



Università  
Ca' Foscari  
Venezia

Corso di Laurea  
in Chimica e Tecnologie Sostenibili

*ordinamento D.M. 270/04*

Tesi di Laurea Magistrale

**Catalizzatori a base di Pd (II) per  
l'ossidazione di alcoli primari e dioli**

**Relatore**

Dr. Andrea Vavasori

**Correlatore**

Dr. Lucio Ronchin

**Laureanda**  
Marta Finotto  
849087

**Anno Accademico**  
2017 / 2018



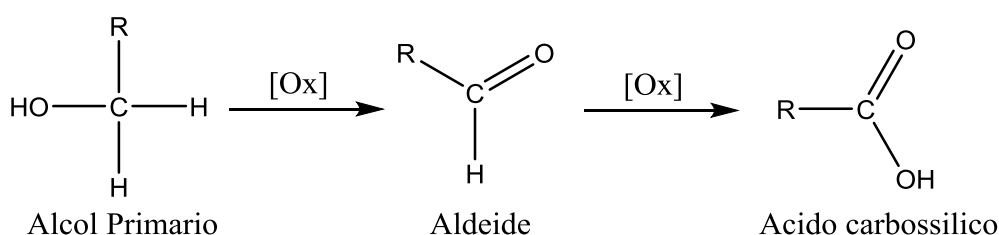
## CAPITOLO 1

### INTRODUZIONE

## 1.1. Reazioni di ossidazione

Le reazioni di ossidazione svolgono un ruolo molto importante nella chimica industriale. Tra i principali prodotti di ossidazione si ricorda l'importanza del gas di sintesi CO/H<sub>2</sub> (ossidazione del metano), acido cianidrico HCN (ossidazione NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>), formaldeide HCOOH (ossidazione metanolo) e moltissimi altri [1].

Vengono definite ossidazioni tutte quelle reazioni nelle quali si verifica una perdita di elettroni da parte di una specie chimica. Tali elettroni vengono ceduti a un'altra specie chimica che si riduce.



**Figura 1 - Esempio di ossidazione**

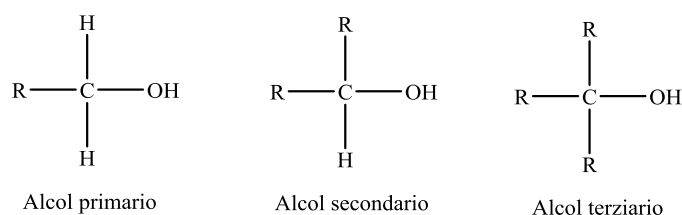
La reazione di ossidazione necessita della presenza di una specie ossidante. Tra le varie tipologie di ossidanti si possono citare:

- Reagenti che contengono un legame O-O; quali ossigeno (O<sub>2</sub>), ozono (O<sub>3</sub>), perossido di idrogeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), idroperossidi (R-OOH) e per ossiacidi (R-CO-OOH). Questi reagenti contengono un legame O-O debole che si rompe durante l'ossidazione.
- Reagenti che contengono un legame M-O, (M = metallo), quali ossido di cromo (CrO<sub>3</sub>), dicromato di sodio o di potassio (Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), clorocromato di piridinio (PCC) e permanganato di potassio (KMnO<sub>4</sub>) [2].

### 1.1.1. Ossidazione di alcoli primari e dioli

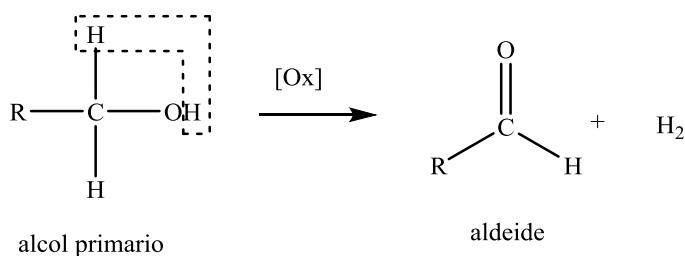
L'ossidazione degli alcoli ai corrispondenti composti carbonilici è una reazione chiave nella chimica organica di sintesi. Nelle prime ossidazioni industriali si utilizzava una quantità stechiometriche di ossidanti a base di cromo (VI) e manganese (VII). Questi processi richiedevano solventi costosi, tossici e producevano metalli pesanti come scarto generando un notevole impatto ambientale. Oggi si preferisce utilizzare ossidanti quali aria, ossigeno o perossido di idrogeno [3].

In base al numero di gruppi alchilici legati all'atomo di carbonio principale (-C-OH), gli alcoli si distinguono in primari, secondari e terziari.



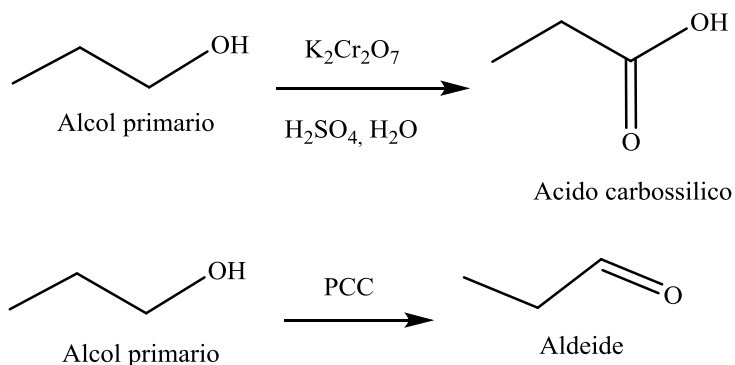
**Figura 2 - Classificazione alcoli**

Ossidare un alcol vuol dire ossidare il carbonio su cui è posizionato il gruppo ossidrilico, quest'ultimo perderà un idrogeno e, successivamente, formerà un doppio legame carbonio-ossigeno. Gli alcoli primari, possedendo due idrogeni sul carbonio in  $\alpha$ , possono ossidarsi due volte, formando inizialmente l'aldeide e successivamente l'acido carbossilico.



**Schema 1 - Schema ossidazione**

L'ulteriore ossidazione di un'aldeide porta alla formazione di un acido carbossilico. Una reazione selettiva può essere ottenuta utilizzando ossidanti forti, come  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , per favorire acidi carbossilici oppure ossidanti blandi, come piridinio clorocromato (PCC), per fermarsi alla formazione dell'aldeide.



**Figura 3 - Formazione acido / aldeide**

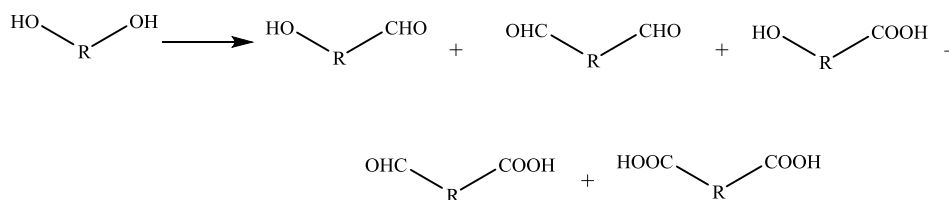
L'ossidazione di un alcol secondario conduce selettivamente alla formazione di un chetone tramite la perdita di H<sub>2</sub>. Gli alcoli terziari non possono essere ossidati direttamente. Infatti, l'ossidazione di un alcol primario o secondario comporta la rimozione di un idrogeno dal gruppo –OH e di un idrogeno dal carbonio a cui è legata la funzione alcolica. Gli alcoli terziari non presentano atomi di idrogeno legati alla funzione alcolica e quindi non danno luogo a reazione.

I dioli (industrialmente noti come glicoli) sono composti organici in cui due atomi di carbonio sono legati ad un gruppo –OH.

I dioli si distinguono in:

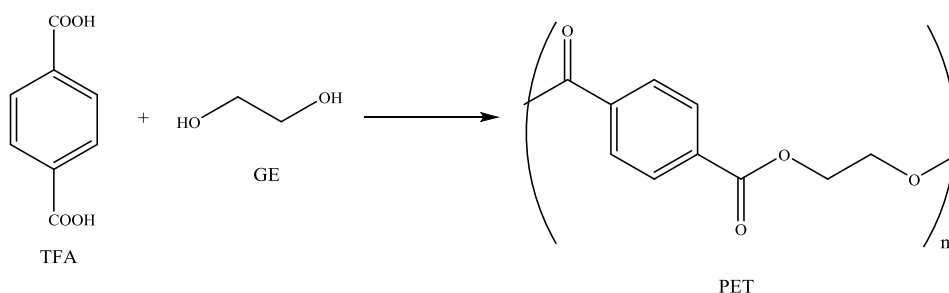
- *Geminali* in cui due gruppi ossidrilici sono legati allo stesso atomo di carbonio. Sono instabili e perdono spontaneamente una molecola di acqua generando aldeidi o chetoni.
- *Vicinali* in cui due gruppi ossidrilici sono legati a due atomi di carbonio a loro volta direttamente legati tra di loro.

I gruppi alcolici dei dioli possono essere ossidati esattamente come gli alcoli primari e secondari, la difficoltà sta nel trovare un processo altamente selettivo. Infatti, ossidando un diolo, il numero di prodotti che si possono ottenere ammonta a 5.



**Figura 4 - Prodotti ossidazione diolo**

I dioli svolgono una funzione molto importante nella chimica industriale. Possono essere usati tal quali, come il glicole etilenico, oppure possono essere ossidati selettivamente a di-aldeide o di-acido. Questi ultimi svolgono ruoli importanti, soprattutto nella produzione di polimeri, quali il PET [4].



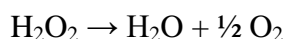
**Figura 5 - Produzione PET**

Sono tutt'ora in fase di ricerca processi industriali che utilizzino ossidazioni a basso impatto ambientale. Nel fare ciò si prediligono ossidanti poco aggressivi e poco inquinanti, come perossido di idrogeno in presenza di catalizzatori (omogenei o eterogenei). Le ossidazioni degli alcoli vengono condotte prevalentemente con ossidanti inorganici (M-O). Questi ossidanti sono costosi, rilasciano metalli pesanti come materiali di scarto e necessitano di solventi di reazione tossici o dannosi per l'ambiente.

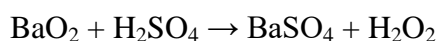
### 1.1.2. Ossidazione con $H_2O_2$

Nell'ottica di far procedere le reazioni tramite metodologie green, ovvero metodologie "più pulite", è chiaro che diventa sempre più necessario far affidamento ad ossidazioni catalitiche che impiegano ossigeno molecolare e/o perossido di idrogeno come ossidante [5].

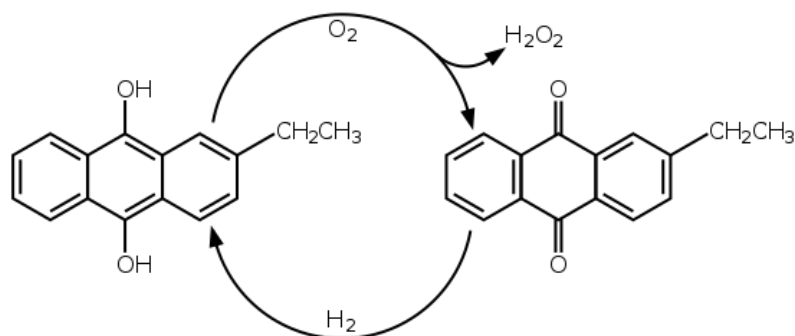
Il perossido di idrogeno si decompone esotermicamente formando  $H_2O$  e  $O_2$  ( $\Delta H$  di -98,2 KJ/mol e  $\Delta S$  di +70,5 J/(mol\*K)). La sua decomposizione è influenzata dalla temperatura, dalla concentrazione e dalla presenza di un sistema catalitico [6].



Originariamente l'acqua ossigenata veniva preparata in laboratorio facendo reagire perossido di bario e acido solforico in accordo con la reazione [7]:



Industrialmente, invece, veniva prodotta con diversi processi, tra cui l'elettrolisi dell'acido solforico o del bisolfato di ammonio ( $NH_4HSO_4$ ), seguita dall'idrolisi dello ione perossidissolfato ( $S_2O_8^{2-}$ ). Altri processi più recenti passano, per esempio, per l'auto-ossidazione dell'antrachinone. Nella fase di autossidazione, nella quale si rigenera l'antrachinone di partenza, si produce  $H_2O_2$  come sottoprodotto. Il perossido di idrogeno viene estratto e il derivato dell'antrachinone ridotto ad antracene tramite idrogeno gassoso in presenza di un catalizzatore metallico [8][9].



**Figura 6 - Autossidazione antrachinone**

La sintesi diretta tra  $H_2$  e  $O_2$ , miscela potenzialmente esplosiva, è difficile da ottenere perché è termodinamicamente favorita la formazione di  $H_2O$ . La reazione è ancora in fase di sviluppo e il processo non è ancora in grado di essere trasferito su scala industriale [10].

Recentemente, però, è stato sviluppato un nuovo metodo più sostenibile per la produzione di acqua ossigenata che utilizza un catalizzatore elettrochimico. Si tratta di un catalizzatore basato su una componente carboniosa nanostrutturata altamente selettivo e privo di componenti metalliche. Impiega invece come reagenti l'ossigeno e l'acqua e richiede piccole quantità di energia per innescare la reazione rendendo il processo più ecologico, economico sostenibile ed economico [11].

Il perossido di idrogeno si trova comunemente in soluzione acquosa. La concentrazione è espressa in termini di ossigeno generato. Comunemente utilizzate nei laboratori sono le soluzioni al 30%; concentrazioni più elevate corrispondono ad una maggiore instabilità dovuta al maggior rilascio di  $O_2$  che può causare esplosioni. Può ossidare composti organici generando come sottoprodotto acqua [12].

## 1.2. Catalisi

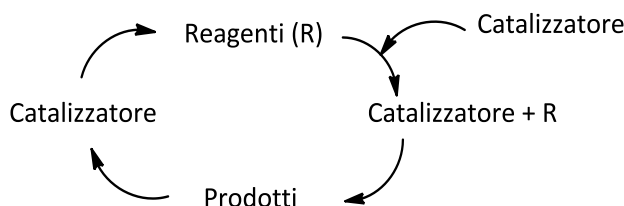
La maggior parte delle reazioni industriali richiedono l'utilizzo di un catalizzatore. L'applicazione varia in moltissimi campi come:

- Produzione *fine chemicals*
- farmaci
- profumi
- polimeri, plastiche, vestiti



Nel 1895 Ostwald col termine “catalizzatore” descrisse il fenomeno associato all’accelerazione della velocità dei processi chimici [13].

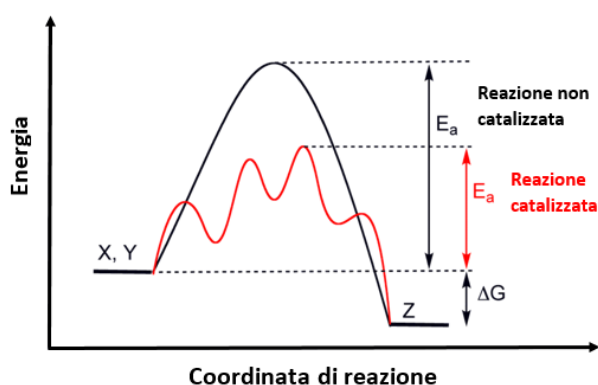
Un **catalizzatore** è una specie chimica che permette di aumentare la velocità di reazione diminuendo l’energia di attivazione creando cammini di reazione alternativi. Esso svolge un’azione cinetica, mai termodinamica. Infatti non partecipa alla reazione rimanendo inalterato al termine della stessa. Il catalizzatore lavora in modo ciclico:



**Figura 7 - Ciclo catalizzatore**

L’uso di catalizzatori permette di far avvenire molto più velocemente processi che avverrebbero molto lentamente (ad esempio anni). Nel corso della reazione, però, il catalizzatore può disattivarsi a causa delle elevate temperature, presenza di veleni ecc.

L’aumento di velocità viene reso possibile grazie alla variazione del meccanismo di reazione, che comporta un diverso livello dell’energia di attivazione.



**Figura 8 - Abbassamento energia attivazione**

Per svolgere la sua attività sono necessarie quantità irrisorie rispetto ai reagenti utilizzati, ma, nonostante ciò, il catalizzatore ha un costo nettamente superiore. E’ necessario cercare di preservarlo e, se possibile, rigenerarlo.

La catalisi si distingue principalmente in omogenea ed eterogenea a seconda che il sistema reagente e il catalizzatore si trovino o meno nella stessa fase [14].

Nella *catalisi eterogenea* i reagenti, i prodotti e il catalizzatore sono presenti in stati di aggregazione diversi. Le reazioni avvengono all'interfaccia, di conseguenza la velocità di reazione sarà funzione anche della superficie del catalizzatore [15]. Nella *catalisi omogenea*, invece, reagenti, prodotti e catalizzatore sono presenti in un'unica fase e quindi nello stesso stato di aggregazione.

Il catalizzatore è uniformemente distribuito nel sistema e ciò può creare problemi nel separare il catalizzatore dai prodotti finali [16][17]. Questa catalisi usa prevalentemente complessi organometallici formati da un metallo centrale con leganti organici o inorganici.

I complessi organometallici sono formati da un metallo centrale contornato da leganti che possono essere organici o inorganici: ed è proprio la grande varietà di metalli e leganti che determinano le proprietà del catalizzatore e la versatilità d'impiego di questa classe di composti. Infatti, ad esempio, sostituendo i leganti di un metallo, si va a modificare profondamente il suo comportamento catalitico nell'ambiente di reazione, sia in termini di velocità che in termini di selettività verso determinati prodotti.

Il legante va scelto accuratamente perché può influenzare:

- La solubilità della specie catalitica;
- Le proprietà steriche ed elettroniche del catalizzatore;
- La reattività del complesso nel ciclo catalitico;
- Il tempo di vita e la selettività del catalizzatore;
- L'enantioselettività del complesso se si usano leganti chirali.

