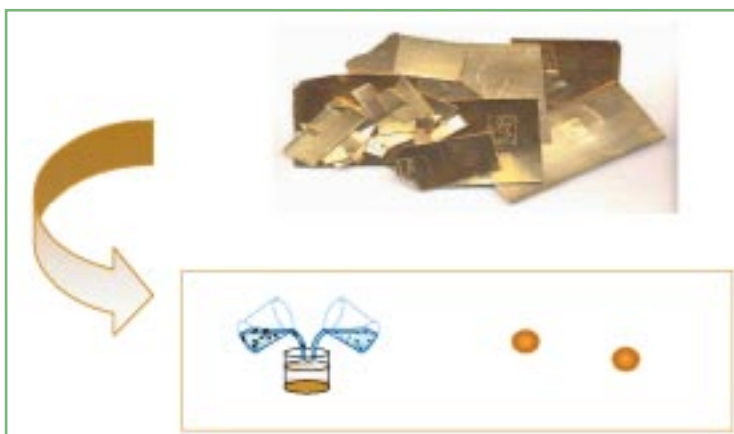




*Cristina Della Pina, Ermelinda Falletta, Michele Rossi
Dipartimento di Chimica Inorganica,
Metallorganica e Analitica
Università di Milano
Centro di Eccellenza CIMAINA
e Centro ISTM, Milano
cristina.dellapina@unimi.it*

ATTIVAZIONE CATALITICA DI OSSIGENO ED ACQUA OSSIGENATA CON ORO NELL'OSSIDAZIONE DEL GLUCOSIO

Viene discussa l'ossidazione selettiva del D-glucosio ad acido gluconico con ossidanti ambientalmente compatibili ed economici, come ossigeno molecolare e H_2O_2 acquoso in presenza di catalizzatori a base di oro. Vengono inoltre evidenziate le differenze e i risultati derivanti dall'uso dei due diversi ossidanti.

L'ottenimento di nanoparticelle di oro ha permesso a questo metallo, considerato inerte fino a poco tempo fa, interessanti applicazioni in campo medicale, elettronico e chimico. In quest'ultimo settore, sistemi catalitici a base di oro hanno rivelato ottime prestazioni nell'ossidazione selettiva di composti organici, in particolare alcoli e carboidrati, sia in fase liquida che gassosa.

Studiando la stechiometria completa e il meccanismo della reazione di ossidazione aerobica del D-glucosio ad acido D-gluconico in presenza di oro, è stato trovato che l'ossigeno si riduce inaspettatamente ad acqua ossigenata e non ad acqua come generalmente avviene nelle ossidazioni di composti organici. In questo lavoro si riportano i risultati di uno studio comparativo tra diossigeno ed acqua ossigenata quali pos-

sibili ossidanti del glucosio, operando a diversi valori di pH e a bassa temperatura (303-353 K), usando sistemi catalitici a base d'oro, sia supportati su carbone che non supportati.

L'ossidazione catalitica selettiva di composti organici con ossidanti economici e rispettosi dell'ambiente, come l'ossigeno e l'acqua ossigenata, rappresenta una sfida stimolante per la chimica fine.

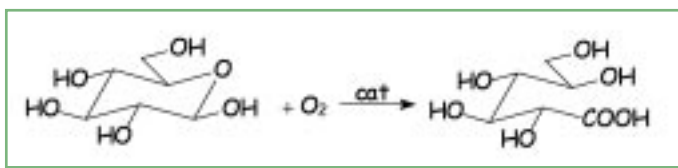


Fig 1 - Ossidazione catalitica del D-glucosio ad acido D-gluconico

Di particolare importanza è lo sviluppo di metodi "ecologici" per la produzione dell'acido D-gluconico e rispettivi sali, mediante ossidazione catalitica in fase liquida di D-glucosio (Fig. 1).

Il grande interesse commerciale per gli acidi aldonici, in particolare per l'acido gluconico e i suoi derivati, è dovuto al loro ampio utilizzo nel campo della detergenza, dell'edilizia ed alimentare. L'unico processo industrialmente applicato si basa sulla catalisi enzimatica [1], ma la difficoltà nella separazione finale dell'enzima dal prodotto e le basse rese spazio-tempo degli impianti biochimici hanno spinto la ricerca a trovare nuove vie catalitiche alternative fin dagli anni Settanta [2-5]. Oltre ai catalizzatori metallici del gruppo del platino, sono stati proposti sofisticati sistemi bi- e trimetallici di Bi-Pd e Bi-Pd-Pt su carbone [6-10]. Tuttavia, reazioni parallele (per esempio isomerizzazione di carboidrati) e disattivazione del catalizzatore riducono la produttività del gluconato, impedendone l'applicazione pratica.

