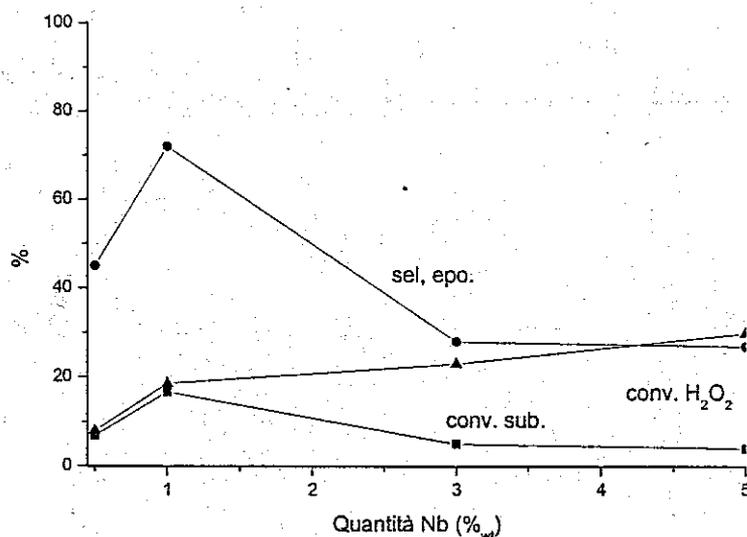


Fig. 7: Risultati catalitici (conv. cicloesene -conv. H_2O_2 -selettività a epossido- resa/tempo) osservati per i sistemi $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ calcinati a 500°C contenenti diverse quantità di Nb. Solvente acetonitrile, tempo di reazione 22h, temperatura di reazione 25°C .

In questo caso la selettività ad epossido aumenta notevolmente tuttavia la produzione totale di epossido rimane molto bassa. Dai dati ottenuti i campioni contenenti basso tenore di Nb si sono mostrati i più attivi.

I catalizzatori, usati con metanolo, sono stati recuperati, essiccati e riprovati nelle medesime condizioni più volte. Dopo il secondo ciclo catalitico, è stata condotta una ricalcinazione a 500°C per eliminare eventuali residui organici fortemente chemisorbiti. In figura sono riportati i risultati ottenuti (Fig. 8-10).

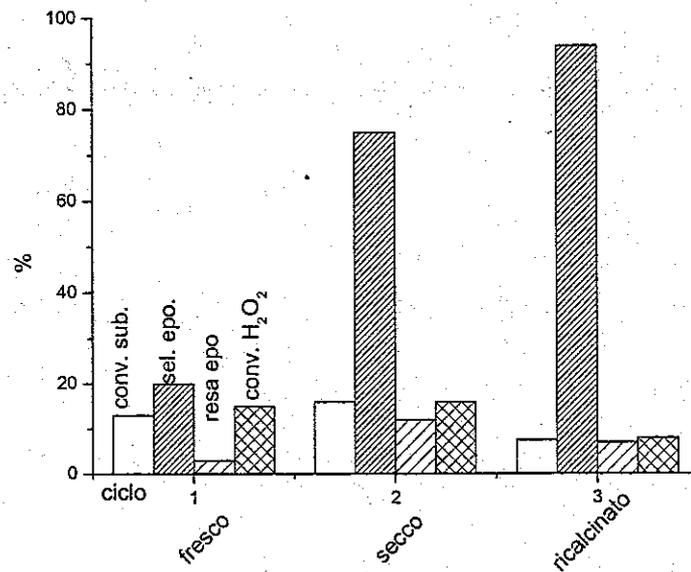


Fig. 8: Risultati catalitici (conv. cicloesene-conv. H_2O_2 -selettività a epossido-resa/tempo) osservati per i sistemi $Nb_2O_5-SiO_2$ calcinati a $500^\circ C$ contenenti $0,5\%_{wt}$ di Nb. Solvente metanolo, tempo di reazione 22h, temperatura di reazione $25^\circ C$.

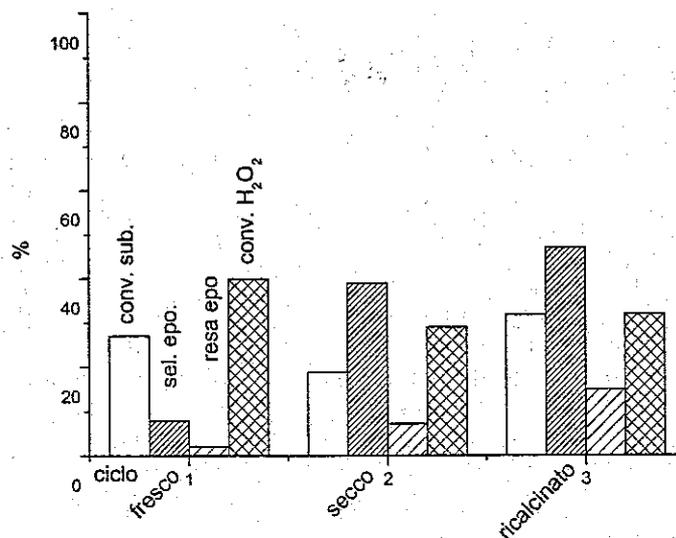


Fig. 9: Risultati catalitici (conv. cicloesene-conv. H_2O_2 -selettività a epossido-resa/tempo) osservati per i sistemi $Nb_2O_5-SiO_2$ calcinati a $500^\circ C$ contenenti $1\%_{wt}$ di Nb. Solvente metanolo, tempo di reazione 22h, temperatura di reazione $25^\circ C$.

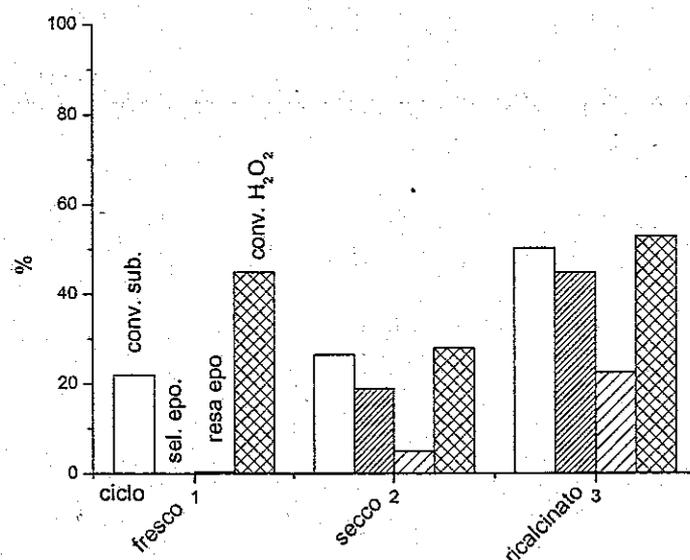


Fig. 10: Risultati catalitici (conv. cicloesene-conv. H_2O_2 -selettività a epossido-resa/tempo) osservati per i sistemi $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ calcinati a 500°C contenenti $5\%_{\text{wt}}$ di Nb. Solvente metanolo, tempo di reazione 22h, temperatura di reazione 25°C .

Si può osservare che selettività e resa in epossido crescono in modo considerevole ciclo dopo ciclo. Tale fenomeno è visibile indipendentemente dalla quantità di niobio caricata nei campioni.