Con normative ambientali sempre più rigide e costi in aumento, oggi la chimica si concentra su nuove reazioni chimiche, più economiche e più ecologiche. Nelle reazioni di ossidazione riguardanti gli alcoli, per esempio, si preferisce usare  $\text{H}_2\text{O}_2$  piuttosto che ossidanti fortemente inquinanti come bicromato e permanganato.

Negli ultimi anni sono apparsi diversi articoli che descrivono l'uso di cobalto, rame, rutenio e palladio come catalizzatori in cui l'ossidante utilizzato è  $\text{O}_2$  o  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Tuttavia, molti dei sistemi catalitici sopra menzionati presentano alcuni inconvenienti:

- una bassa tolleranza verso l'acqua, sottoprodotto di reazione
- combinazione di un solvente infiammabile con  $\text{O}_2$ ,
- decomposizione del catalizzatore.

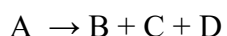
Si cerca quindi, di ottimizzare il sistema in uso per evitare i problemi sopra citati [18].

La scelta del catalizzatore si basa su SELETTIVITA' > STABILITA' > ATTIVITA':

- 1) Attività, cioè l'azione del catalizzatore sulla velocità di reazione. I parametri spesso utilizzati per determinare l'effettiva efficacia di un catalizzatore omogeneo sono il TON e il TOF.

Il TON o "Turn Over Number", rappresenta le moli di substrato convertito sulle moli di catalizzatore presente. Fornisce un'idea del numero di volte in cui ogni centro metallico ripete il ciclo catalitico. Il TOF o "Turn Over Frequency", invece, indica le moli di substrato convertito nell'unità di tempo sulle moli di catalizzatore presente. Da un'idea della velocità con cui la catalisi ha luogo.

- 2) Selettività, definisce il rapporto tra la quantità di reagente convertito (A) nel prodotto desiderato (B) rispetto alla quantità di sottoprodotti ottenuti in una determinata reazione chimica. Maggiore è B e più selettivo sarà il catalizzatore.



$$\text{Selettività} = \frac{B}{B+C+D}$$

- 3) Stabilità di tipo chimica, termica e meccanica determina il tempo di vita del catalizzatore. Viene determinata confrontando l'attività iniziale del catalizzatore con quella dopo un determinato tempo X. Il catalizzatore, infatti, può disattivarsi nel corso nella reazione.

Mantenere alta la selettività significa:

1. Ridurre il quantitativo di sottoprodotti;
2. ridurre gli impianti di trattamento di uno stabilimento produttivo;
3. assicurare l'utilizzo più efficiente delle materie prime.

### 1.2.1. Il palladio e le reazioni di ossidazione

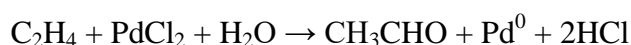
Il palladio è metallo nobile, raro che presenta numerosi stati di ossidazione (+1 a +6), ma quelli stabili sono 0, II e IV .

- Lo stato di ossidazione 0 genera complessi tetraedrici solo se i leganti non sono troppo ingombranti.
- Lo stato di ossidazione II è il più comune; si ha quasi sempre geometria planare quadrata.
- Lo stato di ossidazione IV corrisponde a geometrie ottaedriche.

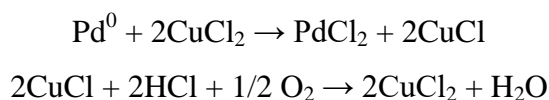
I complessi di palladio sono considerati buoni catalizzatori, soprattutto per reazioni di ossidazione [19][20].

Una delle più importanti ossidazioni a livello industriale dalla seconda guerra mondiale è il processo Wacker [21]. La reazione consiste nell'ossidazione dell'etilene per produrre acetaldeide tramite l'utilizzo di un catalizzatore omogeneo a base di palladio.

La reazione consiste nell'ossidazione dell'etilene da parte di un sale di Pd(II):



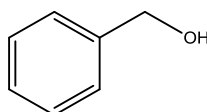
Seguita poi dalla fase di rigenerazione della specie Pd<sup>0</sup> a carico del cloruro rameico CuCl<sub>2</sub>:



Queste reazioni denotano una notevole versatilità sintetica che va dall'ossidazione di un semplice legame C-C, all'amminazione ossidativa, all'ossidazione di olefine e alcoli. Questi processi hanno in comune il fatto che il catalizzatore a base di palladio si riduce da Pd<sup>2+</sup> a Pd<sup>0</sup>. La necessità di mantenere un ciclo catalitico attivo con buoni livelli di TON, richiede l'impiego di un'ulteriore specie ossidante che riporti il Pd<sup>0</sup> al suo stato di ossidazione iniziale.

L'efficacia della reazione catalitica è influenzata principalmente dalla capacità di riossidare il Pd<sup>0</sup>. È necessario sviluppare un sistema catalitico che velocizzi l'ossidazione della specie Pd<sup>0</sup> cataliticamente inattiva [22]. Come precedentemente accennato, i leganti devono essere scelti in maniera opportuna perché influiscono sulla vita del catalizzatore e sui suoi cicli catalitici [23]. L'importanza economica delle ossidazioni alcoliche nell'industria della chimica fine è tale da stimolare la continua ricerca di nuovi catalizzatori più efficaci e di sviluppare tecnologie di ossidazione sostenibili [24].

### 1.3. Alcol benzilico



**Figura 9 - Alcol benzilico**

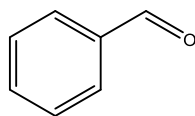
L'alcol benzilico è un alcol aromatico presente all'interno di cosmetici o detergenti [25], ma anche negli oli essenziali, nelle colle, lubrificanti e vernici [26]. Molto dell'alcol benzilico prodotto viene utilizzato nell'industria tessile come additivo nei coloranti. Viene usato come conservante ecologico, possiede proprietà antimicrobiche e anestetiche [27]. Grazie a queste proprietà di trova in molteplici prodotti farmaceutici.

Se assorbito dal corpo umano viene ossidato ad acido benzoico. Quest'ultimo viene coniugato con la glicina nel fegato, per poi essere eliminato dall'organismo sotto forma di acido ippurico [28]. L'organizzazione mondiale per la salute stabilisce un apporto massimo giornaliero di 5 mg/kg; gli unici effetti collaterali dovuti al sovradosaggio, osservatosi su alcuni topi, hanno evidenziato una diminuzione di appetito e crescita.

L'alcol benzilico si produce per:

- idrolisi del clorometilbenzene
- riduzione catalitica della benzaldeide o tramite la reazione di Cannizzaro [29]
- ossidazione del toluene [30]

### 1.3.1. Benzaldeide



**Figura 10 - Benzaldeide**

La benzaldeide  $C_6H_5CHO$  è la più semplice delle aldeidi aromatiche [31]. Si trova comunemente in natura, all'interno di semi o noccioli di alcuni frutti come albicocche, pesche, mele, ciliegie [32].

Viene utilizzata come aroma nel settore alimentare, nella preparazione di coloranti a base di anilina, profumi ed in farmaceutica [33]. È un'importante intermedio nella sintesi di un gran numero di composti organici, perché favorisce l'entrata di gruppi nitro, zolfo e cloro in posizione meta. È utilizzata anche nella produzioni di coloranti, come il verde malachite e altri trifenilmetani derivati [34][35].

La benzaldeide fu isolata per la prima volta nel 1803 dall'idrolisi dell'amigdalina presente nei semi di mandorle amare, insieme ad acido cianidrico e zucchero.

Si può produrre anche attraverso l'idrolisi del diclorometilbenzene [36], sottoprodotto dall'industria di coloranti. Questo processo produttivo comportava l'uso di derivati clorurati, dannosi per l'ambiente e la salute, oppure attraverso l'ossidazione parziale del toluene [37]. In un primo momento vennero usati ossidanti in quantità stechiometrica, come anidride cromica e acido

solforico [38]. In seguito, vista la pericolosità del cromo, sia ambientale [39] che per la salute umana [40], si preferì far avvenire l'ossidazione con aria.

Si cercò quindi, di ottimizzare il processo, tenendo presente i principi della chimica verde [41]. In particolar modo si cerca di avere la miglior efficienza atomica ed energetica, riduzione dei sottoprodotti e scarti utilizzando dove possibile la catalisi e materie prime rinnovabili. I processi impiegati finora sono totalmente inadeguati se confrontati con la *green chemistry*. Trovare una via di sintesi di tipo catalitico, implica l'utilizzo di un catalizzatore adatto per l'ossidazione selettiva dell'alcol benzilico che dia una buona resa di benzaldeide, il tutto il più sostenibile possibile [42].

#### 1.4. 1,3 - benzen di metanolo

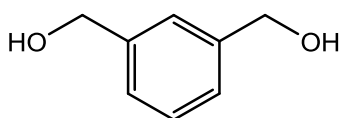


Figura 11 - 1,3-benzendimetanolo

I metalli di transizione sono diventati strumenti importanti nella chimica perché possono far avvenire diverse reazioni in modo estremamente selettivo.

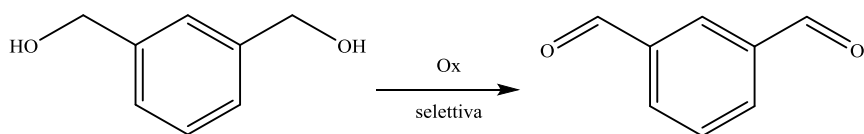
Riescono ad attivare substrati organici e promuovere la reazione in modo catalitico. Negli anni '30 fu riconosciuto l'uso di complessi organometallici per reazioni come l'idrogenazione eterogenea o l'idroformilazione catalitica.

Solo a metà degli anni '50, l'interesse chimico si concentrò prevalentemente sulla chimica del palladio, grazie alla scoperta del processo Wacker per la produzione di acetaldeide. Da quel momento le reazioni di ossidazione sono state ampiamente studiate e il palladio è il metallo che viene principalmente utilizzato.

Il palladio viene tutt'oggi impiegato, con l'unica differenza che si cerca un approccio sempre più sostenibile. In quest'ottica giocano un ruolo fondamentale la scelta dell'ossidante, del solvente e le condizioni di contorno. La maggior parte delle ossidazioni si basano sull'uso di un sistema redox selettivo. L'ossidante, come  $O_2$  e  $H_2O_2$  deve necessariamente riossidare la forma ridotta metallica del catalizzatore in uso al suo stato ossidato.

Nell'ottica di un processo sostenibile si cercherà di usare ossidanti economici e rispettosi dell'ambiente. Talvolta, però, per aumentare le prestazioni del catalizzatore e, quindi, consentirgli di "fare più cicli catalitici" si può ricorrere ad un sistema di coppie-redox. Tali sistemi possono facilitare e velocizzare la riossidazione. Si ricorda, ad esempio, il processo Wacker per la produzione di acetaldeide, nel quale viene utilizzato il cloruro di rame [43].

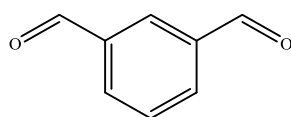
Ultimamente la ricerca si sta incentrando nell'ossidazione selettiva di dioli 1-2, 1-3, 1-4 [44].



**Figura 12 - Ossidazione selettiva 1,3-benzendimetanolo**

Queste ossidazioni selettive svolgono un ruolo importante nella chimica moderna perché aprono la strada a nuovi processi per la produzione di farmaci o polimeri [45]. La produzione delle aldeidi, inoltre, è di particolare interesse per la produzione di aromi, fragranze e prodotti farmaceutici [46]. Le ossidazioni dei dioli, in particolar modo dell'1,3-benzendimetanolo, appartengono ad una chimica piuttosto recente. Non è ancora stato trovato un sistema completamente selettivo verso la formazione dell'isofthalaldeide voluta [47].

#### 1.4.1. Isoftalaldeide



**Figura 13 - Isoftalaldeide**

Di notevole interesse nella chimica bioinorganica e farmaceutica sono le basi di Schiff, cioè immine con gruppo funzionale  $-C=N-$ . L'attività biologica dei complessi derivati dagli idrazoni è stata ampiamente studiata e si è scoperto che ha numerose attività biologiche: antibatteriche, antitumorali, antimalariche e antitubercolari e altri effetti farmacologici.

L'Isoftalaldeide viene ampiamente utilizzata per ottenere basi di Schiff con potere antimicrobico [48]. Infatti, la consapevolezza sulla salute degli effetti patogeni, dei cattivi odori e delle formazioni di macchie causate da microrganismi, causa una crescente necessità di materiali antibatterici da utilizzare nell'ambito medico, assistenza sanitaria, applicazione igienica, sistemi di depurazione delle acque, ospedali, attrezzature per la chirurgia dentale, prodotti tessili, imballaggi per alimenti e conservazione degli alimenti [49]. Le basi di Schiff realizzate con l'Isoftalaldeide sono utilizzate, per esempio, negli ospedali come disinfettante e antimicrobico.

L'Isoftalaldeide viene utilizzata anche per produrre resine polispiroacetali. I polimeri *ladder* sono stati analizzati da molti ricercatori perché la loro rigidità si traduce in una mancanza di libertà di rotazione che conferisce una buona stabilità termica e chimica. Nei polimeri *spiro*, sottoclasse dei

polimeri *ladder*, due anelli adiacenti condividono un atomo e ciò comporta una maggiore resistenza alla degradazione rispetto ai polimeri convenzionali.

Di recente sono state sviluppate termoplastiche usando, per esempio, dialdeidi tra cui l'Isoftalaldeide. Questi polimeri hanno una solubilità limitata in solventi comuni, elevati punti di fusione, eccellenti proprietà meccaniche, tra cui alta resistenza e durezza, nonché resistenza al calore e all'acqua [50].

Oggi la ricerca è incentrata prevalentemente nella produzione dell'Isoftalaldeide con alta resa e massima selettività. Non è ancora stato trovato un sistema catalitico selettivo con alta resa.

### 1.5. Processi di ossidazione più sostenibili

La chimica verde ha come primo obiettivo la comprensione e l'applicazione delle conoscenze fondamentali per la progettazione e l'implementazione di tecnologie chimiche, che riducono o eliminano l'uso e la formazione di sostanze pericolose.

Si vogliono sintetizzare prodotti chimici senza alcun rischio per la salute e per l'ambiente e senza la formazione di scarti di difficile smaltimento, utilizzando una nuova filosofia basata su 12 principi fondamentali [51]:

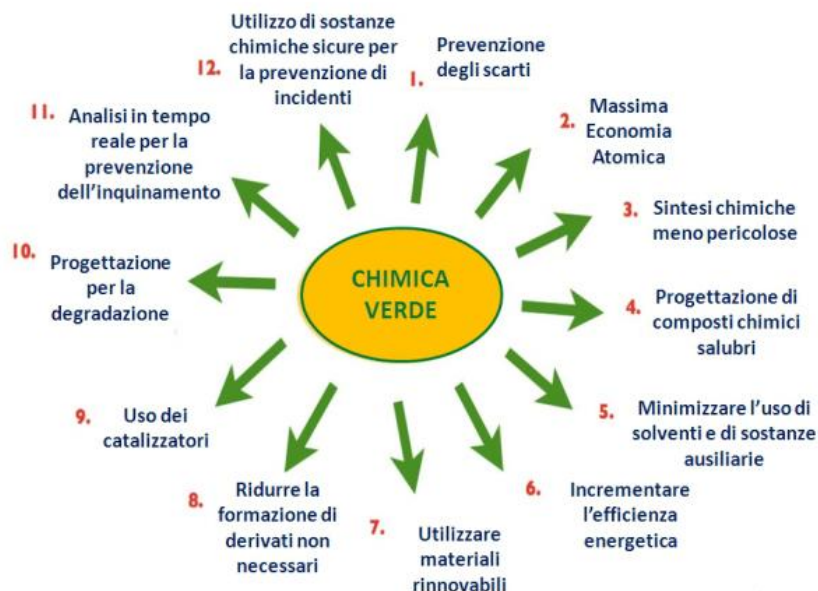


Figura 14 - 12 principi della chimica verde

La sostenibilità nella scienza e nella tecnologia nasce quando si inizia a riflettere su come risolvere un problema, oppure su come tradurre la scienza in tecnologia. La chimica, intesa come scienza della materia e delle sue trasformazioni, gioca un ruolo centrale in questo passaggio e funge da



ponte tra la fisica, la scienza dei materiali e le scienze umane. Solo i processi chimici che avranno raggiunto il massimo in termini di efficienza, permetteranno di ottenere una realtà produttiva maggiormente sostenibile.

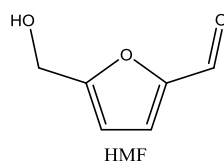
L'uso di processi catalitici nell'industria chimica è sempre più diffuso e rappresenta sicuramente un primo passo verso l'ottenimento di processi più sostenibili.

Nel settore delle ossidazioni di alcoli è stato dato ampio spazio per la ricerca di nuovi catalizzatori attivi in ambiente acquoso [52] o in sistemi bifasici [53]. Ci si aspetta quindi che l'interesse per l'ossidazione selettiva, catalitica e eco-friendly di alcoli, continui senza sosta nel futuro.