Negli ultimi anni l'oro sta registrando un crescente interesse come catalizzatore per l'ossidazione selettiva di molecole organiche. Sotto forma di nanoparticelle (3-6 nm), deposte su diversi supporti, rivela ottime prestazioni soprattutto in fase liquida. In particolare il sistema oro su carbone, preparato per immobilizzazione di particelle colloidali sul supporto, è risultato essere il catalizzatore d'elezione per l'ossidazione di alcoli semplici, gruppi aldeidici e vari glicoli, come etan-

carbossilati [11-13].

L'estensione della catalisi dell'oro all'ossidazione selettiva del D-glucosio ha portato a risultati promettenti, confrontabili con la catalisi enzimatica [14-17]. In un recente lavoro [18] si è trovato che, in condizioni controllate, dispersioni colloidali d'oro esibiscono un'attività sorprendentemente elevata quando utilizzate come "particelle nude", ovvero, in assenza dei comuni protettori come il polivinilalcol (PVA), polivinilpirrolidone (PVP), tetraidrossimetilfosfonio cloruro (THPC).

Un vantaggio notevole rappresentato dall'oro è la possibilità di lavorare sia in condizioni alcaline che acide, anche se, in assenza di basi, l'ossidazione del glucosio diventa un processo molto più lento. Indagando approfonditamente la stechiometria della reazione ed il relativo meccanismo di ossidazione [19], si è trovato

1,2-diolo, propan-1,2-diolo, propan-1,3-diolo, dietilenglicole, feniletan-1,2-diolo, ai corrispondenti mono-

che l'acqua ossigenata risulta essere, accanto al gluconato, il prodotto di riduzione bieletronica dell'ossigeno. Il punto chiave del meccanismo proposto è rappresentato da una specie di oro ricca in elettroni, formata dall'anione glucosio idratato con atomi d'oro superficiali, che si pensa possa attivare l'ossigeno molecolare per attacco nucleofilo. In accordo con studi precedenti che correlano l'attività catalitica con la dimensione delle particelle [18], si suppone che un buon comportamento nucleofilo sia determinato dalle particolari proprietà elettroniche delle particelle d'oro che, al diminuire della loro dimensione ($d < 10$ nm), si allontanano dal carattere metallico dell'oro massivo. Secondo tale modello, un intermedio contenente il gruppo diossoro-oro può essere considerato come un ponte per il trasferimento di due elettroni dal glucosio all'ossigeno molecolare [19]. Invece, poco era noto finora sulla reattività dell'acqua ossigenata nei riguardi del glucosio.

In questo lavoro si riporta uno studio comparativo tra ossigeno ed acqua ossi-

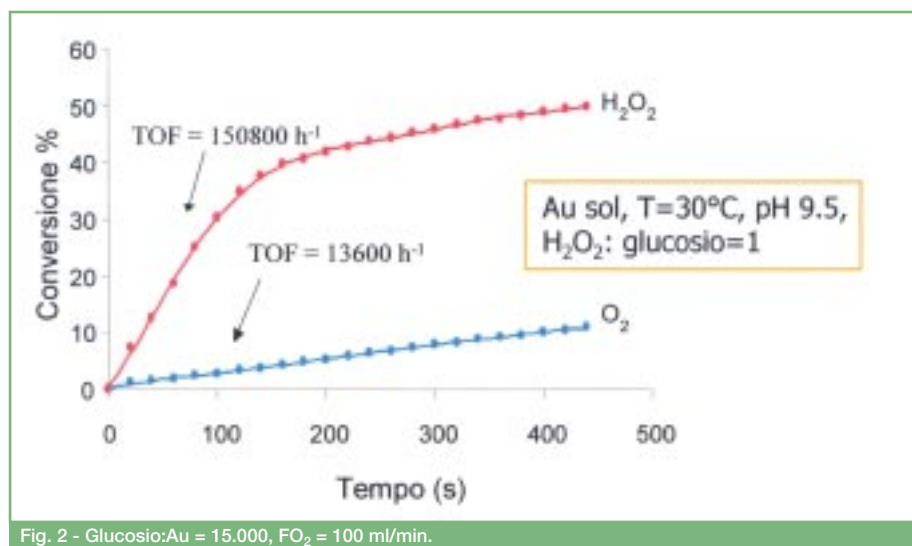


Fig. 2 - Glucosio: Au = 15.000, FO₂ = 100 ml/min.

genata nell'ossidazione di D-glucosio in fase liquida, a diversi valori di pH, bassa temperatura (303-353 K), utilizzando sistemi catalitici d'oro sia in forma supportata che non supportata.