Ciò ha fatto ipotizzare che la struttura della superficie catalitica potesse in qualche modo cambiare. In particolare è stato ipotizzato che si potessero formare dei legami tipo Nb-O-Nb o che cambiasse la geometria di coordinazione dello stesso niobio, ancora che ciclo dopo ciclo gruppi -OH superficiali potessero condensare rendendo la superficie stessa più idrofoba e quindi più affine alla miscela reagente.

Successivamente sono stati preparati altri campioni in cui il niobio in quantità del $1\%_{\text{wt}}$ è stato graffato su differenti supporti quali aerogel di silice, MCM41, ITQ2, ITQ6 (Tab. 2).

Questi materiali sono stati tutti calcinati alla temperatura di 500°C . Questi catalizzatori mostrano attività del tutto comparabili fra loro.

Evidentemente la tecnica del graffaggio elimina ogni influenza del supporto. La presenza del niobio, infatti, solo sulla superficie del catalizzatore limita le sinergie possibili tra supporto e centro metallico. In queste condizioni, dunque, in materiali con aree superficiali simili, si generano, dopo il graffaggio di niobio, siti cataliticamente attivi con proprietà confrontabili ed indipendenti dal supporto stesso.

EFFETTO DELLA SILILAZIONE

I campioni preparati graffiando 1%_{wt} di Nb sulla silice amorfa e su ITQ6 (Tab. 3) e calcinati alla temperatura di 500°C sono stati sililati con differenti quantità di agente sililante.

In figura (Fig. 11-12) sono riportati i dati di attività catalitica condotta usando metanolo e acetonitrile con ciascun campione graffiato su silice amorfa.

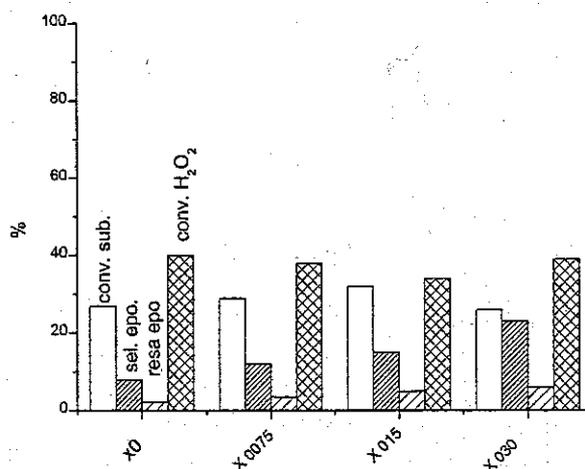


Fig. 11: Risultati catalitici (conv. cicloesene-conv. H_2O_2 -selettività a epossido-resa/tempo) osservati per i sistemi $Nb_2O_5-SiO_2$ graffiati su silice amorfa, calcinati a 500°C e contenenti 1%_{wt} di Nb. Solvente metanolo, , tempo di reazione 22h, temperatura di reazione 25°C.

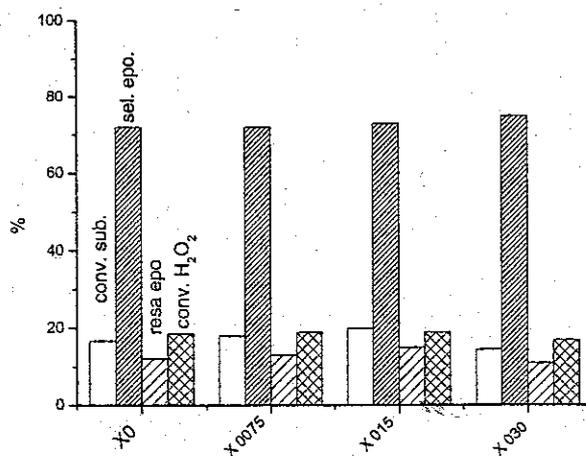


Fig. 12: Risultati catalitici (conv. cicloesene-conv. H_2O_2 -selettività a epossido-resa/tempo) osservati per i sistemi $Nb_2O_5-SiO_2$ graffiati su silice amorfa, calcinati a 500°C e contenenti 1%_{wt} di Nb. Solvente acetonitrile, , tempo di reazione 22h, temperatura di reazione 25°C.

Si può osservare come, usando metanolo come solvente, al crescere della sililazione si osservi un moderato aumento della selettività e quindi della produzione totale di epossido; nel caso dell'acetonitrile, invece, la sililazione non sembra portare a variazioni dell'attività catalitica.

In figura (Fig. 13-14) sono, invece, riportati i dati di attività catalitica condotta usando metanolo e acetonitrile con ciascun campione graffiato su ITQ6.

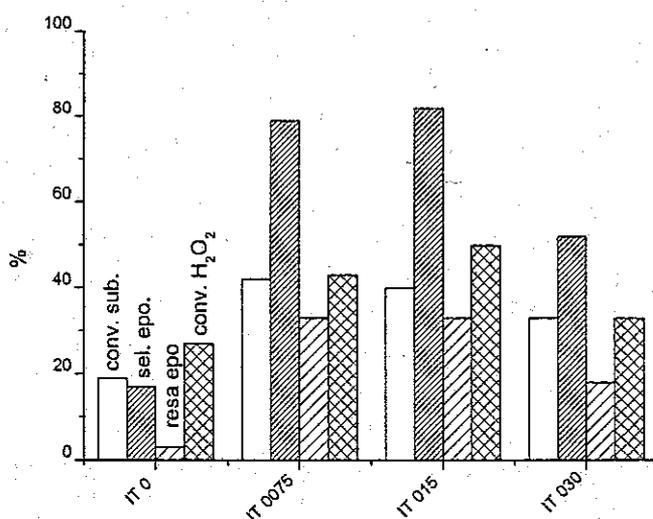


Fig. 13: Risultati catalitici (conv. cicloesene-conv. H_2O_2 -selettività a epossido-resa/tempo) osservati per i sistemi $Nb_2O_5-SiO_2$ graffiati ITQ6, calcinati a $500^\circ C$ e contenenti $1\%_{wt}$ di Nb. Solvente metanolo, tempo di reazione 22h, temperatura di reazione $25^\circ C$.

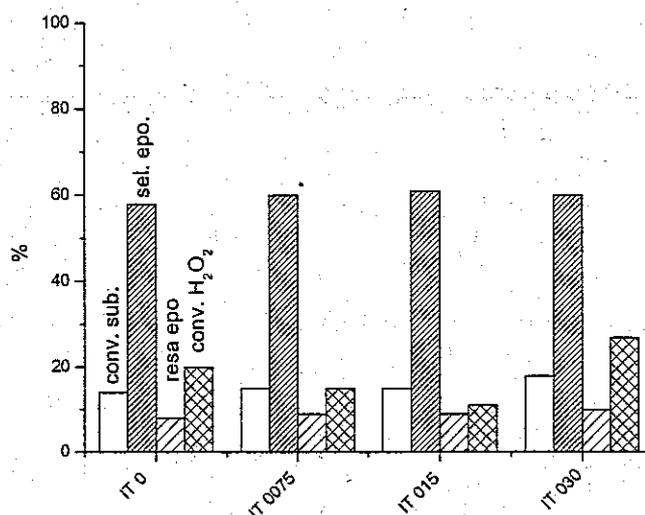


Fig. 14: Risultati catalitici (conv. cicloesene-conv. H_2O_2 -selettività a epossido-resa/tempo) osservati per i sistemi $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ graffati su ITQ6, calcinati a 500°C e contenenti $1\%_{\text{wt}}$ di Nb. Solvente acetonitrile, tempo di reazione 22h, temperatura di reazione 25°C .