### **1.6. Importanza delle risorse rinnovabili: l'HMF**

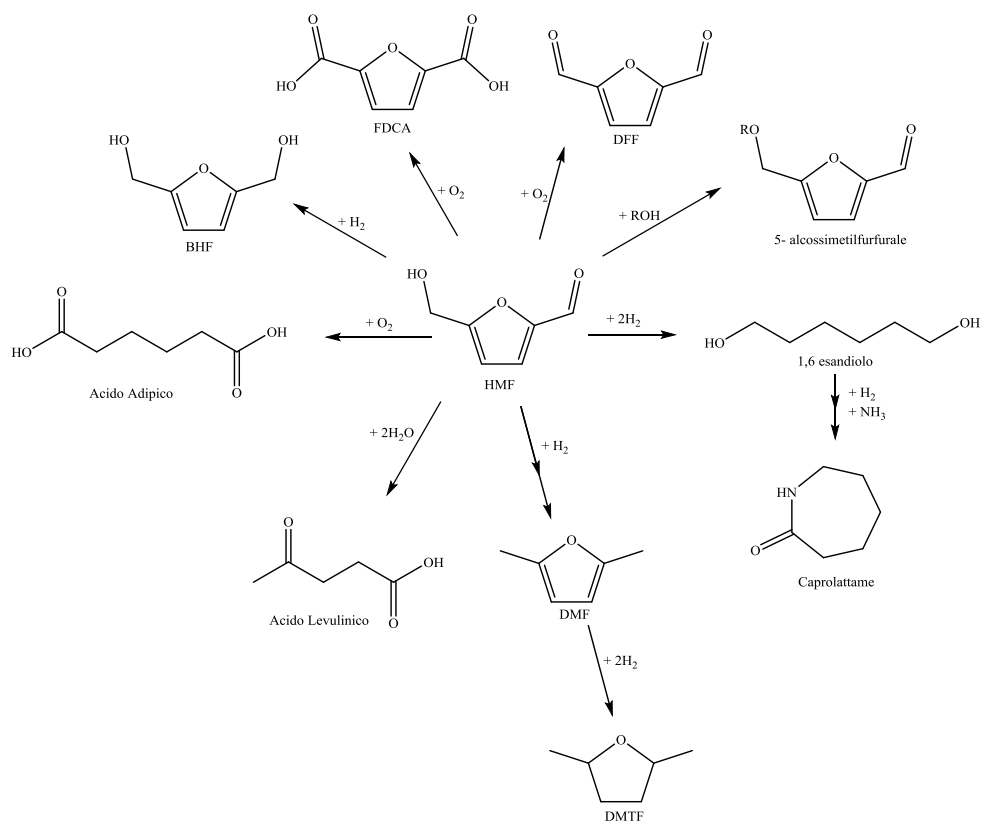
Negli ultimi decenni i ricercatori stanno incentrando le loro ricerche verso metodologie di sintesi che non dipendano più da fonti non rinnovabili. Uno dei principali problemi causato da tali fonti è l'emissione di grandi quantità di CO<sub>2</sub>. Per questo motivo la ricerca è motivata nello sviluppo di nuove risorse rinnovabili che possano sostituire il petrolio e i suoi derivati.

L'idrossimetilfurfurale (HMF) è considerato una molecola piattaforma e sta ricevendo moltissima attenzione, soprattutto nell'industria petrolifera e chimica. Si sintetizza a partire da zuccheri o polisaccaridi con sei atomi di carbonio. L'HMF può essere poi convertito nella rispettiva dialdeide (2,5-furandicarbossialdeide) e nel diacido (acido 2,5 furandicarbossilico) e in altri prodotti estremamente interessanti per l'industria chimica.



**Figura 15 – HMF**

L'HMF è reattivo in molte reazioni chimiche e ciò consente di sintetizzare diverse sostanze tramite metodologie alternative.



**Figura 16 - Principali derivati dell'HMF**

Per esempio, reazioni di idrogenazione portano al 2,5-dimetilfurano (BMTF), comunemente usato come carburante per i trasporti (bioderivato) oppure al 2,5-diidrossimetil-furano (BHF), usato nella produzione di schiuma poliuretanic.

L'HMF può anche essere ossidato producendo acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), utilizzato come alternativa all'acido tereftalico nella produzione del PET oppure acido adipico, utilizzato nella preparazione del nylon. Infine, non meno importante, la 2,5-furandicarbossialdeide (DFF) che può essere utilizzata nella sintesi di basi diammiche o nelle basi di Schiff.

Le plastiche derivanti dall'HMF hanno la peculiarità di migliorare la biodegradabilità del prodotto, consentendo una minor emissione di CO<sub>2</sub>. Le reazioni conseguenti all'HMF devono essere svolte in un ambiente controllato, altrimenti si arriva alla formazione di acido levulinico e acido formico.

L'utilizzo a livello industriale di HMF è in costante aumento. Nel 2015, infatti, la *Business Analytic Center* ha stimato un utilizzo pari a circa 100 tonnellate. Si spera che l'HMF diventi una fonte energetica e una *building block* in un prossimo futuro.

L' HMF viene prodotto da numerosi carboidrati, quali fruttosio, glucosio, cellulosa, amido, saccarosio, inulina ecc. Viene prevalentemente utilizzato il fruttosio a causa della facilità di conversione e all'alta selettività, tramite una semplice reazione di disidratazione.

La sintesi più sostenibile parte dal glucosio, lo si trova in oligosaccaridi come il maltosio o il saccarosio, oppure in polisaccaridi come la cellulosa [54].

La sintesi di HMF dal glucosio avviene in sue fasi:

- In un primo step, si ha l'isomerizzazione del glucosio a fruttosio tramite una reazione catalizzata da un acido Lewis:
- Il fruttosio viene convertito al prodotto finale con un acido di Brønsted.

Partendo dal glucosio, però, la resa in HMF è bassa perché possono formarsi sottoprodotti indesiderati, come le umine. Per questo motivo si preferisce partire direttamente dal fruttosio.

A causa della scarsa stabilità dell'HMF, questo è ulteriormente idrolizzato in acido formico (FA) e acido levulinico oppure nel diolo stabile BHF.

Tutt'oggi la ricerca sta cercando di ottimizzare le condizioni di reazione per migliorare l'efficienza dell'intero processo [55]. Si preferisce, però, lavorare in solventi facilmente separabili, come 1,4-diossano, tetraidrofurano (THF), o dimetilcarbonato. Il solvente non deve creare problemi al catalizzatore acido. Vista la grandissima versatilità dell'HMF si sta attualmente cercando una sintesi che permetta di ottenerlo con la maggior resa possibile. Inoltre, sono in fase di ricerca dei processi completamente green a basso costo [56]. La produzione su larga scala di 5-HMF non è ancora attuabile a causa del suo costo.

#### *1.6.1. Da BHF a dialdeide. Possibile rivale del PET?*

L'industria del legno e il settore agricolo rilasciano una grande quantità di sottoprodotti e rifiuti, che se trattati in modo appropriato, possono essere convertiti in una vasta gamma di sostanze chimiche o biocarburanti. Queste materie prime, note come "biomassa", possono essere utilizzate per molteplici scopi [59].

I prodotti chimici intermedi più versatili derivanti dall'HMF sono: l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), il 2,5-diidrossimetil-furano (BHF) e la 2,5-furandicarbossaldeide (DFF) [57].

Ad esempio, la 2,5-furandicarbossaldeide è un materiale di partenza per la preparazione delle basi di Schiff. È stata usata anche come intermedio nella sintesi dei farmaci e dei fungicidi [55].

Il 2,5-Diidrossimetilfurano (BHF) è usato nella produzione di schiume poliuretatiche infatti è considerato un valido monomero C<sub>6</sub> in una vasta gamma di applicazioni come la produzione di resine, polimeri e fibre artificiali.

L'acido 2,5-furandicarbossilico può potenzialmente sostituire gli acidi tereftalici, isoftalici e adipici che vengono utilizzati per la produzione di poliammidi, poliesteri, e poliuretani.

Attualmente gli approcci per far queste reazioni di ossidazione sono molteplici; spesso vengono utilizzati metalli nobili o di transizione.

L'utilizzo di temperature elevate, oltre che costoso, crea problemi qualora si utilizzino metalli nobili. I ricercatori stanno tutt'oggi ottimizzando i processi di ossidazione per renderli selettivi verso DFF e FDCA.

Recentemente, studi ossidativi riguardanti l'HMF per fornire derivati come la 2,5-furandicarbossaldeide e l'acido 2,5-furandicarbossilico sono stati notevolmente approfonditi.

È stata investigata, per esempio, la reazione di Cannizzaro, nella quale le aldeidi senza idrogeni in  $\alpha$  rispetto al gruppo aldeidico danno una reazione di ossido-riduzione interna (reazione di dismutazione). Le aldeidi pertanto subiscono in parte un'ossidazione ad acido carbossilici (R-COOH) ed in parte una riduzione ad alcoli (R-CH<sub>2</sub>OH). Una molecola di aldeide agisce come donatore idruro mentre l'altra funziona come accettore, generando un sale di acido carbossilico e un alcol. La reazione di Cannizzaro produce una miscela equimolare di entrambi i prodotti, di conseguenza non è selettiva nel caso in cui si voglia solo uno dei due prodotti.

La reazione applicata sull'HMF, però, porterebbe simultaneamente a BHF e HMFA, entrambi con un grande valore, aggirando la necessità di un ossidante (per HMFA) o un riduttore (per BHF) [57].

La ricerca, però, non verte solo e unicamente verso un processo selettivo, ma anche verso un processo sostenibile. Per questo motivo, per esempio, alcuni ricercatori stanno approfondendo la fotocatalisi perché è più ecologica rispetto alle comuni ossidazioni catalitiche che avvengono in presenza di metalli [58]. La fotocatalisi, infatti, è tra le alternative più economiche e *green* in quanto beneficia della radiazione solare e non richiede ossidanti tossici [59].

Si sta approfondendo anche la catalisi che usi ossidanti poco aggressivi e inquinanti, come l'acqua ossigenata.

## CAPITOLO 2

### SCOPO DELLA TESI

Nel presente lavoro di tesi si intende sviluppare una metodologia catalitica per le ossidazioni selettive di alcoli e dioli ad aldeidi che tenga fede ai principi della chimica verde.

A tal proposito si è scelto di utilizzare come ossidante l'ossigeno o il perossido di idrogeno, cioè un reagente green ed economico e un sistema catalitico a base di complessi di Pd(II).

L'ottimizzazione delle condizioni di reazione e lo studio del catalizzatore hanno lo scopo di evidenziare l'effetto: di diversi leganti, della temperatura, del tempo di reazione, del solvente e degli ossidanti sulla selettività e sull'attività catalitica.

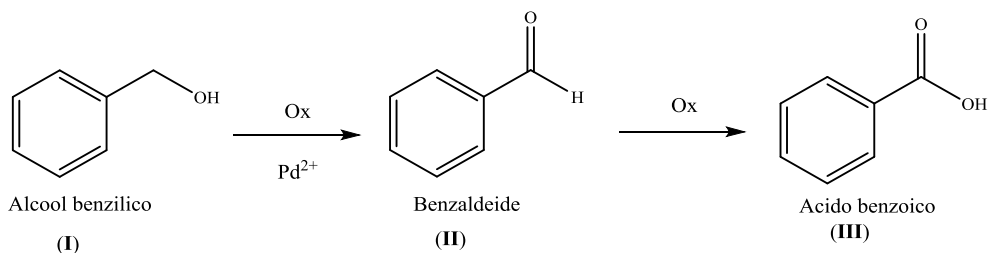
## CAPITOLO 3

### RISULTATI E DISCUSSIONE

### 3.1. Ossidazione dell'alcol benzilico

Sulla base di ricerche precedentemente avviate all'interno del gruppo di ricerca del prof. Vavasori, l'ossidazione catalitica dell'alcol benzilico a benzaldeide e/o acido benzoico è stata condotta utilizzando il complesso  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(2,9\text{-dimetil-1,10-fenantrolina})]$ <sup>1</sup> come precursore catalitico.

La reazione richiede la presenza di un ossidante, quale  $\text{H}_2\text{O}_2$  o  $\text{O}_2$ .

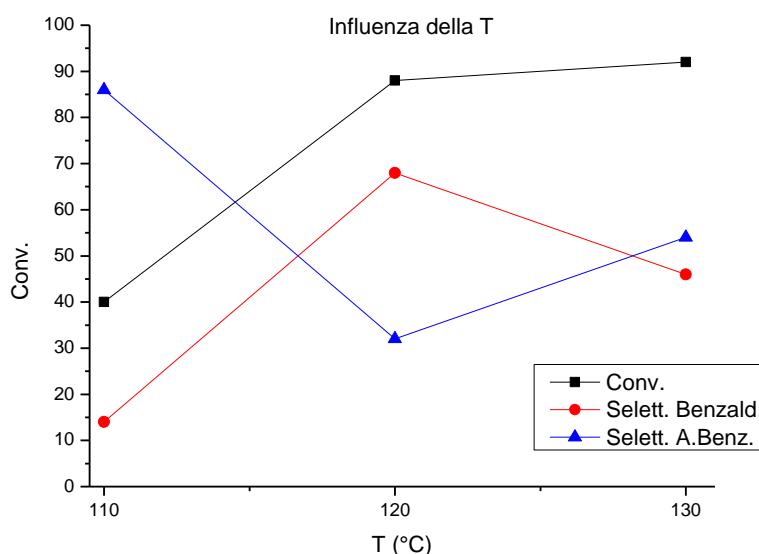


**Schema 1 – ossidazione alcol benzilico**

Il solvente di reazione scelto è stato il ter-butanolo in quanto è inerte alla reazione studiata, è un buon solvente per il catalizzatore ed è miscibile con l'acqua e con l'alcol benzilico in ogni sua proporzione [60]. Oltre a ciò è anche considerato un solvente green [61].

#### 3.1.1. Influenza della temperatura (T) di reazione sull'attività catalitica e sulla selettività

La temperatura influenza l'attività catalitica sia in termini di conversione che di selettività.



**Figura 1 – Influenza della temperatura**

<sup>1</sup> 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthroline corrisponde alla Neocuproina e viene abbreviata con abbreviata DMPHEN



Condizioni reazione:  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{DMPHEN})] = 0,003 \text{ mmol}$ , alcol benzilico = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL,  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% = 2 mL, tempo di reazione = 45 minuti, pressione  $\text{N}_2 = 8 \text{ atm}$ .

In **figura 17** si può vedere come all'aumentare della temperatura aumenta l'attività catalitica del catalizzatore. Infatti, a  $110^\circ\text{C}$  la conversione di alcol benzilico è di ca. 40 % mentre arriva a ca. 90 % a  $120\text{-}130^\circ\text{C}$ .

A temperature più basse ( $110^\circ\text{C}$ ) si osserva formazione di aldeide e acido benzoico con selettività rispettivamente del 14 % e 86 %. Questo ci dice che il primo step, che porta alla formazione di aldeide, è il più lento in quanto l'aldeide che si forma viene prevalentemente ossidata in acido benzoico. Alzando la temperatura a  $120^\circ\text{C}$  la conversione aumenta notevolmente (da 40 % a 90 %) e anche la selettività in bezaldeide che passa al 70 %, a indicare che probabilmente aumenta molto di più la velocità del primo step rispetto al secondo. E' probabile quindi che l'energia apparente di attivazione della prima reazione sia più alta della seconda reazione causando una inversione delle velocità all'aumentare della temperatura. Tuttavia si può notare che in queste condizioni sperimentali aumentando la temperatura ( $120^\circ\text{C}$ ) la conversione arriva velocemente al 100% probabilmente aumentando la conversione a benzaldeide. Al contrario quello che si osserva è che (vedi figura 1) la selettività a benzaldeide a  $T > 120^\circ\text{C}$  diminuisce sensibilmente a scapito della formazione di acido benzoico. Questo può essere spiegato considerando che, essendo la conversione quasi a plateau, lo step di ossidazione successivo (aldeide ad acido) diventa predominante anche se più lento (vedi Schema 1).

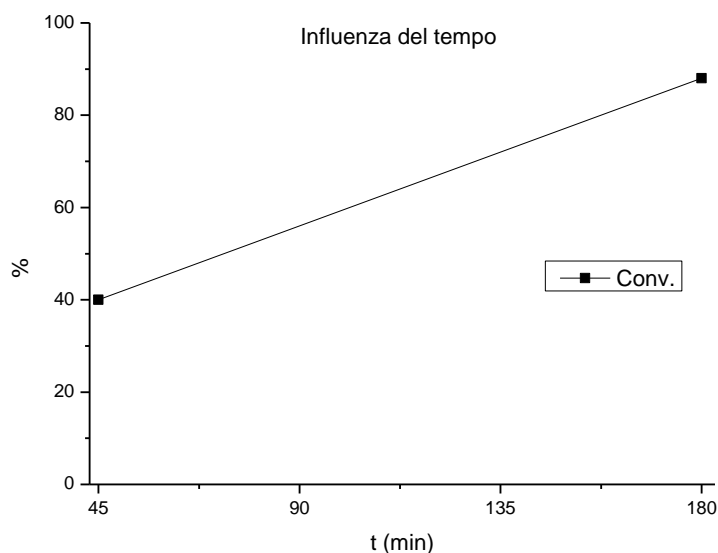
### 3.1.2. *Influenza del tempo di reazione sull'attività catalitica e sulla selettività*

Prima di condurre le successive reazioni e, a conferma che la reazione procede in due steps successivi con velocità diverse, si è ritenuto importante verificare come la selettività ad aldeide variasse al variare del tempo.

**Tabella 1 – influenza del tempo**

Prova	t (min)	Selettività Benzaldeide (mmol %)
<b>1</b>	45	14
<b>2</b>	180	60

Condizioni reazione:  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{DMPHEN})] = 0,003 \text{ mmol}$ , alcol benzilico = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL,  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% = 2 mL, T di reazione = 110°C, pressione  $\text{N}_2 = 8 \text{ atm}$ .



**Figura 2 - Effetto del tempo**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 1**

Prendendo come riferimento i risultati ottenuti nel **paragrafo 3.1.1** è stata effettuata una prova a 110°C aumentando il tempo di reazione a 3 ore. Si è osservato come la conversione ottenuta sia del tutto paragonabile alla medesima reazione condotta a 120°C per 45 minuti.

Pertanto si è preferito lavorare ad una temperatura maggiore (120°C) per tempi brevi (45 minuti).