Risultati e discussione

Il catalizzatore in forma dispersa colloidale viene preparato trattando una soluzione acquosa di acido cloroaurico con NaBH_4 sotto atmosfera di azoto, in presenza di un largo eccesso di glucosio, protettore del colloide oltre che reagente. La soluzione marrone chiaro risultante, "sol", è costituita da nanoparticelle d'oro del diametro medio di 3-4 nm, determinato con la tecnica TEM (Transmission Electron Microscopy) utilizzando un microscopio JEOL 2000EX ed eseguita su una goccia di dispersione evaporata su una griglia di rame. Il catalizzatore supportato viene ottenuto immobilizzando le particelle colloidali mediante aggiunta di carbone al sol sotto agitazione. La quantità di supporto è calcolata in modo da ottenere un titolo in oro dell'1%. L'analisi XRD (X-Ray Diffraction), eseguita con un diffrattometro Rigaku D III-MAX horizontal-scan powder con radiazione $\text{Cu K}\alpha$ usando l'equazione di Scherrer, conferma che il diametro medio dei cristalliti metallici è di 3,6 nm.

L'ossidazione del glucosio con ossigeno è stata condotta in un reattore (40 ml) termostato ($T=303\text{ K}$), agitato magneticamente, insufflando ossigeno a pressione atmosferica. L'acido gluconico viene continuamente monitorato a valori fissi di pH (7 e 9,5) mediante titolazione con NaOH con un apparecchio automatico GPD 751 Titrino (Metrohm).

Parallelamente si sono condotte le prove con acqua ossigenata, in condizioni simili, con due modalità sperimentali. In un primo caso si è aggiunta istantaneamente una

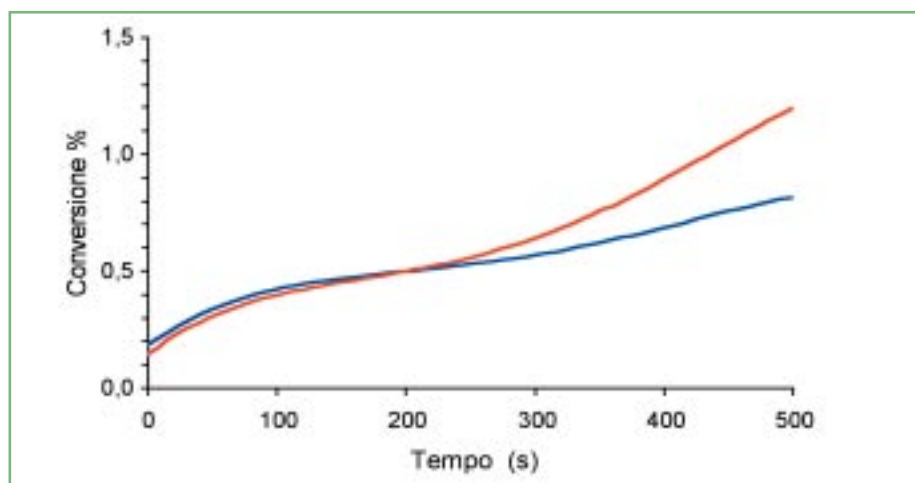


Fig. 3 - Glucosio:Au = 15.000, $\text{FO}_2 = 100\text{ ml/min}$.