Si può osservare come, nel caso di metanolo come solvente, al crescere della sililazione si abbia un notevole aumento della selettività e della produzione totale di epossido, tuttavia il campione a maggior grado di sililazione mostra una diminuzione della selettività e della conversione: ciò si può attribuire ad un elevato ricoprimento dei siti cataliticamente attivi da parte dei gruppi silossanici introdotti. Nel caso dell'acetonitrile, come già visto, la sililazione non sembra portare a variazioni dell'attività catalitica.

Tale comportamento, osservato sia sui campioni supportati su silice amorfa che su ITQ6, potrebbe essere attribuibile alle proprietà aprotiche e di legante dell'acetonitrile. Si può ipotizzare che questo solvente sia in grado di chemisorbirsi sulla superficie di ciascun catalizzatore indipendentemente dalla sililazione. In queste condizioni, dunque, la quantità di solvente legato al catalizzatore è molto maggiore di quella di gruppi silossano introdotti e quindi l'effetto osservato è ascrivibile allo stesso solvente piuttosto che alla sililazione. Da ciò, infatti, si può spiegare anche la minor attività osservata usando acetonitrile al posto del metanolo che presenta scarse proprietà di legante. Si può ipotizzare, quindi, che buona parte dei siti cataliticamente attivi sia occupata da solvente piuttosto che essere a disposizione dei reagenti.

EFFETTO DELLA TEMPERATURA DI CALCINAZIONE

Per verificare le variazioni nella struttura del niobio, sono stati preparati altri campioni e sono stati calcinati a temperature maggiori. In figura (Fig. 15) sono riportati i risultati ottenuti calcinando a diverse temperature il campione contenente 1%_{wt} Nb graffato su silice mesoporosa amorfa.

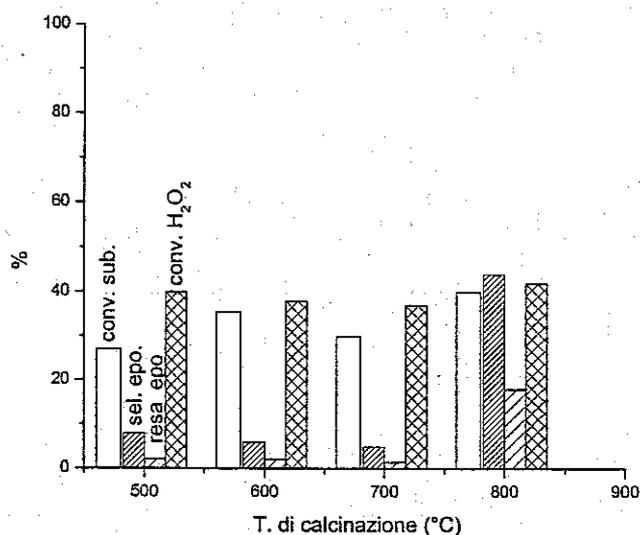


Fig. 15: Risultati catalitici (conv. cicloesene-conv. H_2O_2 -selettività a epossido-resa/tempo) osservati per i sistemi $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ calcinati a differenti temperature e contenenti 1%_{wt} di Nb. Solvente metanolo, tempo di reazione 22h, temperatura di reazione 25°C.

Si può osservare come, fino alla temperatura di 700°C, non ci siano apprezzabili variazioni dell'attività catalitica, mentre, calcinando alla temperatura di 800°C si ha un aumento repentino della produzione di epossido. Oltre tale temperatura, infine, è stato osservato un deciso calo della conversione. Ciò ha fatto considerare questa temperatura la migliore per studi successivi.

Scelta la temperatura di 800°C sono stati preparati altri campioni contenenti differenti quantità di niobio. In figura (Fig. 16) è riportato un prospetto generale dei risultati ottenuti usando metanolo come solvente con i catalizzatori graffati su silice amorfa mesoporosa calcinati a 800°C.

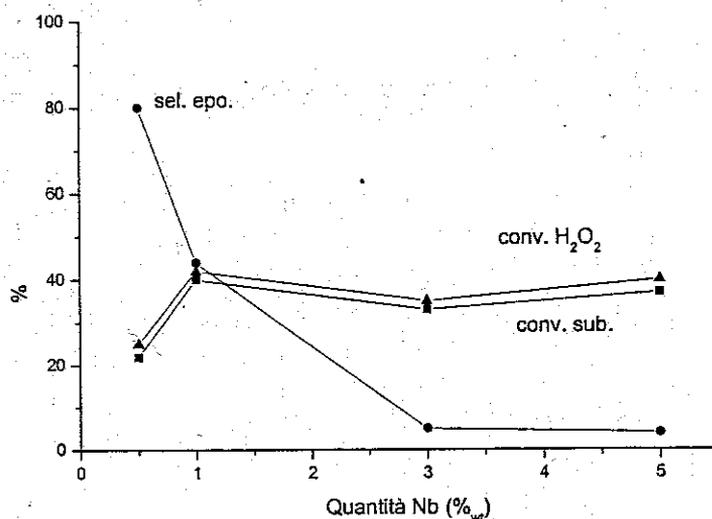


Fig. 16: Risultati catalitici (conv. cicloesene -conv. H_2O_2 -selettività a epossido-resa/tempo) osservati per i sistemi $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ calcinati a 800°C contenenti diverse quantità di Nb. Solvente metanolo, tempo di reazione 22h, temperatura di reazione 25°C .

Rispetto agli omologhi calcinati a 500°C si osservano andamenti molto simili sebbene selettività e resa in epossido siano considerevolmente maggiori. L'efficienza nell'uso dell'ossidante risulta decisamente migliore come si nota dalla modestissima differenza tra le due curve (conv. substrato e conv. ossidante); indicativa di una scarsa decomposizione dell'ossidante.

Anche in questo caso i campioni contenenti basse quantità di Nb (0,5 e 1%_{wt}), in termini di produzione di epossido, sono risultati i migliori.

Successivamente sono stati calcinati a temperatura maggiore di 500°C gli altri campioni graffati su differenti supporti. Questi materiali sono stati calcinati alla temperatura massima di soli 700°C per preservare la struttura dei supporti da fenomeni di totale sinterizzazione. In figura (Fig. 17-19) sono riportati i risultati ottenuti.