### 3.1.3. Influenza di leganti azotati sull'attività catalitica

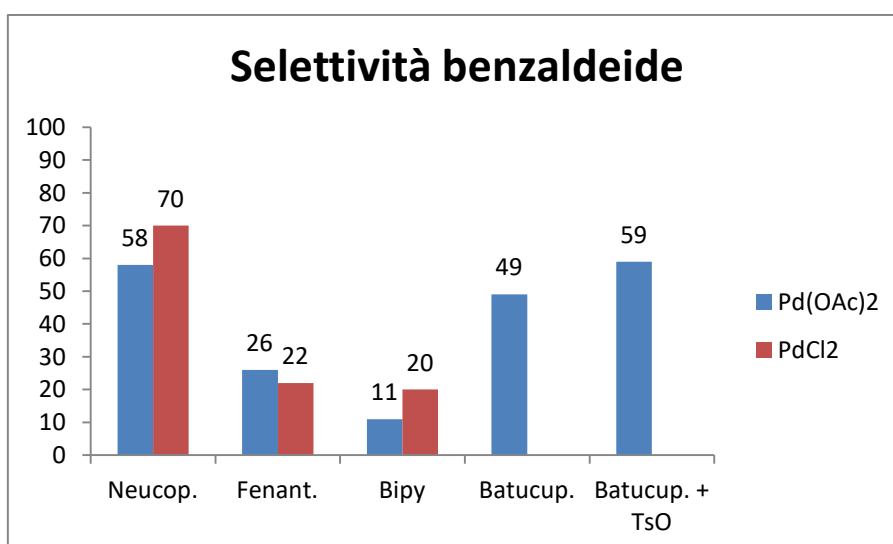
I fattori che influenzano l'attività catalitica sono molteplici. Uno degli aspetti più importanti da tenere in considerazione è la scelta del legante più appropriato, come riportato in letteratura [62]. Mantenendo le stesse condizioni operative ottimizzate nel paragrafo precedente (120°C per 45 minuti) è stato fatto un confronto tra sali di palladio(II), cloruro e acetato, utilizzando diversi leganti azotati bidentati.

**Tabella 2 - influenza di leganti azotati**

Prova	Catalizzatore	Selettività Benzaldeide (mmol %)
1	[PdCl <sub>2</sub> (phen)] <sup>2</sup>	22
2	[Pd(OAc) <sub>2</sub> (phen)]	26
3	[PdCl <sub>2</sub> (DMPHEN)]	70
4	[Pd(OAc) <sub>2</sub> (DMPHEN)]	58
5	[PdCl <sub>2</sub> (bipy)] <sup>3</sup>	20
6	[Pd(OAc) <sub>2</sub> (bipy)]	11
7*	[Pd(OAc) <sub>2</sub> (BCP)] <sup>4</sup>	49
8*	[Pd(OAc) <sub>2</sub> (BCP)(TsO)] <sup>5</sup>	59

Condizioni reazione: [Pd(OAc)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] = 0,003 mmol, alcol benzilico = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% = 2 mL, T di reazione = 120°C, tempo di reazione = 45 minuti, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.

I risultati, rappresentati in **tabella 2** e in **figura 20**, evidenziano come i più attivi tra i catalizzatori impiegati siano quelli con legante neocuproina e [Pd(OAc)<sub>2</sub>(BCP)(TsO)]. Il più selettivo (70%) verso la benzaldeide risulta essere [PdCl<sub>2</sub>(DMPHEN)] come riportato in **figura 19**.



**Figura 3 - Influenza di leganti azotati sulla selettività della benzaldeide**

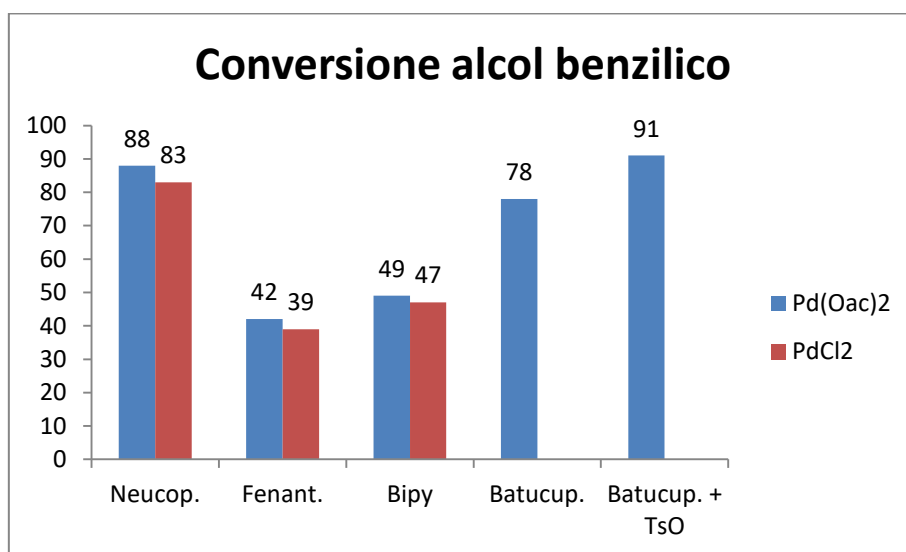
<sup>2</sup> Phen abbreviazione per 1,10-fenantrolina

<sup>3</sup> Bipy abbreviazione per 2,2-bipiridina

<sup>4</sup> BCP abbreviazione per 4,7-difenil-2,9-dimetil-1,10-fenantrolina detta batocuproina

<sup>5</sup> TsO abbreviazione per gruppo tosilato

Condizioni di reazione: vedi **tabella 2**



**Figura 4 - Influenza di leganti azotati sulla conversione della benzaldeide**

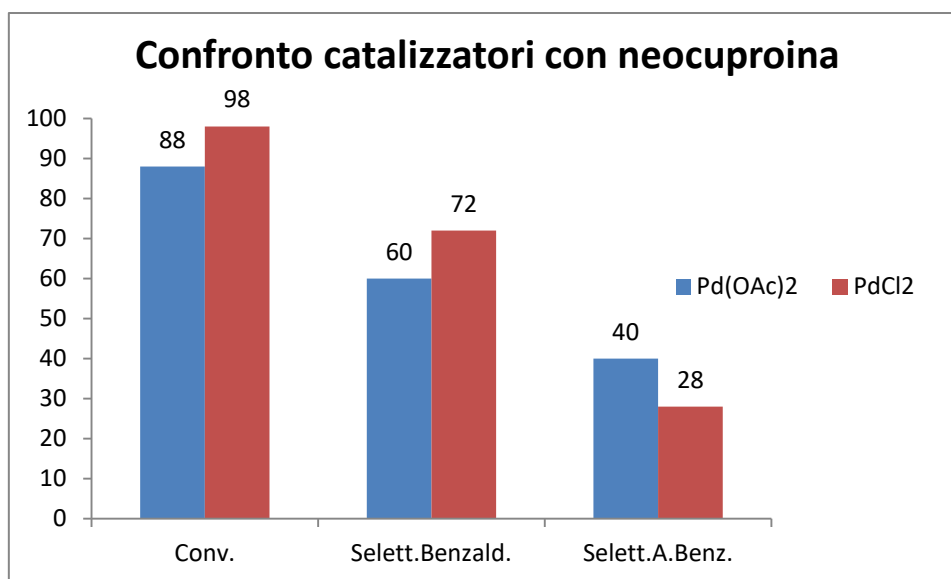
Condizioni di reazione: vedi **tabella 2**

Le prove successive sono state eseguite utilizzando come legante la neocuproina. L'attività del complesso [PdCl<sub>2</sub>(DMPHEN)] è stata confrontata a 110°C per 3 ore col complesso di [Pd(OAc)<sub>2</sub>(DMPHEN)] per vedere come variano conversione e selettività.

**Tabella 3 – confronto catalizzatori con neocuproina**

Prova	Catalizzatore (0,004 mmol)	Conversione	Selettività Benzaldeide (mmol %)
<b>1</b>	Pd(OAc) <sub>2</sub> (DMPHEN)	88	60
<b>2</b>	PdCl <sub>2</sub> (DMPHEN)	98	72

Condizioni reazione: alcol benzilico = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% = 2 mL, T di reazione = 110°C, tempo di reazione = 180 minuti, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.



**Figura 5 – Confronto catalizzatori con DMPHEN**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 3**

Si può osservare che il complesso  $[\text{PdCl}_2(\text{DMPHEN})]$  è più attivo e selettivo di  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{DMPHEN})]$ . Questo indica che esiste anche un effetto dovuto ai leganti ionici: il legante più coordinante mi genera l'attività catalitica più elevata e conseguentemente aumenta anche la selettività. Quest'ultima osservazione conferma che lo step catalitico di formazione dell'aldeide è "rate determining".

Il TOF calcolato nelle condizioni migliori è pari a 566. Tutte le prove successive sono state effettuate utilizzando sempre la stessa quantità di  $[\text{PdCl}_2(\text{DMPHEN})]$  e di substrato.

Lo studio è stato esteso anche ai leganti fosfinici.

#### 3.1.4. Influenza di leganti fosfinici sull'attività catalitica

L'utilizzo di leganti fosfinici [62] è stato effettuato utilizzando le condizioni operative del paragrafo precedente (120°C per 45 minuti) confrontando l'attività catalitica di complessi di Pd(II) preformati aventi come leganti ionici o acetati o cloruri.

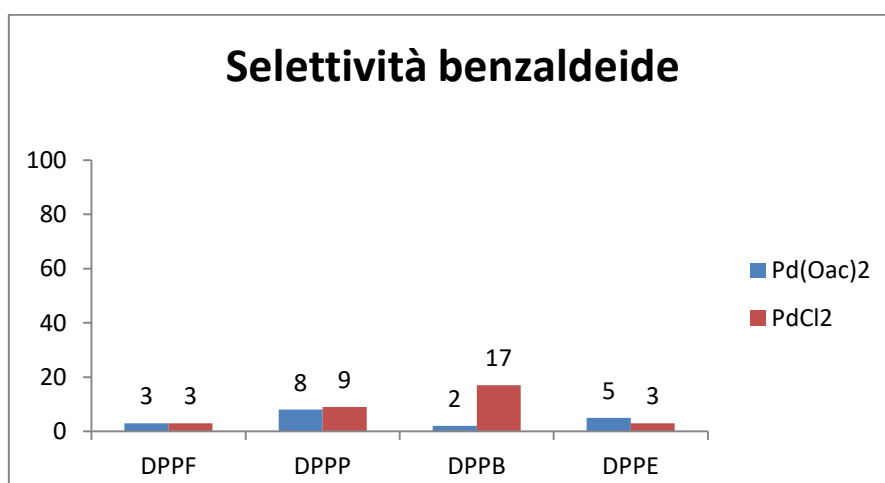
**Tabella 4 –Influenza dei leganti fosfinici**

Prova	Catalizzatore	Selettività Benzaldeide (mmol %)
1	[PdCl <sub>2</sub> (DPPF)]	3
2	[Pd(OAc) <sub>2</sub> (DPPF)]	3
3	[PdCl <sub>2</sub> (DPPP)]	9
4	[Pd(OAc) <sub>2</sub> (DPPP)]	8
5	[PdCl <sub>2</sub> (DPPB)]	17
6	[Pd(OAc) <sub>2</sub> (DPPB)]	2
7	[PdCl <sub>2</sub> (DPPE)]	3
8	[Pd(OAc) <sub>2</sub> (DPPE)]	5

Condizioni reazione: [Pd(OAc)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>] = 0,003 mmol, alcol benzilico = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% = 2 mL, T di reazione = 120°C, tempo di reazione = 45 minuti, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.

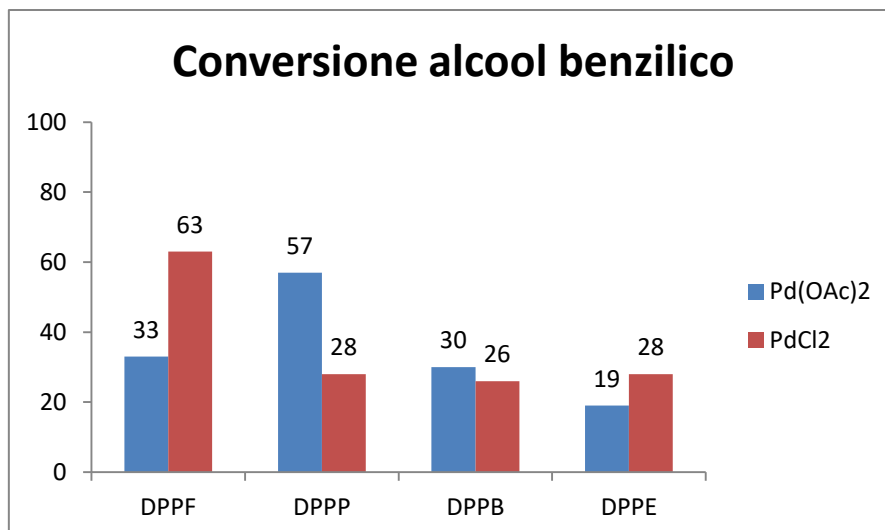
I risultati, rappresentati in **figura 23**, evidenziano come il più attivo tra i catalizzatori impiegati sia [PdCl<sub>2</sub>(DPPF)] con una conversione del 63%. Il più selettivo verso la benzaldeide risulta essere [PdCl<sub>2</sub>(DPPB)] come riportato in **figura 22**. Tuttavia i risultati ottenuti con questi leganti non sono soddisfacenti se paragonati al complesso [Pd(OAc)<sub>2</sub>(DMPHEN)].

Per questo motivo abbiamo proseguito con la sperimentazione utilizzando il complesso che ci ha portato ai risultati migliori: [Pd(OAc)<sub>2</sub>(DMPHEN)].



**Figura 6 - influenza leganti fosfinici sulla selettività della benzaldeide**

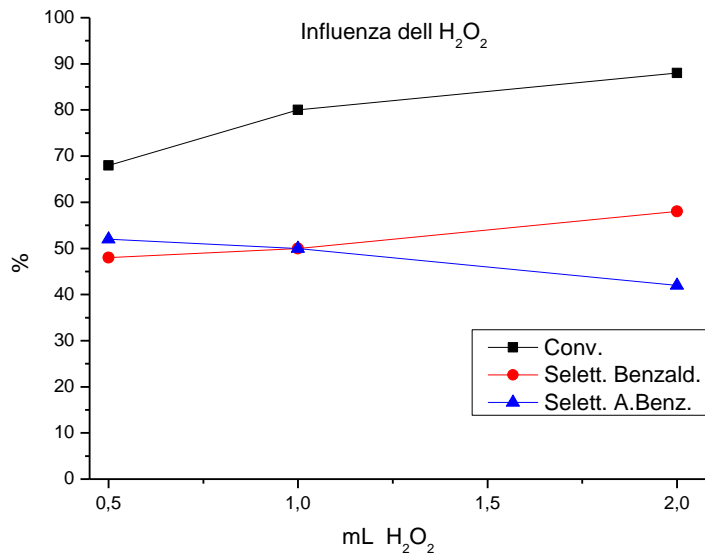
Condizioni di reazione: vedi **tabella 4**



**Figura 7 - influenza leganti fosfinici sulla conversione della benzaldeide**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 4**

### 3.1.5. Influenza dell'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sull'attività catalitica del precursore [Pd(OAc)<sub>2</sub>(DMPHEN)]



**Figura 8 – Influenza dell'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Condizioni reazione: [Pd(OAc)<sub>2</sub>(DMPHEN)] = 0,003 mmol, alcool benzilico = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL, T di reazione = 120°C, tempo di reazione = 45 minuti, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.

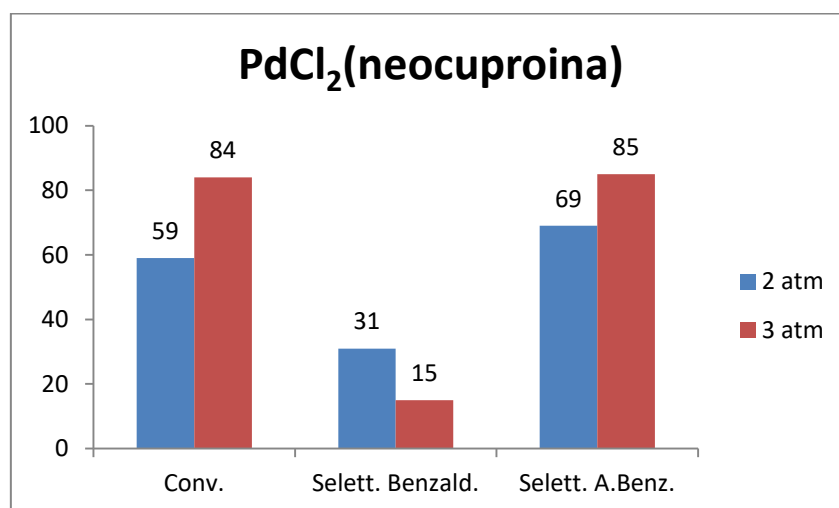
Come si può osservare dalla **figura 24**, all'aumentare della concentrazione di  $\text{H}_2\text{O}_2$  aumenta la conversione. In particolare aumenta la selettività a benzaldeide rispetto ad acido benzoico e ciò indica che probabilmente è il primo step che viene favorito rispetto al secondo.

Questo è in accordo con il fatto che le due reazioni sono consecutive ma seguono meccanismi diversi e profili di velocità diversi.

### 3.1.6. influenza dell' $\text{O}_2$

Sono state effettuate anche prove utilizzando ossigeno come ossidante, al posto dell'acqua ossigenata. Pertanto, mantenendo inalterate le condizioni di reazione, sono state eseguite reazioni utilizzando 2 o 3 atm di  $\text{O}_2$ .