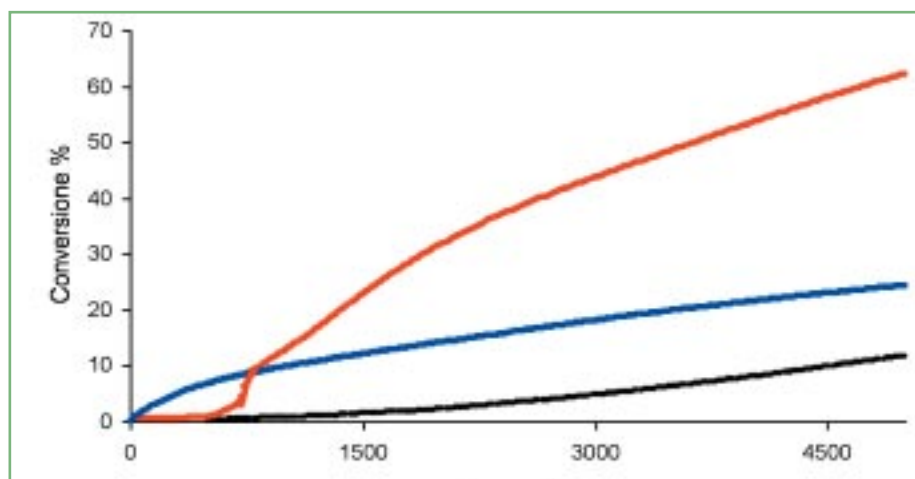


Fig. 4 - Glucosio:Au = 15.000, $\text{FO}_2 = 100\text{ ml/min}$.

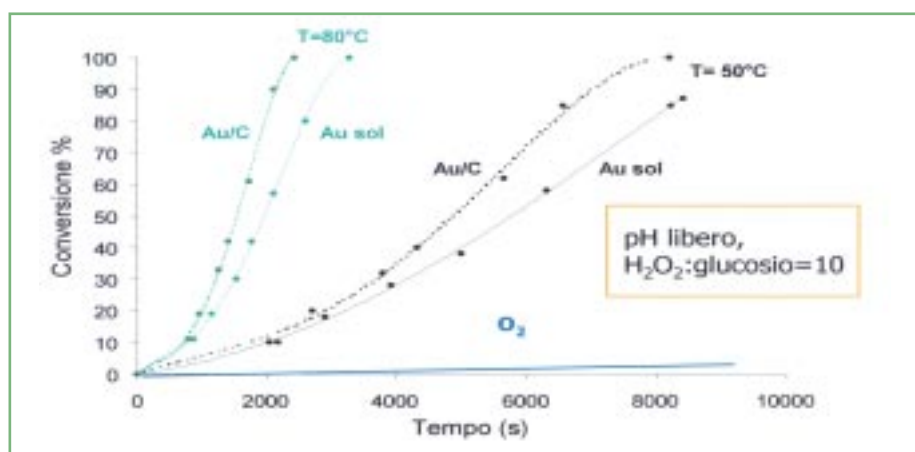


Fig. 5 - Glucosio:Au = 15.000, $\text{FO}_2 = 100\text{ ml/min}$.

Tab. 1 - Au sol, Glucosio: Au = 15.000, FO₂ = 100 ml/min., pH 9,5, T = 303 K, tempo = 200 s

H ₂ O ₂] (M)	Conversione %
2 10 ⁻²	1,5
4 10 ⁻²	2,4
6 10 ⁻²	4,2
8 10 ⁻²	5,6

Tab. 2

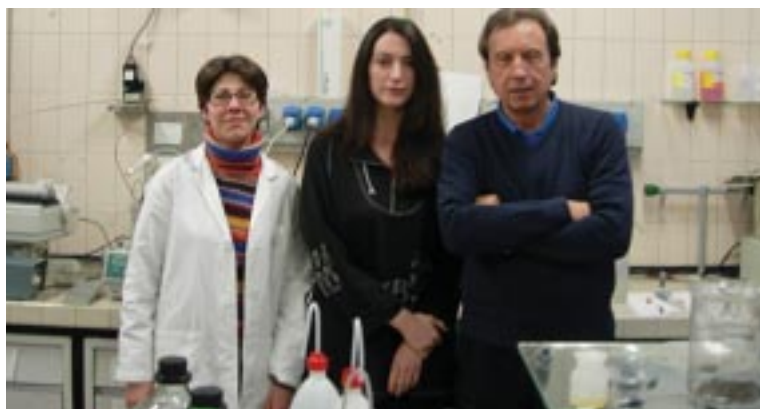
Prova	TOF (h ⁻¹)
Standard	44.017
1° riciclo	43.573
2° riciclo	35.476
3° riciclo	27.925
4° riciclo	18.720

soluzione al 30% di H₂O₂ in modo che il rapporto molare con il reagente glucosio fosse 1:1. I risultati di questo esperimento sono visualizzati nelle Figure 2 e 3.