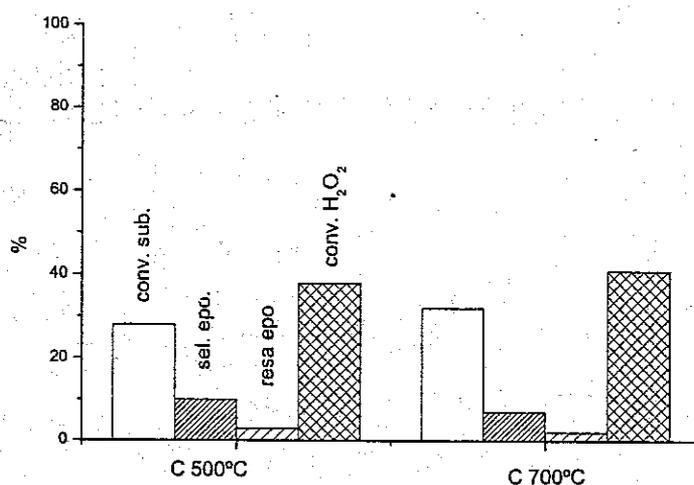


Fig. 17: Risultati catalitici (conv. cicloesene-conv. H_2O_2 -selettività a epossido-resa/tempo) osservati per i sistemi $Nb_2O_5-SiO_2$ graffiati su MCM41 calcinati a differenti temperature e contenenti 1%_w di Nb. Solvente metanolo, tempo di reazione 22h, temperatura di reazione 25°C.

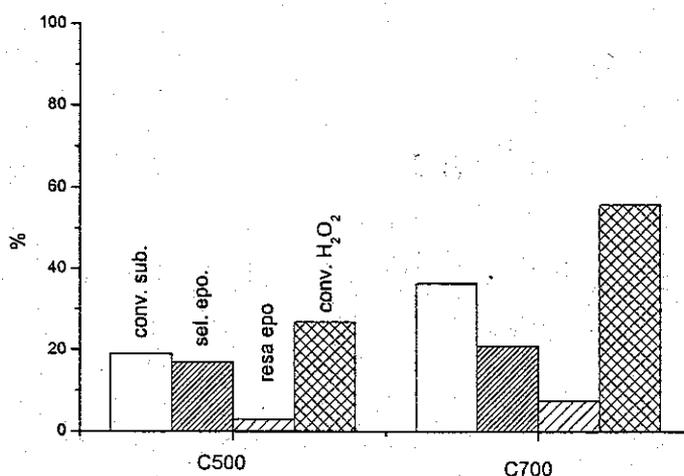


Fig. 18: Risultati catalitici (conv. cicloesene-conv. H_2O_2 -selettività a epossido-resa/tempo) osservati per i sistemi $Nb_2O_5-SiO_2$ graffiati su ITQ6, calcinati a differenti temperature e contenenti 1%_w di Nb. Solvente metanolo, tempo di reazione 22h, temperatura di reazione 25°C.

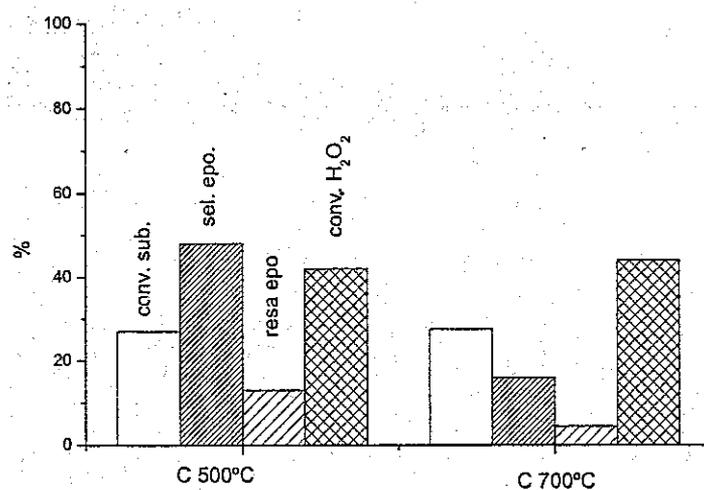


Fig. 19: Risultati catalitici (conv. cicloesene-conv. H_2O_2 -selettività a epossido-resa/tempo) osservati per i sistemi $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ graffiati su ITQ2, calcinati a differenti temperature e contenenti 1%_{wt} di Nb. Solvente metanolo, tempo di reazione 22h, temperatura di reazione 25°C.

Si può osservare come, relativamente alla produzione di epossido, non ci siano sostanziali differenze tra i campioni calcinati a 500°C e 700°C. Anche in questo caso sembra che i differenti supporti usati non influiscano particolarmente sull'attività dei vari campioni: le minime attività riscontrate per i campioni calcinati a 700°C rispetto a quelle osservate per i campioni calcinati a 500°C sono infatti correlabili alla differente resistenza di ciascun supporto a fenomeni di sinterizzazione legati ai trattamenti termici.

I campioni di silice amorfa, anche in questo caso, dopo essere stati usati sono stati riciclati.

In figura (Fig. 20) è riportato l'andamento ottenuto per il campione contenente i 5%_{wt} di Nb.

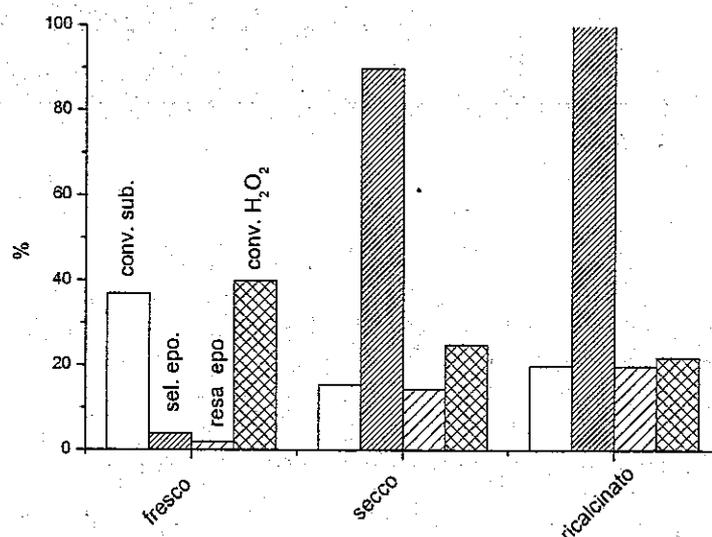


Fig. 20: Risultati catalitici (conv. cicloesene-conv. H_2O_2 -selettività a epossido-resa/tempo) osservati per i sistemi $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ calcinati a 800°C contenenti $5\%_{\text{wt}}$ di Nb. Solvente metanolo, tempo di reazione 22h, temperatura di reazione 25°C .

Ancora una volta si osserva come ciclo dopo ciclo la selettività ad epossido aumenti. Evidentemente, la calcinazione pur risultando necessaria, non è sufficiente a portare nelle condizioni ottimali di attività e selettività verso l'eossido catalizzatori di niobio graffato su silice.

In considerazione di quanto osservato, è stato preparato un campione che combinasse assieme gli effetti osservati in modo da poter avere la miglior attività catalitica possibile. Quindi è stato preparato un catalizzatore graffando $1\%_{\text{wt}}$ di Nb su silice amorfa calcinato a 800°C e sililato. In figura (Fig. 21) è riportato un confronto tra questo campione e il corrispondente non sililato.