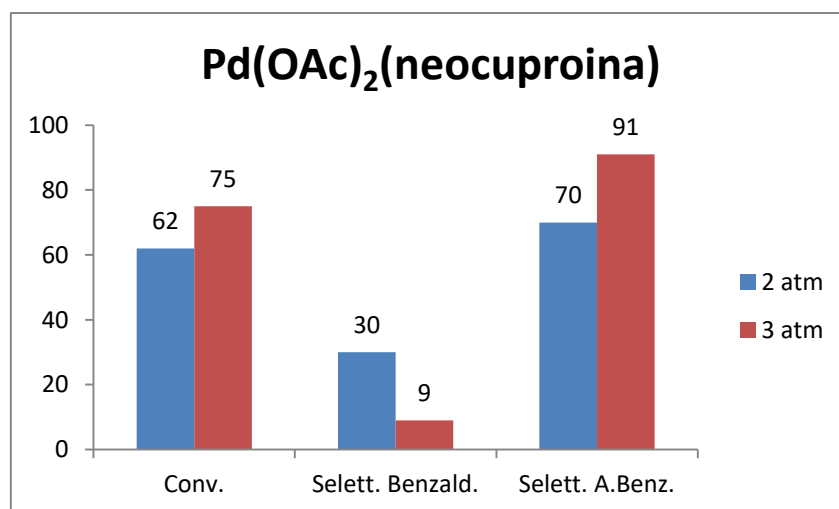
Come riportato in **figura 25,26** all'aumentare della pressione di  $\text{O}_2$  aumenta la conversione dell'alcol benzilico, ma la selettività è verso l'acido benzoico.



**Figura 9 – Ossidazioni catalizzatore clorurato**

Condizioni reazione:  $[\text{PdCl}_2(\text{DMPHEN})] = 0,003$  mmol, alcol benzilico = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL, T di reazione =  $120^\circ\text{C}$ , tempo di reazione = 45 minuti, pressione  $\text{N}_2 = 8$  atm.





**Figura 10 – Ossidazioni catalizzatore acetato**

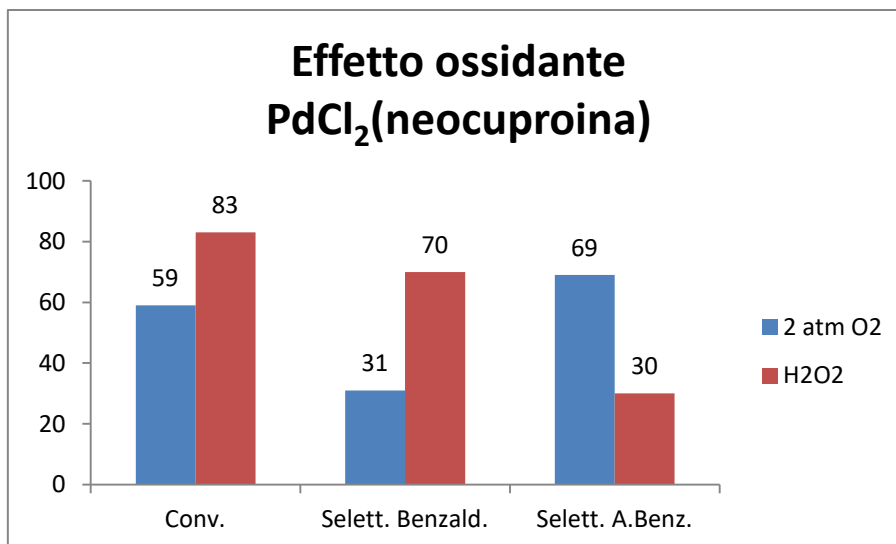
Condizioni reazione: [Pd(OAc)<sub>2</sub>(DMPHEN)] = 0,003 mmol, alcol benzilico = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL, T di reazione = 120°C, tempo di reazione = 45 minuti, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.

Per mettere in evidenza questo effetto sulla selettività a benzaldeide tra acqua ossigenata e ossigeno è stato fatto un confronto riportato in **tabella 5** e nelle **figure 27,28**:

**Tabella 5- confronto tra ossidanti**

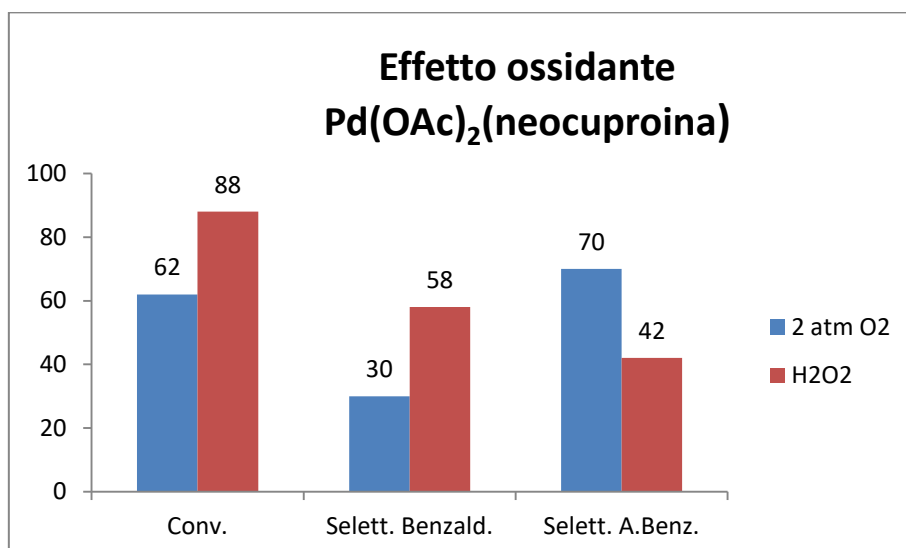
Prova	Ox	Catalizzatore (0,004 mmol)	Selettività Benzaldeide (mmol %)
<b>1</b>	O <sub>2</sub>	[PdCl <sub>2</sub> (DMPHEN)]	31
<b>2</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[PdCl <sub>2</sub> (DMPHEN)]	70
<b>3</b>	O <sub>2</sub>	[Pd(OAc) <sub>2</sub> (DMPHEN)]	30
<b>4</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[Pd(OAc) <sub>2</sub> (DMPHEN)]	58

Condizioni reazione: alcol benzilico = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL, T di reazione = 120°C, tempo di reazione = 45 minuti, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.



**Figura 11 – confronto catalizzatore clorurato**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 5**



**Figura 12 – confronto catalizzatore acetato**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 5**

Come si può vedere l'acqua ossigenata favorisce la reazione catalizzata da palladio (II) che porta alla formazione di benzaldeide, a conferma che l'attivazione diretta dell'ossigeno è sfavorita nelle condizioni di reazione adottate.

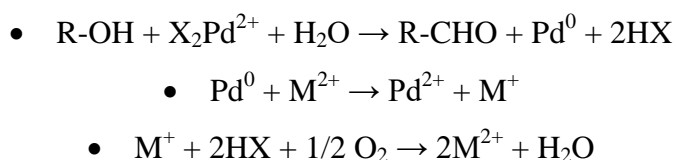
Da un altro punto di vista si può sottolineare come la formazione di acido benzoico sia favorita dalla presenza di O<sub>2</sub> derivante eventualmente anche da decomposizione di H<sub>2</sub>O.

Tra i catalizzatori studiati il più attivo e selettivo è  $[\text{PdCl}_2(\text{DMPHEN})]$ . Per ottimizzare i sistemi studiati, le successive reazioni sono state condotte utilizzando questo complesso come precursore catalitico e 2 mL di  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

### 3.1.7. Coppie redox

Le reazioni di ossidazione catalizzate da complessi di Pd(II) hanno in comune il fatto che questa specie si riduce a Pd(0). La necessità di mantenere un ciclo attivo, e quindi di poter riossidare Pd(0) a Pd(II), implica la presenza di una specie ossidante (sacrificabile) in grado di fare ciò. In questa tesi di laurea abbiamo visto che possono essere utilizzati efficacemente sia  $\text{H}_2\text{O}_2$  che  $\text{O}_2$ , ma con effetti diversi sulla selettività. In letteratura si trova che come agenti ossidanti per il Pd(0) sono molto efficaci anche sali metallici in grado di formare una coppia redox con le specie Pd(II)-Pd(0). Un esempio noto in cui si utilizza  $\text{CuCl}_2$ , uno dei processi industriali più importanti, è il processo Wacker [63]. Questo processo porta alla formazione di acetaldeide da etilene utilizzando un catalizzatore omogeneo a base di palladio. La rigenerazione della specie Pd(0) avviene in presenza del  $\text{CuCl}_2$ .

A tale scopo, sono state effettuate alcune prove con sali metallici in diversi rapporti  $\text{Pd}^{2+}/\text{M}^{2+}$  in presenza o meno di  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La specie  $\text{M}^+$  che si forma nel processo di ossidoriduzione può essere riossidata a  $\text{M}^{2+}$  dall' $\text{H}_2\text{O}_2$ . Il meccanismo proposto è riportato nello **schema 2**:



**Schema 2 – Riossidazione Pd(II)-Pd(0)**

#### 3.1.7.1. Influenza del $\text{CuCl}_2$ sull'attività catalitica e sulla selettività

In **tabella 6** sono riportate le prove svolte con  $[\text{PdCl}_2(\text{DMPHEN})] / \text{CuCl}_2$ :

**Tabella 6 - PdCl<sub>2</sub> / CuCl<sub>2</sub>**

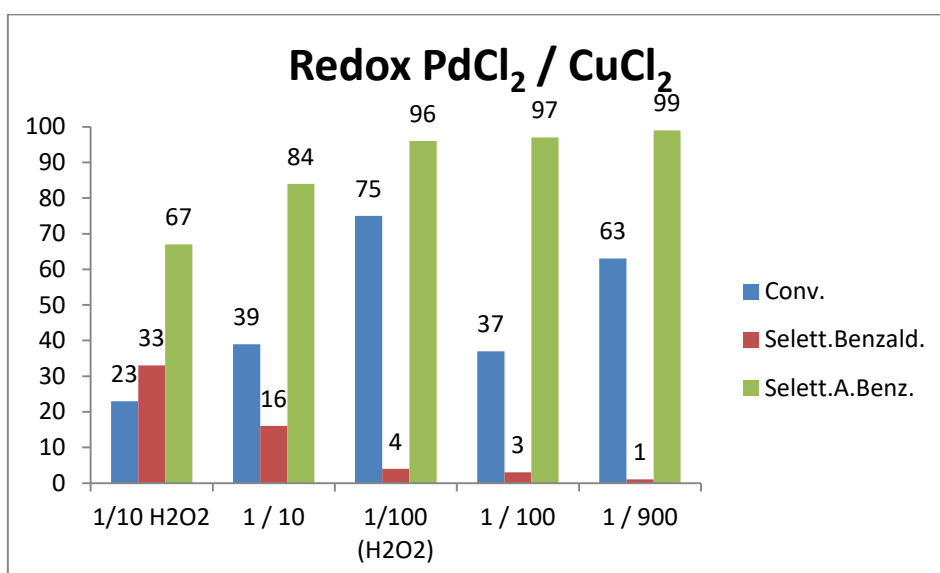
Prova	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	Pd <sup>2+</sup> / Cu <sup>2+</sup> moli/moli	Selettività benzaldeide (mmol %)
<b>1</b>		1 / 10	33
<b>2</b>	2	1 / 10	16
<b>3</b>		1 / 100	4
<b>4</b>	2	1 / 100	3
<b>5</b>	2	1 / 900	1

Condizioni reazione: [PdCl<sub>2</sub>(DMPHEN)] = 0,004 mmol, alcol benzilico = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL, T di reazione = 120°C, tempo di reazione = 45 minuti, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.

Come si può osservare in **figura 29** l'aggiunta di CuCl<sub>2</sub> aumenta la velocità di reazione anche in assenza di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La reazione è selettiva verso la formazione di acido benzoico.

All'aumentare del numero di equivalenti di CuCl<sub>2</sub> aumenta la velocità di reazione.

Non è stato possibile eseguire la prova con 1000 eq. in presenza di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> perché l'aggiunta di quest'ultima generava una reazione esotermica difficile da controllare.

**Figura 13 - PdCl<sub>2</sub> / CuCl<sub>2</sub>**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 6**

Tuttavia si può affermare che la presenza di CuCl<sub>2</sub> consente la riossidazione di Pd<sup>0</sup> a Pd<sup>2+</sup>, confermato anche dal fatto che non si ottiene Pd metallico a fine reazione. In questo caso la

presenza dell'acqua ossigenata non influenza significativamente la selettività verso la formazione di benzaldeide. Il sistema catalitico andrebbe, però, migliorato ulteriormente cercando di rendere selettiva la reazione verso il prodotto desiderato, magari cambiando tipo di base.

### 3.1.7.2. Influenza del CuBr<sub>2</sub> sull'attività catalitica e sulla selettività

In **tabella 7** sono riportate le prove svolte con [PdCl<sub>2</sub>(DMPHEN)] / CuBr<sub>2</sub>:

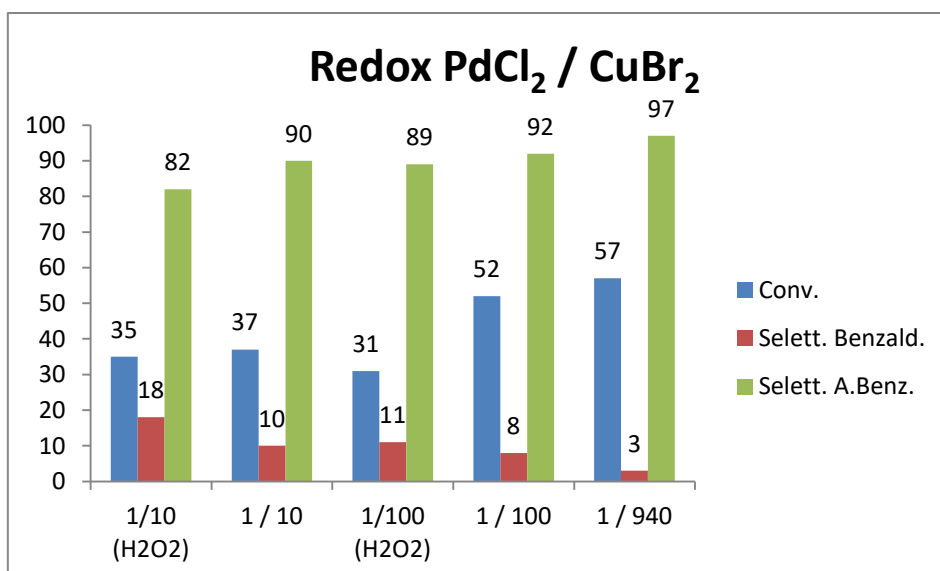
**Tabella 7 - PdCl<sub>2</sub> / CuBr<sub>2</sub>**

Prova	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	Pd <sup>2+</sup> / Cu <sup>2+</sup> moli/moli	Selettività benzaldeide (mmol %)
<b>1</b>		1 / 10	18
<b>2</b>	2	1 / 10	10
<b>3</b>		1 / 100	11
<b>4</b>	2	1 / 100	3
<b>5</b>	2	1 / 940	8

Condizioni reazione: [PdCl<sub>2</sub>(DMPHEN)] = 0,004 mmol, alcol benzilico = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL, T di reazione = 120°C, tempo di reazione = 45 minuti, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.

Come si può osservare in **figura 30** l'aggiunta del sale metallico CuBr<sub>2</sub> aumenta la velocità di reazione in assenza di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La reazione è selettiva verso la formazione di acido benzoico.

Nel caso, invece, delle prove condotte in presenza di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> si osserva una diminuzione di velocità.



**Figura 14 - PdCl<sub>2</sub> / CuBr<sub>2</sub>**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 7**

La presenza del CuBr<sub>2</sub> consente la riossidazione di Pd<sup>0</sup> a Pd<sup>2</sup>, ma tra CuBr<sub>2</sub> e CuCl<sub>2</sub> è da preferire quest'ultimo.

### 3.1.7.3. Influenza del CuSO<sub>4</sub> sull'attività catalitica e sulla selettività

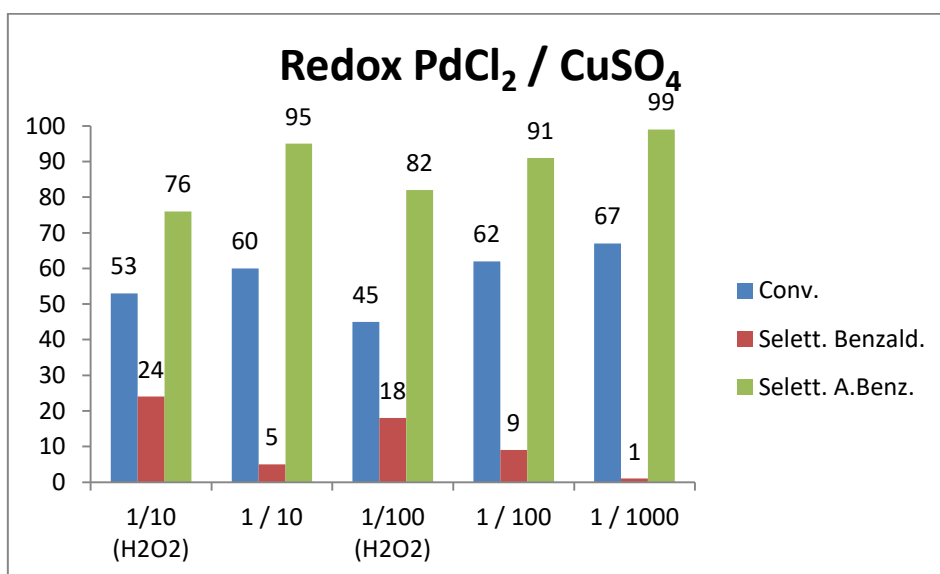
In **tabella 8** sono riportate le prove svolte con [PdCl<sub>2</sub>(DMPHEN)] / CuSO<sub>4</sub>:

**Tabella 8 - PdCl<sub>2</sub> / CuSO<sub>4</sub>**

Prova	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	Pd <sup>2+</sup> / Cu <sup>2+</sup> moli/moli	Selettività benzaldeide (mmol %)
<b>1</b>		1 / 10	24
<b>2</b>	2	1 / 10	5
<b>3</b>		1 / 100	18
<b>4</b>	2	1 / 100	9
<b>5</b>	2	1 / 1000	1

Condizioni reazione: [PdCl<sub>2</sub>(DMPHEN)] = 0,004 mmol, alcol benzilico = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL, T di reazione = 120°C, tempo di reazione = 45 minuti, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.