In un secondo caso, si è erogato un flusso continuo di una soluzione al 10% di H₂O₂ mediante siringa automatica, seguendo nel tempo la conversione del glucosio (Fig. 4). Dalle Figure 2 e 3 è evidente il forte effetto del

L'andamento della curva dell'acqua ossigenata nella Figura 4 indica un periodo d'induzione (ca. 600 s), dopo il quale la reazione prosegue con una pendenza pressoché costante.

La spiegazione del fenomeno può ricercarsi nella concentrazione di acqua ossigenata accumulata nella cella di reazione. Infatti, esperimenti laterali hanno dimo-



pH utilizzando entrambi gli ossidanti: sia con O₂ che con H₂O₂ si può notare come, all'aumentare del valore di pH, aumenti significativamente la velocità di reazione.

strato che solo per concentrazioni di H₂O₂ comprese tra 10⁻² e 10⁻¹ M l'ossidazione di glucosio prende avvio con velocità pressoché proporzionali alla concentrazione di H₂O₂ nell'ambiente di reazione (Tab. 1).

In assenza di alcali, la sintesi dell'acido gluconico libero avviene a scapito della velocità di reazione.

Aumentando la temperatura a 323 e 353 K ed aggiungendo istantaneamente un eccesso di acqua ossigenata (H₂O₂:glucosio = 10), si osservano conversioni e velocità nettamente superiori rispetto all'ossigeno, sia con catalizzatori supportati su carbone che non

Bibliografia

- [1] R.H. Blom *et al.*, *Ind. Eng. Chem.*, 1952, **44**, 435.
- [2] Johnson, Matthey and Co., Ltd., *GB Pat.* 1208101, 1970.
- [3] Kawaken Fine Chemicals Co. Ltd., *J Pat.* 8007230, 1980.
- [4] Mitsui Toatsu Chemicals Inc., *J. Pat.* 7652121, 1976.
- [5] Kawaken Fine Chemicals Co. Ltd./Kao Corp., *US Pat.* 4,843,173, 1989.
- [6] T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Today*, 1994, **19**, 247.
- [7] M. Wenkin *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **110**, 517.
- [8] M. Besson *et al.*, *J. Catal.*, 1995, **152**, 116.
- [9] A. Abbadi, H. van Bekkum, *Appl. Catal. A: General*, 1995, **124**, 409.
- [10] C. Bronnimann *et al.*, *J. Catal.*, 1994, **150**, 199.
- [11] L. Prati, M. Rossi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1997, **110**, 509.
- [12] L. Prati, M. Rossi, *J. Catal.*, 1998, **176**, 552.
- [13] C. Bianchi *et al.*, *Topics in Catal.*, 2000, **13**, 231.
- [14] S. Biella *et al.*, *Catal.*, 2002, **206**, 242.
- [15] S. Biella *et al.*, *Catal. Today*, 2002, **72**, 43.
- [16] M. Comotti *et al.*, New perspectives in gold catalysed oxidation, XIV Congresso Nazionale di Catalisi GIC 2004, Lerici (SP), 6-10 giugno 2004.
- [17] P. Beltrame *et al.*, *J. Catal.*, 2004, **228**, 282.
- [18] M. Comotti *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 5812.
- [19] M. Comotti *et al.*, Aerobic Oxidation of Glucose with Gold Catalyst: Hydrogen Peroxide as Intermediate, *Adv. Synth. Catal.*, under submission.