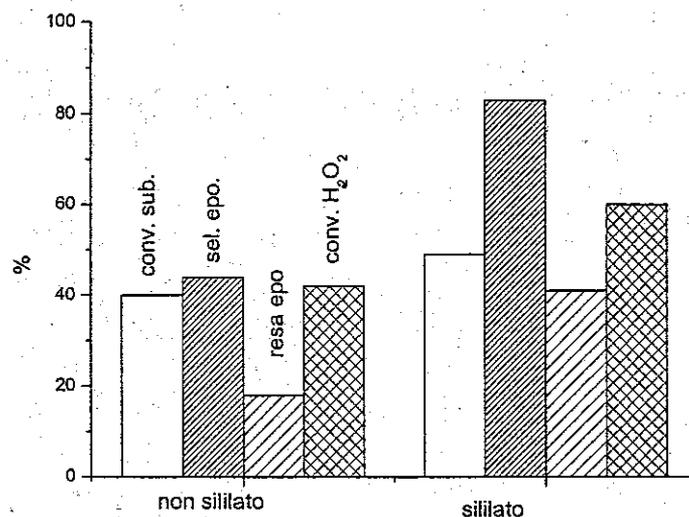


Fig. 21: Risultati catalitici (conv. cicloesene-conv. H_2O_2 -selettività a epossido-resa/tempo) osservati per i sistemi $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ calcinati a 800°C contenenti $1\%_{\text{wt}}$ di Nb e silicato (rapporto $\text{SiR}_3/\text{SiO}_2$ 0,3). Solvente metanolo, tempo di reazione 22h, temperatura di reazione 25°C .

Si può osservare come effettivamente l'effetto della calcinazione a 800°C e della sililazione diano i migliori risultati catalitici fino ad ora osservati.

Tuttavia si è ipotizzato che anche il catalizzatore contenente la minor quantità caricata di Nb ($0,5\%_{\text{wt}}$) e calcinato a 800°C avrebbe potuto dare buoni risultati, in termini di produzione di epossido, se usato in quantità maggiore.

C'è da osservare che, in questo tipo di reazioni, un aumento della quantità di catalizzatore usata o della quantità di fase attiva su esso caricata, come peraltro precedentemente osservato (Fig. 6-7 e Fig. 16), non implica assolutamente un aumento della conversione, della produzione di epossido né tanto meno dell'ottimizzazione del consumo di ossidante.

In figura (Fig. 22) è riportato il grafico di confronto dell'attività catalitica osservata usando 100 e 200 mg di catalizzatore contenente $0,5\%_{\text{wt}}$ di Nb calcinato a 800°C .

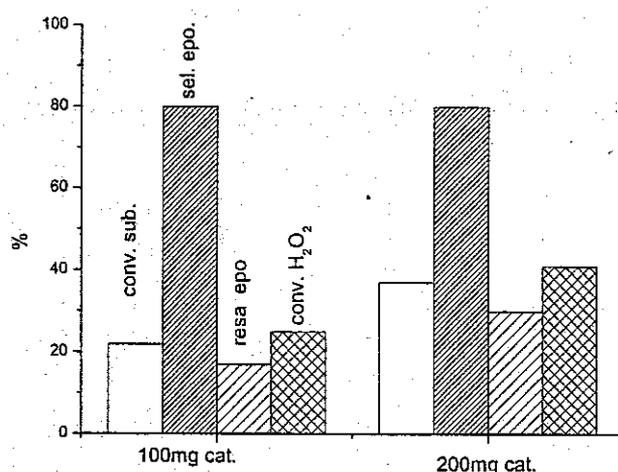


Fig. 22: Risultati catalitici (conv. cicloesene-conv. H_2O_2 -selettività a epossido-resa/tempo) osservati per i sistemi $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ calcinati a 800°C contenenti $0,5\%_{\text{m}}$ di Nb. Solvente metanolo, tempo di reazione 22h, temperatura di reazione 25°C . Effetto della quantità di catalizzatore.

Con questo catalizzatore, come ipotizzato, al raddoppiare della quantità di catalizzatore usato, effettivamente corrisponde un netto aumento della resa in epossido.

CARATTERIZZAZIONI SPETTROFOTOMETRICHE

Spettroscopia UV-vis

Sui vari campioni di niobio graffato su silice amorfa sono state fatte delle caratterizzazioni di spettrometria UV-vis e Raman.

Altre prove di spettrometria IR non hanno portato a risultati di sorta a causa della scarsa quantità di niobio presente sui vari campioni.

In figura (Fig. 23) sono riportati gli spettri caratteristici osservati per i campioni graffati con quantità comprese tra 0,5 e 5 %wt di niobio. La banda di assorbimento osservata (210-250 nm) è attribuibile al niobio presente con struttura tetraedrica. Tale interpretazione è stata fatta per analogia a quanto osservato su analoghi campioni contenenti titanio^[22]: la scarsità di dati trovati in letteratura per campioni contenenti niobio infatti non ha permesso di attribuire questa banda ad altra struttura di coordinazione del niobio.

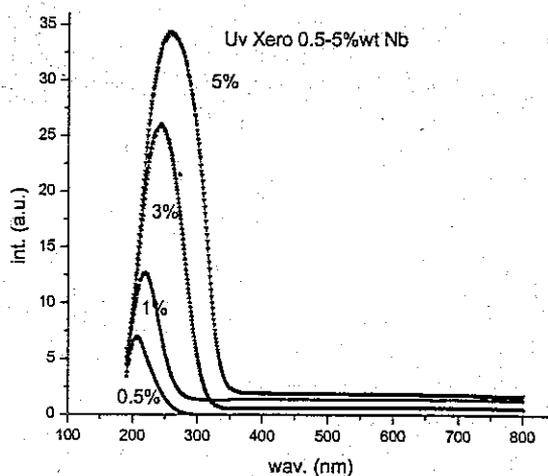


Fig. 23: Spettro UV osservato per i campioni contenenti 0.5 - 5%wt Nb calcianti a 500°C freschi.

In figura (Fig. 24) è riportato lo spettro osservato per il campione contenente 1%wt di Nb fresco e dopo attività catalitica (3 cicli e ricalcinazione).

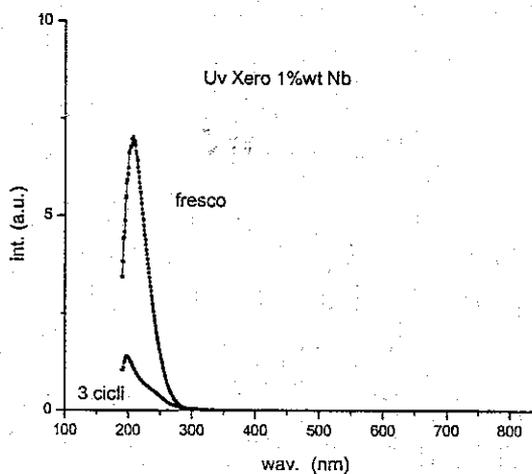


Fig. 24: Spettro UV osservato per il campione contenente 1%wt Nb calcianto a 500°C fresco e usato.

Come si può osservare la banda caratteristica osservata nel campione fresco dopo l'uso catalitico praticamente scompare. Tale fenomeno, però, non è riconducibile ad una perdita di niobio durante l'attività catalitica (che infatti come già visto non varia apprezzabilmente) ma molto probabilmente ad un cambiamento della geometria di coordinazione dello stesso niobio.

Spettroscopia Raman

In figura (Fig. 25) sono riportati gli spettri osservati per il campione contenente 5%wt di niobio calcinato a 500°C fresco e usato.