Come si può osservare in **figura 31** anche la presenza del  $\text{CuSO}_4$ , in assenza di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , porta ad un aumento della velocità di reazione e la reazione è selettiva verso la formazione di acido benzoico. Nel caso, invece, delle prove condotte in presenza di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , si riscontra una leggera diminuzione della conversione all'aumentare del numero di equivalenti del  $\text{CuSO}_4$ . Ciò può essere causato da un'inefficace riossidazione della specie  $\text{Pd}^0$  a  $\text{Pd}^{2+}$ . Per avere conferma di questo andamento bisognerebbe svolgere la reazione con 1000 eq., ma ciò non è stato possibile a causa dell'esotermicità difficile da controllare.



**Figura 15 -  $\text{PdCl}_2 / \text{CuSO}_4$**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 8**

Lo ione  $\text{SO}_4^{2-}$  permette di ottenere velocità di reazione maggiore nel caso in cui la reazione venga condotta in assenza di acqua ossigenata. La selettività, però, rimane verso l'acido benzoico. Il sistema  $\text{Pd}^{2+} / \text{M}^{2+}$  deve permettere la riossidazione della specie  $\text{Pd}^0$  per poter fare nuovi cicli catalitici e ciò deve avvenire il più velocemente possibile.  $\text{CuSO}_4$  svolge questo compito più efficacemente rispetto  $\text{CuCl}_2$ .

#### 3.1.7.4. Influenza del $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ sull'attività catalitica e sulla selettività

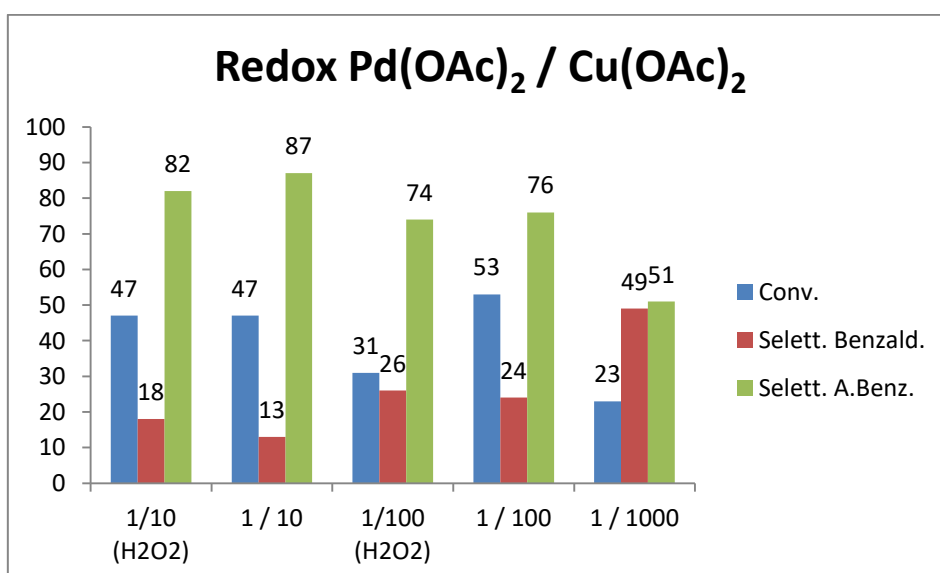
In **tabella 9** sono riportate le prove svolte con  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{DMPHEN})] / \text{Cu}(\text{OAc})_2$ :

**Tabella 9 - Pd(OAc)<sub>2</sub> / Cu(OAc)<sub>2</sub>**

Prova	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	Pd <sup>2+</sup> / Cu <sup>2+</sup> moli/moli	Selettività benzaldeide (mmol %)
<b>1</b>		1 / 10	18
<b>2</b>	2	1 / 10	13
<b>3</b>		1 / 100	26
<b>4</b>	2	1 / 100	24
<b>5</b>	2	1 / 1000	49

Condizioni reazione: [Pd(OAc)<sub>2</sub>(DMPHEN)] = 0,003 mmol, alcol benzilico = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL, T di reazione = 120°C, tempo di reazione = 45 minuti, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.

Come si può osservare in **figura 32** l'aggiunta del sale metallico Cu(OAc)<sub>2</sub> non migliora di molto la velocità di reazione passando da 10 a 100 equivalenti. Utilizzandone 1000 la velocità cala drasticamente. Ciò significa che un grande eccesso di sale metallico impedisce la riossidazione del Pd<sup>0</sup> o semplicemente la rallenta. Ciò che viene influenzato, però, è la selettività. La reazione procede molto più lentamente, però la selettività si sposta verso la formazione della benzaldeide. Questo andamento di riscontra sia in presenza, sia in assenza dell'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



**Figura 16 - Pd(OAc)<sub>2</sub> / Cu(OAc)<sub>2</sub>**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 9**



Il sistema catalitico più attivo risulta essere  $[\text{PdCl}_2(\text{DMPHEN})] / \text{CuSO}_4$ . La velocità di reazione aumenta all'aumentare del numero di equivalenti di sale metallico, ma la selettività è verso l'acido benzoico.

### 3.1.7.5. Influenza del $\text{MnCl}_2$ sull'attività catalitica e sulla selettività

In **tabella 10** sono riportate le prove svolte con  $[\text{PdCl}_2(\text{DMPHEN})] / \text{MnCl}_2$ :

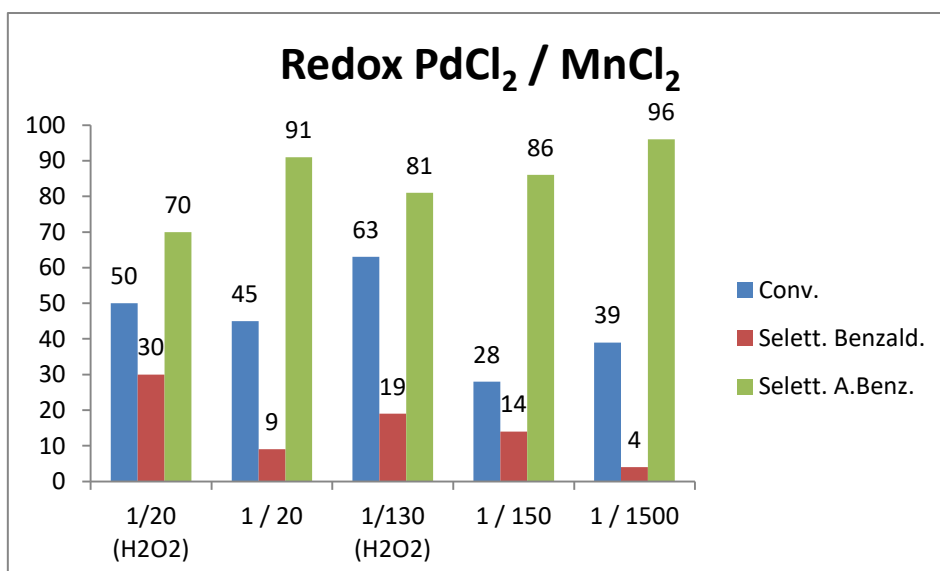
**Tabella 10 -  $\text{PdCl}_2 / \text{MnCl}_2$**

Prova	$\text{H}_2\text{O}_2$ (mL)	$\text{Pd}^{2+} / \text{Cu}^{2+}$ moli/moli	Selettività benzaldeide (mmol %)
<b>1</b>		1 / 20	30
<b>2</b>	2	1 / 20	9
<b>3</b>		1 / 130	19
<b>4</b>	2	1 / 150	14
<b>5</b>	2	1 / 1500	4

Condizioni reazione:  $[\text{PdCl}_2(\text{DMPHEN})] = 0,004$  mmol, alcol benzilico = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL, T di reazione = 120°C, tempo di reazione = 45 minuti, pressione  $\text{N}_2 = 8$  atm.

Come si può osservare in **figura 33**, all'aumentare nel numero di equivalenti del  $\text{MnCl}_2$ , in assenza di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , non si ha un andamento lineare in quanto la conversione e le relative selettività prima diminuiscono e poi aumentano. Questo andamento può essere dovuto ad errori nella procedura sperimentale o analitica.

In presenza dell' $\text{H}_2\text{O}_2$  si riscontra un aumento di velocità. All'aumentare del numero di equivalenti di  $\text{MnCl}_2$  aumenta la velocità di reazione migliorando la conversione. La presenza di acqua ossigenata, rende il sistema catalitico selettivo verso l'acido benzoico. Non è stato possibile eseguire la prova con 1000 eq. in presenza di  $\text{H}_2\text{O}_2$  perché l'aggiunta di quest'ultima generava una reazione esotermica difficile da controllare.



**Figura 17 - PdCl<sub>2</sub> / MnCl<sub>2</sub>**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 10**

### 3.1.7.6. Influenza del Mn(OAc)<sub>2</sub> sull'attività catalitica e sulla selettività

In **tabella 11** sono riportate le prove svolte con [Pd(OAc)<sub>2</sub>(DMPHEN)] / Mn(OAc)<sub>2</sub>:

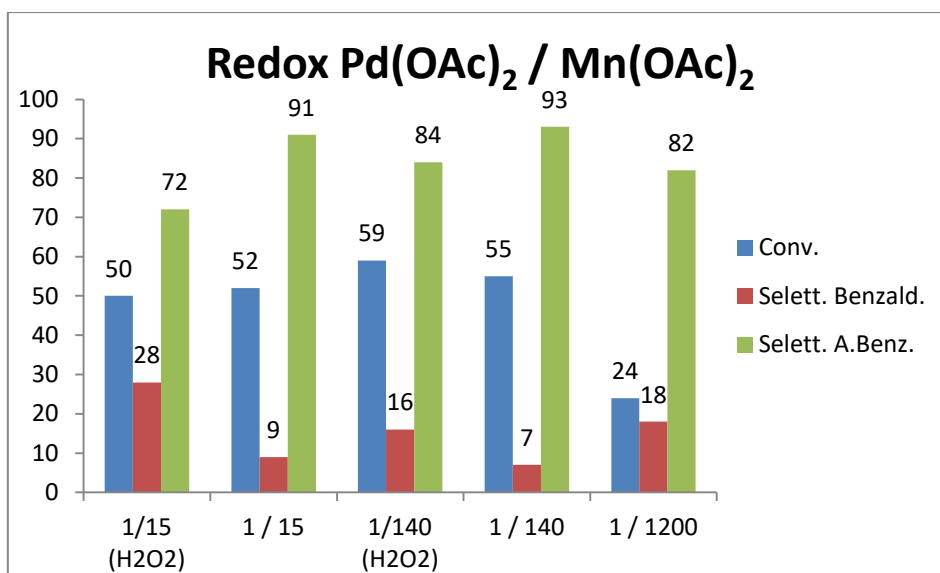
**Tabella 11 - Pd(OAc)<sub>2</sub> / Mn(OAc)<sub>2</sub>**

Prova	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	Pd <sup>2+</sup> / Cu <sup>2+</sup> moli/moli	Selettività benzaldeide (mmol %)
<b>1</b>		1 / 15	28
<b>2</b>	2	1 / 15	9
<b>3</b>		1 / 140	16
<b>4</b>	2	1 / 140	7
<b>5</b>	2	1 / 1200	18

Condizioni reazione: [Pd(OAc)<sub>2</sub>(DMPHEN)] = 0,003 mmol, alcol benzilico = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL, T di reazione = 120°C, tempo di reazione = 45 minuti, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.

Come si può osservare in **figura 34** l'aggiunta del sale metallico Mn(OAc)<sub>2</sub> non influenza di molto la velocità di reazione.

Fino a circa 150 equivalenti di  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ , in assenza di  $\text{H}_2\text{O}_2$ , la reazione resta pressoché inalterata; non si hanno variazioni significative su conversione o selettività. Aumentando drasticamente gli equivalenti, però, si osserva un calo della conversione. Questo probabilmente significa che se il  $\text{Mn}(\text{OAc})_2$  è in grande eccesso la specie  $\text{Pd}^0$  non viene riossidata a  $\text{Pd}^{2+}$ .



**Figura 18 -  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 / \text{Mn}(\text{OAc})_2$**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 11**

Il sale metallico  $\text{Mn}^{2+}$  non è efficace nella riossidazione di  $\text{Pd}^0$  a  $\text{Pd}^{2+}$ .

### 3.1.7.7. Influenza del $\text{Co}(\text{OAc})_2$ sull'attività catalitica e sulla selettività

In **tabella 12** sono riportate le prove svolte con  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{DMPHEN})] / \text{Co}(\text{OAc})_2$ :

**Tabella 12 –  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 / \text{Co}(\text{OAc})_2$**

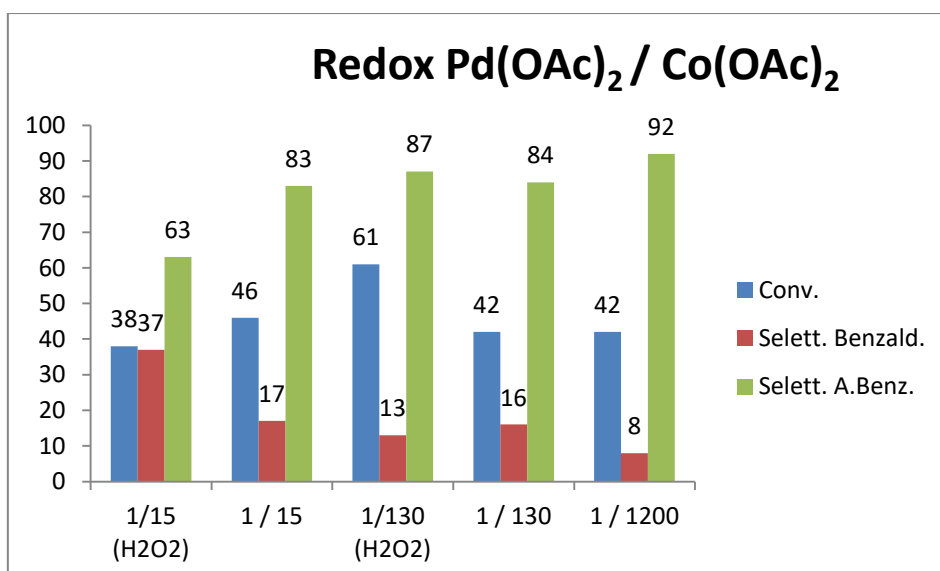
Prova	$\text{H}_2\text{O}_2$ (mL)	$\text{Pd}^{2+} / \text{Cu}^{2+}$ moli/moli	Selettività benzaldeide (mmol %)
<b>1</b>		1 / 15	37
<b>2</b>	2	1 / 15	17
<b>3</b>		1 / 130	13
<b>4</b>	2	1 / 130	16
<b>5</b>	2	1 / 1200	8

Condizioni reazione:  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{DMPHEN})] = 0,003 \text{ mmol}$ , alcol benzilico = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL, T di reazione = 120°C, tempo di reazione = 45 minuti, pressione  $\text{N}_2 = 8 \text{ atm}$ .

Come si può osservare in **figura 35** l'aggiunta del sale metallico  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  non influenza molto la velocità di reazione.

In assenza di  $\text{H}_2\text{O}_2$  la velocità resta pressoché invariata, infatti la conversione rimane costante.

Nel caso, invece, delle prove condotte in presenza di  $\text{H}_2\text{O}_2$  la velocità di reazione aumenta aumentando il numero degli equivalenti, ma la selettività si sposta verso la formazione di acido benzoico.



**Figura 19 - Redox  $\text{Pd}(\text{OAc})_2 / \text{Co}(\text{OAc})_2$**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 12**

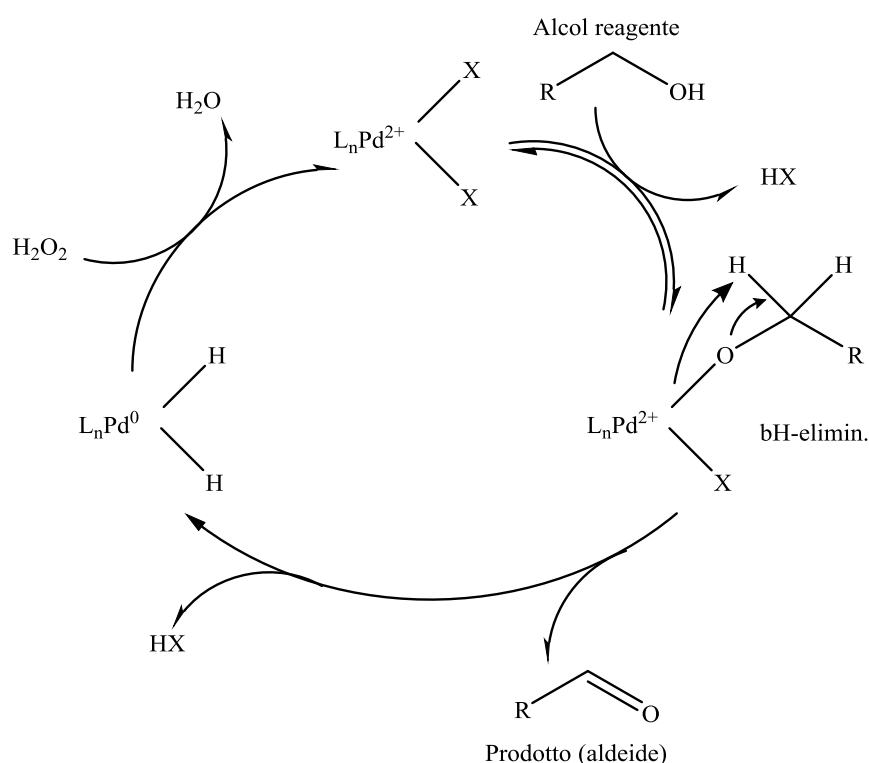
Lavorando in presenza di acqua ossigenata con un basso rapporto di  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  si riesce ad avere il 37% di selettività verso l'aldeide. Nemmeno questo sistema risulta essere molto attivo nella rigenerazione di  $\text{Pd}^0$ .