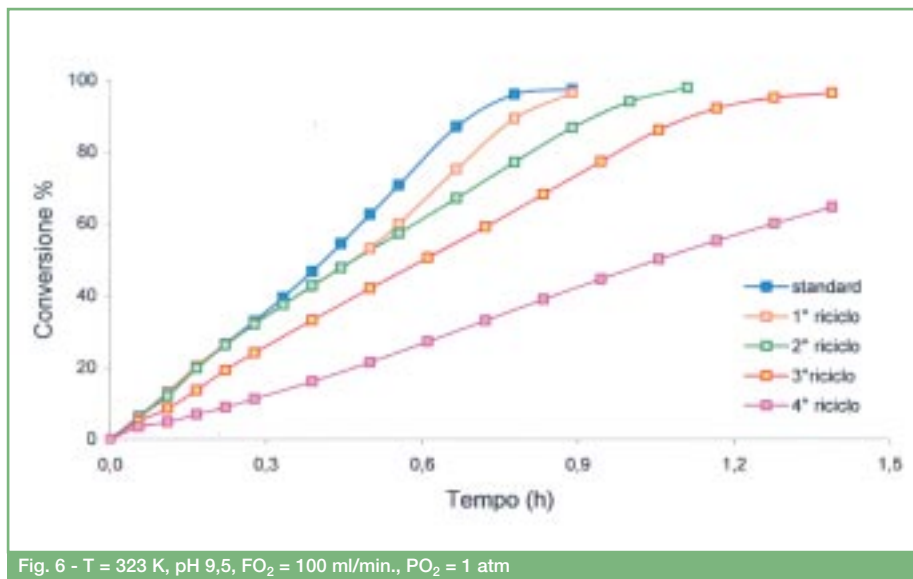


Fig. 6 - T = 323 K, pH 9,5, FO₂ = 100 ml/min., PO₂ = 1 atm

supportati (Fig. 5). Si può osservare inoltre come, utilizzando entrambe le tipologie di catalizzatore, nei primi secondi (ca. 100 s) le velocità di reazione siano simili. Col passare del tempo si registra una maggiore attività catalitica delle particelle supportate. Si conferma che la funzione del supporto non è quella di aumentare l'attività del catalizzatore, ma di conferire stabilità alle particelle di sol che col passare del tempo tenderebbero ad aggregarsi ed a coagulare. In quest'ultimo esperimento, tuttavia, si è registrata una parziale perdita di selettività, dovuta alla più elevata temperatura (T=353 K), con formazione di sottoprodotti non identificati. Perché un buon catalizzatore possa essere

utilizzato in applicazioni industriali, è fondamentale che permetta l'ottenimento di rese elevate anche dopo diverse operazioni di riciclo. Per verificare la qualità del catalizzatore supportato, sono state effettuate prove di riciclo al fine di valutare il suo tempo di vita medio. A questo proposito, al termine di ogni reazione, il catalizzatore è stato separato dalla fase liquida tramite centrifugazione e quindi recuperato e riutilizzato per la reazione successiva.

Si è imposto di esaminare il catalizzatore Au/C (1%) in condizioni particolarmente drastiche, ma più aderenti alla realtà industriale, usando il rapporto molare glucosio:Au = 40.000. I risultati delle prove di

riciclo sono riportati in Figura 6.

Le prove sono state eseguite utilizzando il sistema agitante a turbina. Al fine di quantificare l'attività catalitica, sono stati inoltre calcolati i TOF (turnover frequency) per un tempo pari a 0,89 h (Tab. 2).

Come si osserva dai valori di TOF riportati in tabella, l'attività catalitica subisce un dimezzamento al quarto riciclo, rimanendo praticamente inalterata fino al primo riciclo.

Alla luce di questi dati si può affermare che il sistema catalitico inorganico può essere utilizzato per diversi cicli produttivi, prevedendo un opportuno ripristino del catalizzatore.

Conclusioni

Questo studio ha dimostrato che l'acqua ossigenata consente velocità di ossidazione superiori all'ossigeno a tutte le temperature e valori di pH esplorati ma, dato il suo maggiore costo, il vantaggio economico sembra essere giustificato solo nel caso della sintesi dell'acido gluconico libero, ove l'ossigeno risulta quasi inattivo. Per applicazioni su larga scala, l'uso di catalizzatori supportati consente una maggiore durata nel tempo dell'attività catalitica ed il riciclo del catalizzatore, unitamente ad una più facile separazione dal prodotto di reazione.

Ringraziamenti: Questo lavoro è stato realizzato in parte nell'ambito del progetto EC "AURICAT, grant Research Training Network (HPRN-CT 2002-00174)".

Catalytic Activation of Oxygen and Hydrogen Peroxide by Gold in Glucose Oxidation

The selective oxidation of D-glucose to D-gluconic acid with environmentally friendly and cheap oxidants, as molecular oxygen and aqueous H₂O₂ in the presence of gold catalysts, is discussed.

By using molecular oxygen, the reaction leads to the formation of gluconate and hydrogen peroxide as a co-product. The comparison between dioxygen and hydrogen peroxide as oxidants, at different pH and temperature, using either supported or unsupported gold particles, highlights that H₂O₂ allows higher oxidation rates. Owing to economic reasons, the use of hydrogen peroxide seems to be limited to the synthesis of free gluconic acid, where oxygen results almost inactive. Moreover, supported gold shows a better performance considering durability, recycling and separation properties.

ABSTRACT 