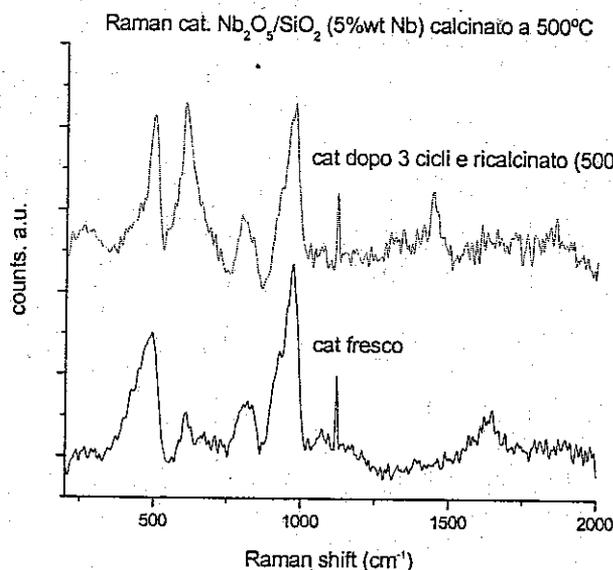


Fig. 25: Spettro Raman osservato per il campione contenente 5%wt Nb calcinato a 500°C fresco e usato.

Anche in questo caso, la bassa quantità di niobio caricata non ha permesso di ottenere spettri se non per il campione contenente il massimo tenore di Nb caricato.

La variazione dello spettro ed in particolare la formazione delle bande a $600\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, $1400\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ e la scomparsa di quella a $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ osservate prima e dopo l'attività catalitica, avvalorano l'ipotesi già trattata secondo la quale il niobio durante l'attività catalitica cambia la sua geometria di coordinazione sulla matrice silicea.

In figura (Fig. 26) è riportato lo spettro ottenuto sul campione fresco contenente il 5%wt di Nb e calcinato a 800°C .

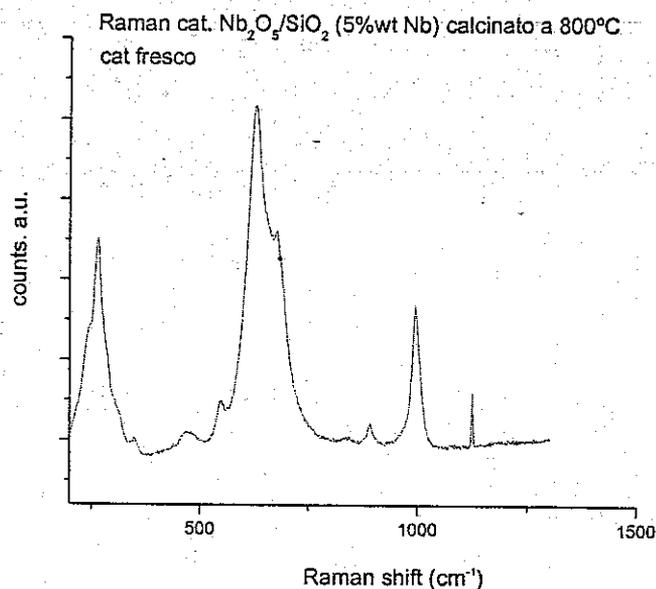


Fig. 26: Spettro Raman osservato per il campione contenente 5%wt Nb calcinato a 800°C fresco.

In questo caso lo spettro è molto simile a quello osservato nel campione calcinato a 500°C usato. C'è da osservare, tuttavia, che le variazioni spettroscopiche, osservate tra il campione calcinato a 500°C fresco e l'omologo usato, siano ancora più accentuate nel caso del campione calcinato a 800°C. Ciò conferma che tali variazioni sono attribuibili ad un riarrangiamento del niobio graffato in superficie. Inoltre, è noto che la calcinazione favorisce fenomeni di condensazione, si può ipotizzare che non solo ci siano delle variazioni relativamente alla coordinazione del niobio ma anche alla sua dispersione, come peraltro osservato per campioni di niobia supportata da Wachs^[23].

CONCLUSIONI

In definitiva si può dire che la tecnica del graffaggio porta alla sintesi di catalizzatori a base di $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ altamente attivi in condizioni molto blande se confrontati con analoghi sistemi $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Inoltre, anche in confronto con catalizzatori industriali quali TS1 comunemente usati a temperature di 50-90°C, nei sistemi $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ si osservano apprezzabili attività già a temperatura ambiente. La temperatura di calcinazione, inoltre, si è mostrata un parametro importante anche per minimizzare la perdita di ossidante per decomposizione.

La sililazione e la temperatura di calcinazione giocano un ruolo determinante per ottenere la miglior selettività a eossido. Inoltre il numero di cicli catalitici cui sono sottoposti i

campioni e la temperatura di calcinazione, permettono di modificare la struttura e la dispersione del niobio sulla silice. Le condizioni di reazione sono determinanti nel controllo della stabilità del catalizzatore: è possibile così condurre la reazione di eossidazione a temperatura ambiente e produrre buone quantità di epossido minimizzando allo stesso tempo la decomposizione dell'eossido.

Bibliografia

- [1] a): I. Nowak, M. Ziolk, *Microporous and mesoporous Mater.*, **78** (2005) 281-288
b): J. M. R. Gallo, I. S. Paulino, U. Schuchardt, *Appl. Cat. A*, **266** (2004) 223-227
c): B. Kilos, M. Aouine, I. Nowak, M. Ziolk, J. C. Volta, *J. Catal.*, **224** (2004) 314-325
d): M. Hartman, A. M. Prakash, L. Kevan, *Catal. Tod.*, **78** (2003) 467-475
- [2] A. Corma, M. T. Navarro, J. Perez-Pariente, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994), 47
A. Corma, *Chem. Rev.*, **97** (1997) 2373
T. Blasco, A. Corma, M.T. Navarro, J. Perez-Pariente, *J. Catal.*, **156** (1996) 65
- [3] T. Maschmeyer, F. Rey, G. Sankar, J. M. Thomas, *Nature*, **278** (1995) 159
- [4] P. Van Der Voort, E. F. Vansant, *Microporous and Mesoporous Mat.*, **38** (2000) 385-390
- [5] Y. Deng, C. Lettmann, W. F. Maier, *App. Cat. A: General*, **214** (2001) 31-45
- [6] A. M. Prakash, L. Kevan, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 13148
M. Hartmann, *Chem. Lett.*, (1999) 407
Y. S. Ko, W. S. Ahn, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **30** (1999) 283
- [7] A. Corma, V. Fornés, S. B. Pergher, Th. L. M. Maesen, J. G. Buglass, *Nature*, 1998, **396**, 353
- [8] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, (1992). **114**, 10834
- [9] A. Corma, V. Fornés, J. Martinez-triguero, S. B. Pergher, *J. Catal.*, **186** (1999) 57
- [10] A. Corma, V. Fornés, J. M. Guil, S. Pergher, Th. L. M. Maesen, J. G. buglass, *Microporous and Mesoporous Mat.*, **38** (2000) 301-309
- [11] A. Corma, U. Diaz, M. E. Domine, V. Fornés, *J. Am. Chem. Soc.* (2000), **122**, 2804-2809
A. Corma, U. Diaz, M. E. Domine, V. Fornés, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2000), **39**, No 8