Tra i sistemi del tipo  $[\text{PdCl}_2(\text{DMPHEN})] / \text{M}^{2+}(\text{X})_2$ , il migliore, come precedentemente dimostrato, risulta essere  $\text{CuSO}_4$ . Tra i sistemi a base di  $\text{Co}^{2+}$  e quelli a base di  $\text{Cu}^{2+}$  sono sicuramente da preferire questi ultimi.

Il sistema migliore e da ottimizzare risulta dunque essere  $[\text{PdCl}_2(\text{DMPHEN})] / \text{CuSO}_4$ . L'ottimizzazione prevede in ulteriori reazioni condotte in tempi più lunghi e, magari, in presenza di una base diversa o più forte.

### 3.1.8. Meccanismo di reazione

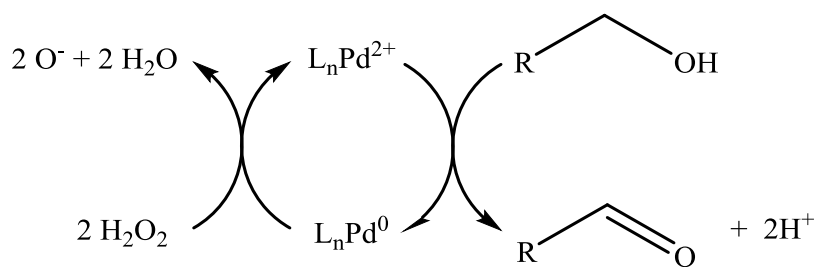
Il meccanismo ipotizzato per la reazione di ossidazione con  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalizzata da un complesso di palladio (II) è il seguente:



**Schema 3 - Meccanismo di reazione**

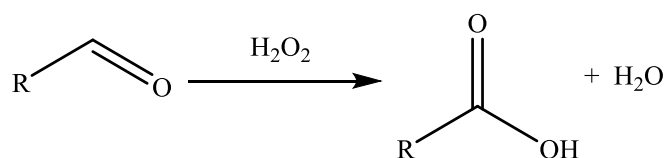
La specie attiva che si deve formare in situ è una specie  $\text{Pd}-(\text{H})(\text{X})$  sulla quale l'alcol coordina originando la specie Pd-alcossi e liberando l'acido  $\text{HX}$ . La specie Pd-alcossi subisce l'eliminazione riduttiva generando l'aldeide e una specie di  $\text{Pd}^0$ : queste specie devono essere riossimate per poter ricominciare il ciclo catalitico.

L' $\text{H}_2\text{O}_2$  è il reagente che ossida la specie  $\text{Pd}^0$  a  $\text{Pd}^{2+}$  secondo il ciclo di seguito riportato:



**Schema 4 - Ruolo dell' $\text{H}_2\text{O}_2$**

L'aldeide successivamente viene ossidata o da ossigeno liberato dalla  $\text{H}_2\text{O}_2$  o da specie perossidi che o radicali che potrebbero facilmente formarsi nell'ambiente di reazione, formando l'acido benzoico come riportato dello **schema 6**:



**Schema 5 - Ossidazione benzaldeide**

L'aggiunta del sodio acetato contribuisce ad aumentare la velocità di reazione in diversi modi: neutralizzando le specie  $\text{HX}$  influenzando positivamente l'attività del catalizzatore e facilitando la riossidazione del  $\text{Pd}^0$  a  $\text{Pd}^{2+}$ , questo evita anche la formazione irreversibile del precipitato nero di palladio metallico [64].

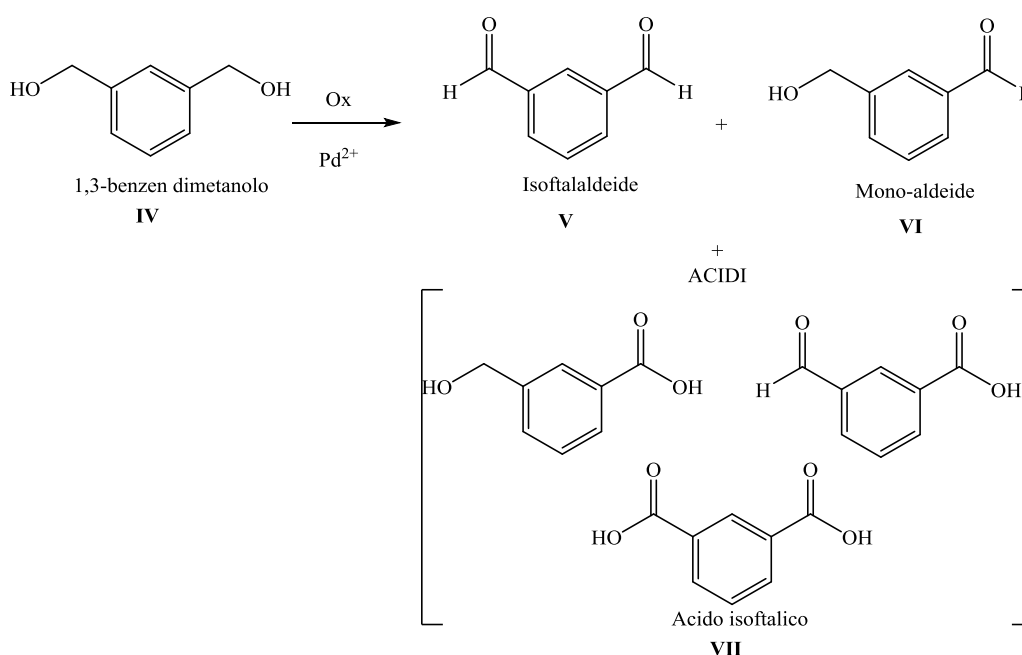
### 3.2. Ossidazione dell'1,3-benzen di metanolo

Il para, orto e meta xylene (o 1,2 – 1,3 – 1,4 benzen di metanolo) sono alcoli importanti nella chimica industriale perché portano alla formazione di plastiche, come il PET, mediante reazioni di polimerizzazione. Il m-xylene, inoltre, può essere ossidato ad isoftalaldeide, un antimicrobico ad uso medico [49].

Si è pensato di ossidare l'1,3 benzen dimetanolo in quanto presenta una struttura molecolare riconducibile all'alcol benzilico. Tenendo in considerazione i risultati ottenuti durante l'ossidazione dell'alcol benzilico, si vuole verificare come la presenza di un doppio gruppo  $-CH_2OH$  vada ad influenzare la selettività verso la formazione del prodotto desiderato, cioè l'isoftalaldeide.

L'ossidazione catalitica dell'1,3 benzen dimetanolo è stata condotta in presenza di un ossidante, quale  $H_2O_2$  o  $O_2$ . I catalizzatori utilizzati sono complessi azotati derivanti da Sali di palladio (II).

Si lavora in presenza di ter-butanolo come solvente di reazione e la reazione può portare ad una serie di prodotti mostrati nello **schema 7**.



**Schema 6 - Ossidazione dell'1,3-benzen dimetanolo**

Per effettuare questa reazione di ossidazione sono stati presi come riferimento i risultati ottenuti nelle ossidazioni dell'alcol benzilico.

### 3.2.1. Influenza della temperatura (T) di reazione sull'attività catalitica (preformato)

Utilizzando le condizioni di reazioni migliori delineate nei precedenti lavori di tesi riguardanti l'ossidazione dell'alcol benzilico, è stata effettuata l'ossidazione dell'1,3-benzeno di metanolo. Per cercare di delinare un profilo cinetico, la conversione è stata tenuta sotto il 100%.

Il complesso catalitico [Pd(OAc)<sub>2</sub>(DMPHEN)] utilizzato è stato precedentemente sintetizzato.

**Tabella 13 - Influenza della T**

Prova	T (°C)	Selettività monoaldeide (mmol %)	Selettività isoftalaldeide (mmol %)
<b>1</b>	110	43	21
<b>2</b>	90	53	0

Condizioni reazione: [Pd(OAc)<sub>2</sub>(DMPHEN)] = 0,004 mmol, 1,3-benzeno dimetanolico = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% = 2 mL, tempo di reazione = 1 ora, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.

Utilizzando tali condizioni di reazione la conversione arriva al 100%. Diminuendo la temperatura di reazione, il catalizzatore non è attivo e per questo motivo la conversione rimane troppo bassa (12%) con selettività nulla verso l'isofthalaldeide.

Per mantenere una conversione bassa, la **reazione 1** è stata condotta utilizzando un minor quantitativo di catalizzatore. In seguito si è studiato l'attività del catalizzatore all'aumentare della temperatura.

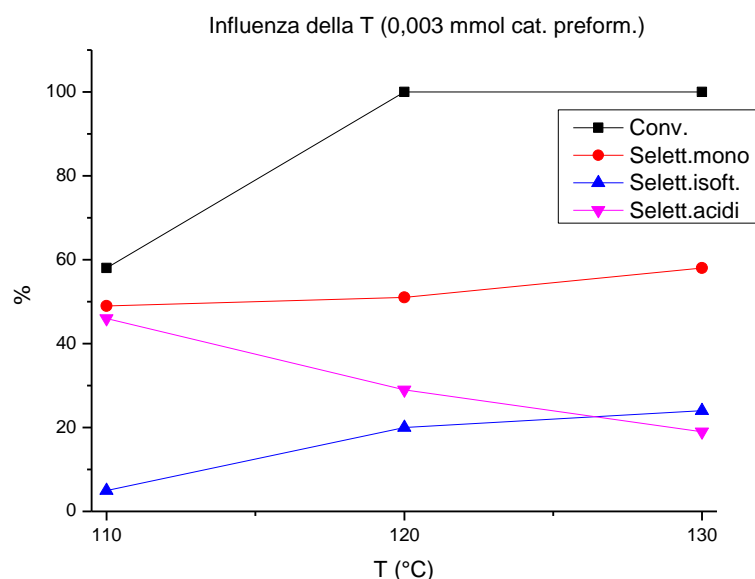
**Tabella 14 – Influenza della T con 0,003 mmol**

Prova	T (°C)	Selettività monoaldeide (mmol %)	Selettività isoftalaldeide (mmol %)
<b>3</b>	110	49	5
<b>4</b>	120	51	20
<b>5</b>	130	58	24

Condizioni reazione: [Pd(OAc)<sub>2</sub>(DMPHEN)] = 0,003 mmol, 1,3-benzeno dimetanolico = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% = 2 mL, tempo di reazione = 45 minuti, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.



All'aumentare della temperatura aumenta l'attività del catalizzatore ed aumentano le selettività dell'isofthalaldeide e della monoaldeide.



**Figura 20 - Influenza della T con 0,003 mmol**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 14**

Man mano che la temperatura aumenta la soluzione recuperata dopo ciascuna reazione, assume un colore che varia dal giallognolo – arancione – fino al marroncino. Ciò sta a significare che probabilmente all'aumentare della T si favorisce anche la decomposizione del catalizzatore stesso. Per studiare un profilo cinetico con una conversione inferiore al 100% e per evitare che il catalizzatore decomponga le successive reazioni sono state condotte a 110°C.

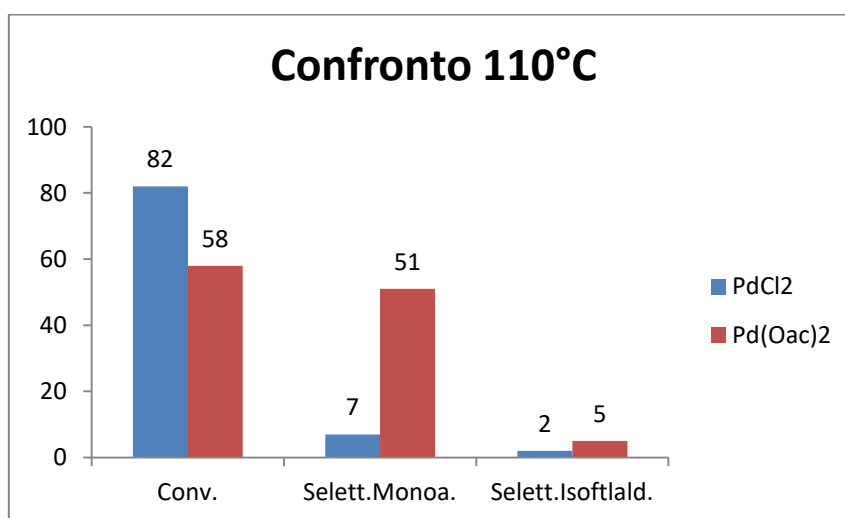
Poiché dalla sperimentazione precedente abbiamo visto che il catalizzatore con miglior attività e selettività nelle reazioni di ossidazione dell'alcol benzilico è  $[PdX_2(DMPHEN)]$  (con  $X = Cl, OAc$ ), le prove sono state effettuate con tale catalizzatore, come riportato in **tabella 15**.

**Tabella 15 – Confronto [Pd(OAc)<sub>2</sub>(DMPHEN)] e [PdCl<sub>2</sub>(DMPHEN)]**

Prova	Catalizzatore	T (°C)	Selettività monoaldeide (mmol %)	Selettività isoftalaldeide (mmol %)
1	PdCl <sub>2</sub> (DMPHEN)	110	7	2
2	Pd(OAc) <sub>2</sub> (DMPHEN)	110	51	5
3	PdCl <sub>2</sub> (DMPHEN)	120	20	5
4	Pd(OAc) <sub>2</sub> (DMPHEN)	120	49	20

Condizioni reazione: 1,3-benzen dimetanolo = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% = 2 mL, tempo di reazione = 45 minuti, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.

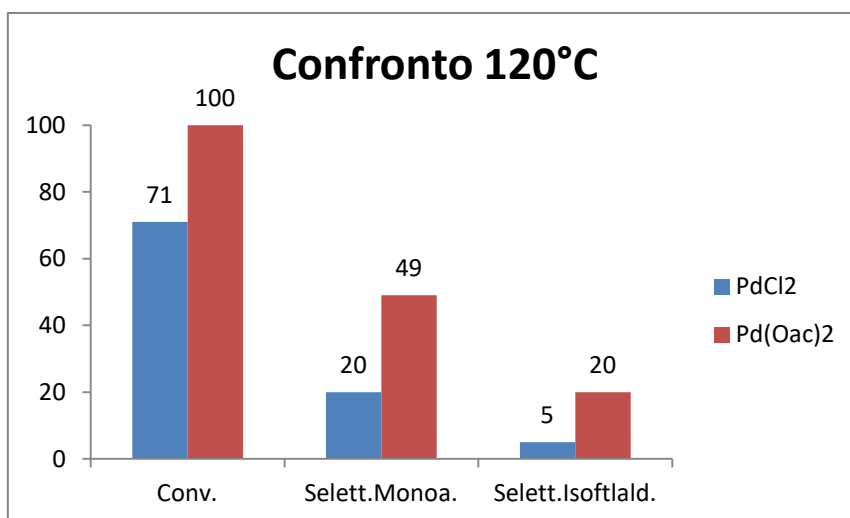
Tramite le **figure 37,38** si osserva come, nel caso dell'ossidazione dell'1,3 benzen di metanolo, il catalizzatore con attività migliore è [PdCl<sub>2</sub>(DMPHEN)], mentre il più selettivo verso monoaldeide e isoftalaldeide è [Pd(OAc)<sub>2</sub>(DMPHEN)].



**Figura 21 - confronto a 110°C**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 15**

Aumentando la temperatura (120°C), [Pd(OAc)<sub>2</sub>(DMPHEN)] risulta essere più attivo e selettivo. Le successive prove di ossidazione sono state eseguite con [Pd(OAc)<sub>2</sub>(DMPHEN)].



**Figura 22 - Confronto a 120°C**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 15**

### 3.2.2. Influenza del solvente sull'attività catalitica (preformato)

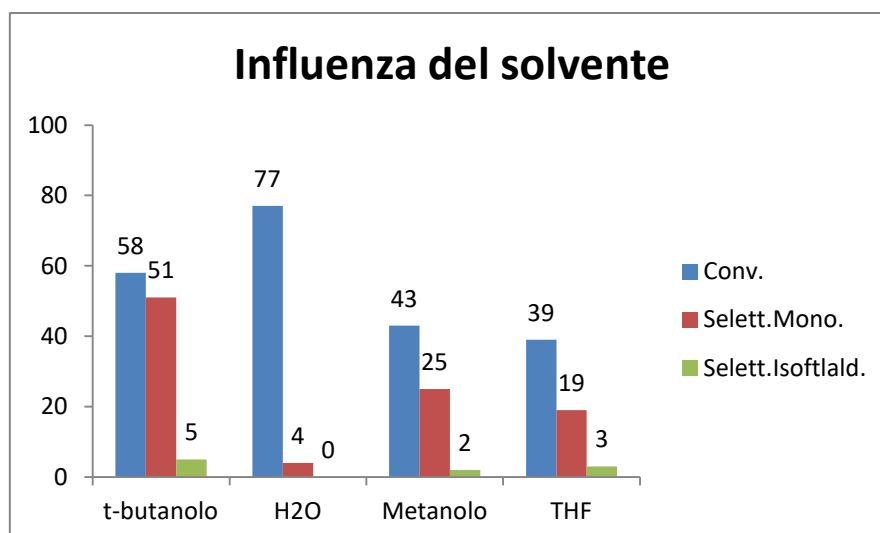
Il ter-butanolo è stato scelto come solvente green (**Errore. Il segnalibro non è definito.**) e come buon solvente miscibile (**Errore. Il segnalibro non è definito.**) con H<sub>2</sub>O. In **tabella 16** sono riportate le prove fatte col altri solventi per vedere se variava le selettività verso l'isofталaldeide.