- [12] J. S. Beck, *U. S. Patent* 5,057,296, (1991)
- [13] F. Somma, G. Strukul, *J. Catal.*, **227** (2004) 344-351
- [14] F. Somma, P. Canton, G. Strukul, *J. Catal.*, **229** (2005) 490-498
- [15] A. Corma, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente, F. Sánchez, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84** (1994) 69
- [16] K. A. Koyano, T. Tatsumi, Y. Tanaka, S. Nakata, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 9436
- [17] a): A. Corma, M. Domine, J. A. Gaona, J. L. Jordà, M. T. Navarro, F. Rey, J. Pérez-Pariente, J. Tsuji, B. McCulloch, L. T. Nemeth, *Chem. Commun.*, (1998) 2211
b): T. Tatsumi, K. A. Koyano, N. Igarashi, *Chem. Commun.*, (1998) 325
- [18] A. Corma, J. L. Jordà, M. T. Navarro, J. Pérez-Pariente, F. Rey, J. Tsuji, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **129** (2000) 169-178
- [19] Nowak, B. Kilos, M. Ziolk, A. Lewandowska, *Cat. Tod.* **78** (2003) 487-498
- [20] C. Passoni, M. R. H. Siddiqui, A. Steiner, I. V. Kozhevnikov, *J. Mol. Catal. A* **153** (2000) 103
- [21] M. Ziolk, A. Renn, I. Nowak, P. Decyk, J. Kujawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135** (2001) s.8
- [22] Boccutti, M. R., Rao, K. M., Zecchina, A., Leofanti, G., and Petrini, G., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **48**, 133 (1989).
Blasco, T., Corma, A., Navarro, M. T., and Perez-Pariente, J., *J. Catal.*, **156**, 65 (1995)
- [23] J. Burcham, J. Datka, I. Wachs, *J. Phys Chem. B*, **103** (1999) 6015-6024

Conclusioni

In conclusione, sono stati preparati degli ossidi misti di WO_3 - e Nb_2O_5 - SiO_2 utilizzando la metodica *Sol-Gel*. I campioni ottenuti si sono rivelati attivi nelle reazioni di ossidazione selettiva di substrati organici di interesse per la chimica fine quali olefine e alcoli allilici, utilizzando come ossidante acqua ossigenata commerciale al 35%.

In un primo momento la tecnica *Sol-Gel* è stata ottimizzata usando una catalisi di tipo basico per ottenere xerogel mesoporosi. Il problema della diversa velocità di gelazione dei precursori nelle condizioni usate è stato superato impiegando una preidrolisi per i precursori più lenti. I campioni così ottenuti sono tutti realmente di tipo mesoporoso con distribuzione stretta del diametro medio dei pori.

Successivamente sono stati preparati, in condizioni acide, una serie di aerogel in cui è stata valutata, in primo luogo, l'importanza del supporto (SiO_2 , Al_2O_3 e ZrO_2); in questo caso il problema della differente velocità d'idrolisi è stato superato usando acetilacetone come ritardante per gli alcossidi più veloci a idrolizzare. Anche questa serie di campioni sono risultati mesoporosi con pori di dimensioni che arrivano fino al range dei macropori.

Una serie di campioni è stata preparata usando templanti ionici secondo una preparativa che ricalca quella usata per la sintesi di sistemi quali MCM.

Infine un'ultima serie di catalizzatori è stata preparata graffiando superficialmente il metallo attivo su differenti precursori di silice.

Queste tecniche hanno permesso, alla fine, di ottenere dei campioni omogenei dove il metallo attivo, presente in diverse quantità comprese tra 0,5 e 6%wt è ben disperso nella matrice, condizione questa giudicata fin dall'inizio necessaria per ottenere sistemi stabili e attività, selettività ed efficienza nel consumo di ossidante massima. La dispersione del metallo attivo è stata provata grazie a misure di diffrazione di raggi X e la caratterizzazione è stata poi completata grazie ad analisi di area superficiale, test indiretti di acidità, desorbimento di molecole sonda e prove di attività catalitica.

La scelta di utilizzare, come catalizzatori di ossidazione con acqua-ossigenata, W(VI) e Nb(V) al posto del Ti(IV), utilizzato anche industrialmente quale fase attiva nelle titanio silicaliti, ha portato a dei buoni risultati. Si è riusciti infatti a condurre le reazioni di

ossidazione di olefine e alcoli allilici utilizzando l' H_2O_2 al 35% a temperature comprese tra 25 e 90°C. Al contrario catalizzatori mesoporosi diversi dalle titanio silicaliti ma sempre costituiti da $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sono attivi quasi esclusivamente, in condizioni analoghe a quelle usate qui, solo con tert-butil-idroperossido (TBHP).

Questi campioni sono stati inoltre modificati introducendo dei precursori metilati durante la preparativa o con trattamenti di sililazione sul catalizzatore già pronto. Ipotizzando che i gruppi metilici presenti si vadano a posizionare sulla superficie del solido stesso, rendendolo maggiormente idrofobo, si è potuto favorire, all'interfaccia solido-liquido, l'avvicinamento del substrato organico ai siti cataliticamente attivi. E' stato provato che, anche con questi materiali, la modifica della polarità superficiale ha portato variazioni di attività catalitica.

Tuttavia differenti effetti della polarità superficiale sono stati osservati usando olefine non sostituite piuttosto che sostituite. La polarità superficiale è stata, infine, variata anche utilizzando precursori silanici modificati con gruppi alo-alchilici.

Prove indirette hanno evidenziato sia che maggiore è la metilazione maggiore è la possibilità d'interazione tra l'olefina e la superficie, sia che l'introduzione di questi gruppi porta non solo a variazioni delle proprietà idrofile ma anche elettroniche e acide dei materiali trattati.

I differenti catalizzatori così modificati, pur essendo capaci di buona attività catalitica in condizioni di reazione blande, si sono mostrati non sempre di facile riattivazione mentre prove di riciclo di catalizzatori non funzionalizzati hanno dimostrato che per più cicli, i diversi sistemi provati, hanno uguali o migliori capacità catalitiche di quelli freschi e ciò è indice di buona funzionalità e stabilità.

L'inattività delle acque madri di reazione, inoltre, ha confermato l'assenza di fenomeni di lisciviazione.

Oltre a ciò, per migliorare l'attività di questi solidi preparati via *Sol-Gel*, si è cercato di cambiare e migliorare la tecnica di preparazione per ottenere dei materiali a più alta area superficiale e con differente diametro medio dei pori.

L'uso di differenti tecniche di evaporazione del solvente, l'introduzione di vari precursori, l'introduzione di differenti quantità di fase attiva, l'ausilio di templanti e il cambio di matrice hanno permesso di variare selettivamente più parametri non solo quindi area superficiale, diametro medio dei pori e le proprietà idrofile ma anche, ad esempio, le proprietà acido/basi.

Parametri giudicati fin dall'inizio di estremo interesse in questo tipo di reazioni.

Altro risultato osservato, impiegando questi nuovi catalizzatori, è una variazione dell'attività catalitica quando questi vengono calcinati a diverse temperature (da 110°C a oltre 800°C). La calcinazione, infatti, è un trattamento termico che permette non solo la condensazione dei gruppi -OH presenti sulla superficie del solido, promuovendo, in questo modo, variazioni della polarità superficiale, ma anche veri e propri riarrangiamenti della struttura del catalizzatore con conseguenti notevoli variazioni della sua attività.

Per quanto riguarda l'ossidazione di olefine l'osservazione di maggior interesse è sicuramente la notevole selettività verso la formazione di epossido osservata in molti casi operando in condizioni blande e con l'H₂O₂.

La variazione di polarità ottenuta con l'aggiunta dei gruppi -CH₃ è difficilmente riassumibile: non è stata trovata una tendenza comune, tuttavia i risultati delle differenti prove effettuate, suggeriscono che a seconda delle proprietà del substrato da ossidare, solo un opportuno grado di metilazione promuove realmente l'attività catalitica e il consumo di ossidante. Considerazioni analoghe si possono trarre sia per sistemi di ossidi misti sia per sistemi graffati; entrambi si sono mostrati molto attivi in condizioni di bassa temperatura, stabili e riciclabili sebbene, nel caso dei materiali preparati per graffaggio, le condizioni d'uso si siano mostrate determinanti per la stabilità della fase attiva.

L'ossidazione di alcoli allilici in forma *cis*- e *trans*- (diastereoisomeri) hanno dato interessanti e utili informazioni. Si è potuto osservare che questi catalizzatori sono stereoselettivi. L'eossidazione del geraniolo e del nerolo avviene con ritenzione di configurazione. Questo ha consentito di concludere che l'eossidazione avviene in modo analogo ai complessi in soluzione e alle titanio silicaliti, seguendo un meccanismo analogo a quello suggerito da Sharpless, ma mai approfondito per sistemi eterogenei contenenti Nb e W analoghi a quelli qui trattati.

In definitiva tornando ai quesiti posti nell'introduzione, si può sicuramente affermare che le metodologie di sintesi di materiali solidi via *Sol-Gel* consentono di preparare catalizzatori in cui:

1. La fase attiva, anche se non raggiunge la *site-isolation*, è sicuramente molto ben dispersa nella matrice e origina dei domini M-O-M piccoli e tali da non provocare decomposizione apprezzabile di H₂O₂;
2. Le proprietà di idrofilicità superficiale possono essere modellate sia attraverso trattamenti termici tradizionali, sia mediante l'introduzione di gruppi apolari durante la sintesi e attraverso post-trattamenti (sililazione). Tutto questo consente

di ottimizzare il grado di compatibilità della superficie nei confronti dei reagenti favorendone la diffusione, aspetto questo di fondamentale importanza in reazioni in fase liquido.

3. La fase attiva risulta stabile a fenomeni di lisciviazione e i catalizzatori stessi possono essere riciclati senza perdita apprezzabile di attività e selettività.
4. L'acidità indotta dalla presenza nel solido di ioni a diversa valenza, benché non sia stata ancora adeguatamente studiata, può essere ricondotta a produrre effetti modesti sulla selettività delle reazioni considerate.
5. L'acqua ossigenata può essere impiegata come ossidante e nel suo uso si osserva grande efficienza ed un moderato effetto nel promuovere reazioni indesiderate di idrolisi.

Restano aperti problemi relativi alla natura delle specie attive intermedie di reazione e quindi studi spettroscopici atti a definire la geometria di coordinazione sono sicuramente richiesti per meglio comprendere le proprietà catalitiche dei solidi qui preparati. Si può tuttavia concludere che, benché questi ossidi misti non abbiano ancora raggiunto l'attività e l'efficienza delle titanio silicaliti, la possibilità di modularne le proprietà morfologiche e idrofile unita ad una grande versatilità in fatto di elementi attivi incorporabili, le rende dei catalizzatori di grande interesse in reazioni di ossidazione con acqua ossigenata.

Inoltre lo scopo di queste reazioni e l'applicabilità dei catalizzatori dovranno essere esplorati nei confronti di un numero maggiore di substrati in modo da valutare le reali potenzialità applicative.

Ringraziamenti

Ringrazio quanti hanno collaborato alla realizzazione di questo studio e coloro che mi sono stati guida e valido supporto tecnico e morale in questi anni di impegno ed in particolare il Prof. Giorgio Strukul.

I riferimenti seguenti indicano gli articoli pubblicati o in via di pubblicazione e le comunicazioni a congressi relativi al lavoro in questa tesi riportato.

Publicazioni:

F. Somma and G. Strukul

“Oxidation of geraniol and other substituted olefins with hydrogen peroxide using mesoporous tungsten oxide-silica mixed oxides catalysts”

J. Catal., **227** (2004) 344-351

F. Somma, P. Canton, G. Strukul

“Effect on the matrix in niobium-based aerogels catalysts for the selective oxidation of olefins with hydrogen peroxide”

J. Catal., **229** (2005) 490-498

F. Somma and G. Strukul

“Niobium Containing Micro-, Meso- and Macroporous Silica Materials as Catalysts for the Selective Oxidation of Olefin with Hydrogen Peroxide”

Catal. Lett., submitted

F. Somma, A. Puppinato, G. Strukul

“Niobia-Silica Aerogels Mixed Oxide for epoxidation reactions with H₂O₂”

Manuscript in preparation

F. Somma, A. Corma, G. Strukul

“Niobium graphiting on silica catalysts for the epoxidation of cicloexene with hydrogen peroxide”

Manuscript in preparation.

Comunicazioni a congressi (orali):

F. Somma, A. Puppinato and G. Strukul.

“Epoxidation of Olefins with Hydrogen Peroxide catalyzed by Niobia-Silica Mixed Oxides Aerogels”

Europacat VII – Sofia 2005.

Comunicazioni a congressi (poster):

F. Somma and G. Strukul.

“Epoxidation of organic compounds with H_2O_2 catalyzed by doped silicate xerogels”.

VII Italian Seminar on Catalysis - Venezia 2003

F. Somma, R. Gavagnin, R. Olindo and G. Strukul.

“Epoxidation of Allylic Alcohols with Hydrogen Peroxide catalyzed by Mesoporous Zirconia-Silica Mixed Oxides” - Europacat VI - Innsbruck 2003

F. Somma, G. Strukul, G. Magnacca, C. Morterra.

“Epoxidation of Substituted Olefins with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Mesoporous Tungsten Oxide - Silica Catalysts”.

13° International Congress on Catalysis - Paris 2004

F. Somma, G. Strukul.

“Oxidation of Substituted Olefins with Hydrogen Peroxide using Mesoporous Tungsten Oxide-silica Mixed Oxides”.

XIII National Congress on Catalysis - Lerici 2004

F. Somma, G. Strukul.

“Effect of the support in niobium based aerogel catalysis for the selective oxidation of olefins with hydrogen peroxide”.

III School on Catalysis EFCATS - 2004 Ustron

F. Somma, P. Canton, G. Strukul.

“Effect of the support in niobium based aerogel catalysts for the selective oxidation of olefins with hydrogen peroxide”.

19° Meeting North American Catalysis Society - Philadelphia 2005

F. Somma, G. Strukul.

“Niobia-silica mixed Oxide Aerogels catalysts for Epoxidations with Hydrogen Peroxide”.

VIII National Seminar of Catalysis, Verbania-Pallanza 19-24 Giugno 2005.