**Tabella 16– Influenza del solvente**

Prova	Solvente (5 mL)	Selettività monoaldeide (mmol %)	Selettività isofталaldeide (mmol %)
<b>1</b>	t-butanolo	51	5
<b>2</b>	H <sub>2</sub> O	4	0
<b>3</b>	Metanolo	25	2
<b>4</b>	THF	19	3

Condizioni reazione: [Pd(OAc)<sub>2</sub>(DMPHEN)] = 0,003 mmol, 1,3-benzen dimetanolo = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% = 2 mL, T di reazione = 110°C, tempo di reazione = 45 minuti, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.

Dalla **figura 39** si osserva come l'acqua sia un pessimo solvente perché catalizza la formazione di acidi. Il miglior solvente è il ter-butanolo.



**Figura 23 - effetto del solvente**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 16**

### 3.2.3. Influenza della base sull'attività catalitica (preformato)

La presenza di una base è necessaria. Sono state fatte diverse prove utilizzando una base debole (NaOAc) e una base forte (NaOH). Di seguito i risultati ottenuti:

**Tabella 17 – Influenza della base debole**

Prova	NaOAc (mmol)	Selettività monoaldeide (mmol %)	Selettività isoftalaldeide (mmol %)
<b>1</b>	x	29	0
<b>2</b>	0,040	51	4
<b>3</b>	0,488	51	5
<b>4</b>	1,219	54	5
<b>5</b>	2,194	46	3

Condizioni reazione:  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{DMPHEN})] = 0,003$  mmol, 1,3-benzen dimetanolo = 2,171 mmol, t-butanolo = 5 mL,  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% = 2 mL, T di reazione = 110°C, tempo di reazione = 45 minuti, pressione  $\text{N}_2 = 8$  atm.

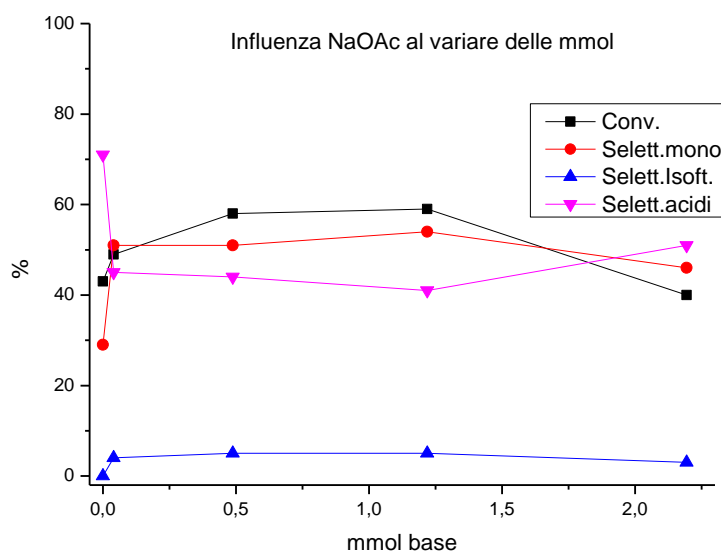
La reazione di ossidazione dell'1,3 benzen di metanolo necessita della presenza di una base. Il catalizzatore  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{DMPHEN})]$  presenta una velocità iniziale elevata nelle reazioni di

ossidazione degli alcoli. I leganti, però, subiscono a loro volta una parziale ossidazione a causa degli intermedi idroperossidici generati dalla parziale decomposizione dell' $\text{H}_2\text{O}_2$ .

In riferimento a quanto riportato in letteratura, la presenza di un sito di coordinamento libero e la presenza di una base di acetato, sono caratteristiche chiave che consentono la rapida deidrogenazione degli alcoli [65]. E' stato dimostrato come la presenza di una base migliori la nucleofilicità dell'alcol e potrebbe favorire la formazione di sodio alcossido promuovendo la coordinazione al palladio.

Secondo gli autori [66], la specie Pd-H, generatasi nel ciclo catalitico, subisce eliminazione riduttiva dando  $\text{Pd}^0$  che a sua volta viene riossidato a  $\text{Pd}^{2+}$  tramite la presenza di  $\text{H}_2\text{O}_2$ . L'aggiunta di acetato di sodio impedisce la precipitazione di  $\text{Pd}^0$  come solido nero/argentato [52].

L'assenza della base debole rende il catalizzatore poco attivo e porta selettivamente alla formazione di acido. Situazione analoga ad un grande eccesso di base, ovvero l'attività del catalizzatore diminuisce ed aumenta la formazione di acido. Nelle situazioni intermedie, cioè 3-100 mg, la situazione resta invariata.



**Figura 24 – influenza dell'NaOAc**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 17**

Le reazioni sono state condotte utilizzando 40mg di NaOAc (0,488 mmol). Lo stesso rapporto molare è stato associato ad una base forte (NaOH) per vedere come variava la situazione.

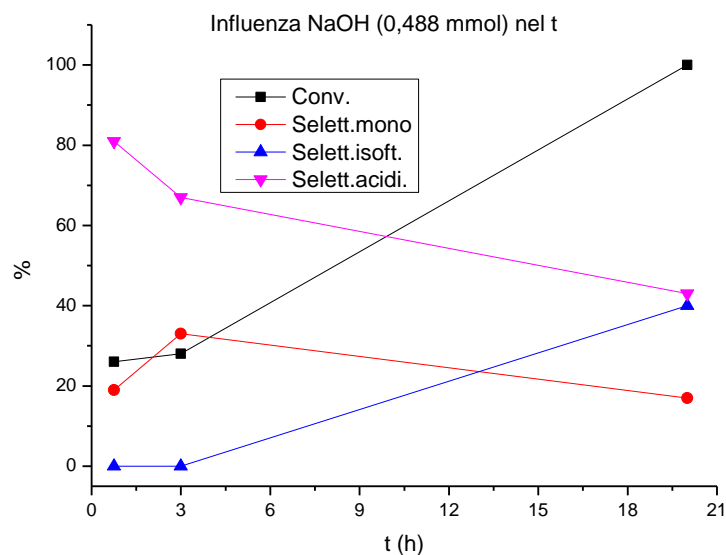
**Tabella 18 - base forte nel tempo**

Prova	t (h)	Selettività monoaldeide (mmol %)	Selettività isoftaldeide (mmol %)
<b>1</b>	0,75	19	0
<b>2</b>	3	33	0
<b>3</b>	20	17	40

Condizioni reazione:  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{DMPHEN})] = 0,003$  mmol, 1,3-benzen dimetanolo = 2,171 mmol, t-butanolo = 5 mL,  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% = 2 mL, T di reazione =  $110^\circ\text{C}$ , tempo di reazione = 45 minuti, pressione  $\text{N}_2 = 8$  atm.

Dalla **figura 41** si osserva come la base forte sia poco selettiva nei confronti delle aldeidi. Inoltre, a distanza di poco tempo, il catalizzatore è poco attivo.

A distanza di 20h la conversione arriva al 100%. Probabilmente, non appena si raggiunge l'equilibrio di reazione, la percentuale di acido diminuisce ed aumenta l'isoftaldeide.



**Figura 25 – Influenza NaOH**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 18**

Le prove con NaOH non sono state portate avanti.

### 3.2.4. Attività e selettività del catalizzatore preformato

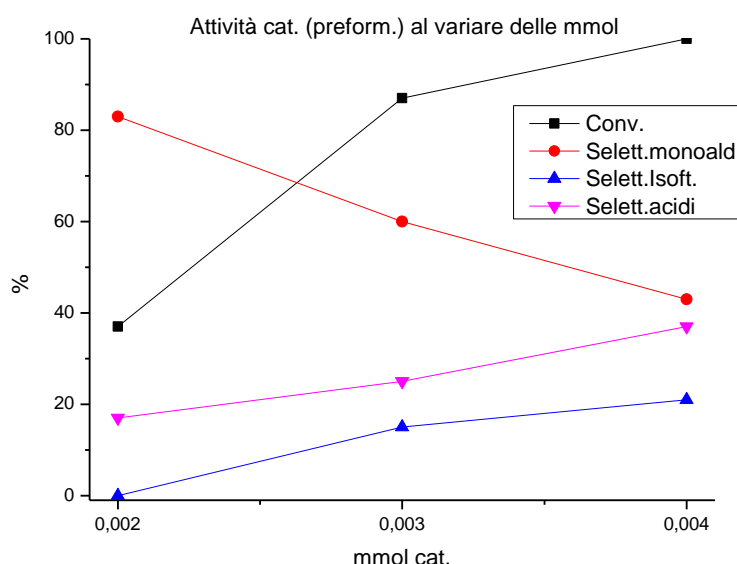
L'ossidazione del 1,3 benzen di metanolo necessita di un catalizzatore. La reazione condotta in assenza di esso, preformato o IN SITU, da esito negativo.

**Tabella 19 – mmol catalizzatore / 1h**

Prova	[Pd(OAc) <sub>2</sub> (DMPHEN)] (mmol Pd)	Selettività monoaldeide (mmol %)	Selettività isoftalaldeide (mmol %)
<b>1</b>	0,002	83	0
<b>2</b>	0,003	60	15
<b>3</b>	0,004	43	21

Condizioni reazione: 1,3-benzen dimetanolo = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% = 2 mL, T di reazione = 110°C, tempo di reazione = 60 minuti, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.

All'aumentare della concentrazione di Pd<sup>2+</sup> aumenta l'attività del catalizzatore. Il giusto compromesso lo si ottiene per 0,003 mmol perché la selettività verso gli acidi è bassa (20%). La monoaldeide, formata preferenzialmente, si ossida dando l'isoftalaldeide.



**Figura 26 - attività catalizzatore al variare delle mmol**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 19**

Stabilite le mmol ideali di Pd<sup>2+</sup> (0,003 mmol), sono state fatte alcune prove per verificare se un eccesso di legante (neocuproina) potesse influenzare o meno la reazione.

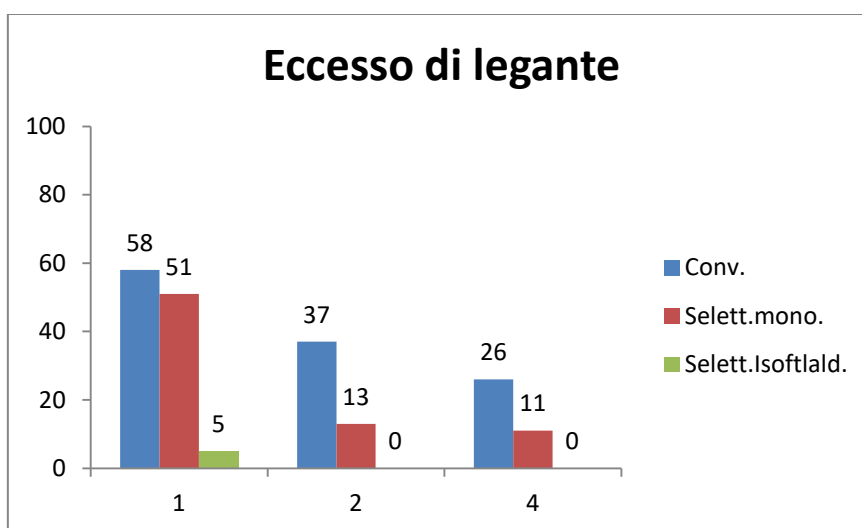
Le prove sono riportate in **tabella 20**:

**Tabella 20 – 45 minuti**

Prova	(eq. DMPHEN)	Selettività monoaldeide (mmol %)	Selettività isoftalaldeide (mmol %)
<b>1</b>	1	51	5
<b>2</b>	2	13	0
<b>3</b>	4	11	0

Condizioni reazione: [Pd(OAc)<sub>2</sub>(DMPHEN)] = 0,003 mmol, 1,3-benzen dimetanolo = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% = 2 mL, T di reazione = 110°C, tempo di reazione = 45 minuti, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.

Come si può osservare in **figura 43**, un eccesso di legante è controproducente sotto ogni aspetto. Per questo motivo conviene lavorare con un rapporto 1:1 / Pd<sup>2+</sup>:neocuproina.



**Figura 27- effetto del legante**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 20**

Sono state effettuate prove anche utilizzando un sistema catalitico diverso:



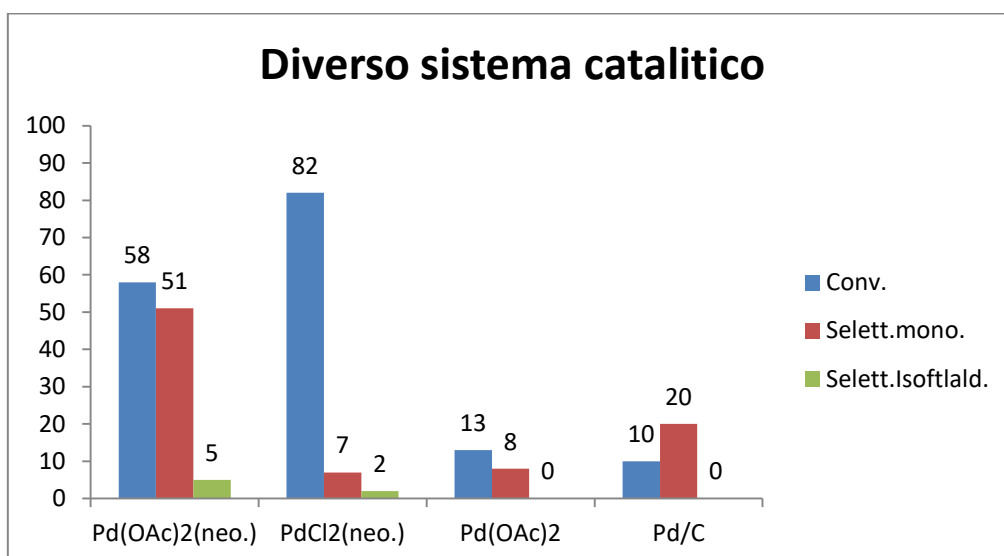
**Tabella 21 – Diverso sistema catalitico**

Prova	Catalizzatore (0,003 mmol)	Selettività monoaldeide (mmol %)	Selettività isoftalaldeide (mmol %)
<b>1</b>	[Pd(OAc) <sub>2</sub> (DMPHEN)]	51	5
<b>2</b>	[PdCl <sub>2</sub> (DMPHEN)]	7	2
<b>3</b>	Pd(OAc) <sub>2</sub>	8	0
<b>4</b>	Pd/C	20	0

Condizioni reazione: 1,3-benzen dimetanolo = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% = 2 mL, T di reazione = 110°C, tempo di reazione = 45 minuti, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.

A differenza di quanto riscontrato durante le ossidazioni dell'alcol benzilico, il catalizzatore [PdCl<sub>2</sub>(DMPHEN)] risulta avere una selettività notevolmente inferiore nei confronti delle aldeidi.

Dalla **figura 44** si evince come il catalizzatore da preferire è [Pd(OAc)<sub>2</sub>(DMPHEN)].



**Figura 28 - diverso sistema catalitico**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 21**

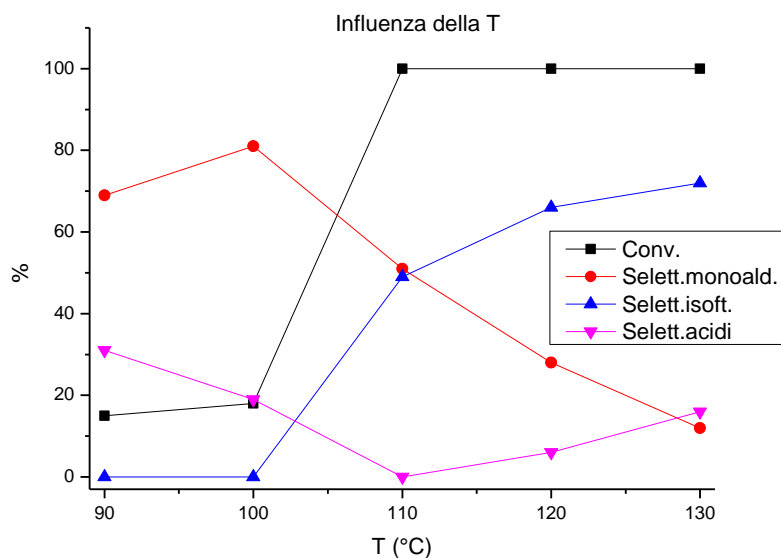
### 3.2.5. Influenza della temperatura (T) di reazione sull'attività catalitica (IN SITU)

L'attività del catalizzatore preformato è stata confrontata con il catalizzatore preparato in SITU. Ciò significa che il sale di palladio (II) acetato e il legante neocuproina sono stati pesati e aggiunti tal quali nel becher di reazione.

**Tabella 22 - influenza della T**

Prova	T (°C)	Selettività monoaldeide (mmol %)	Selettività isoftaldeide (mmol %)
1	90	69	0
2	100	81	0
3	110	51	49
4	120	28	66
5	130	12	72

Condizioni reazione: Pd(OAc)<sub>2</sub> = 0,004 mmol, DMPHEN = 3 equivalenti, 1,3-benzen dimetanolo = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% = 2 mL, tempo di reazione = 5 ore, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.



**Figura 29 - Influenza della T**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 22**

Si deduce che il catalizzatore, sia esso preformato o in SITU, ha bisogno di una temperatura minima per attivarsi. Tale temperatura risulta essere 110°C.

All'aumentare della temperatura diminuisce la formazione della monoaldeide perché essa viene ossidata all'isofталaldeide. A mano a mano che si forma l'isofталaldeide iniziando a formarsi acidi.

### 3.2.6. influenza del tempo (t) di reazione sull'attività catalitica (preformato)

Stabilita la temperatura di reazione ottimale (110°C), si è studiato l'effetto della conversione e selettività al variare del tempo.

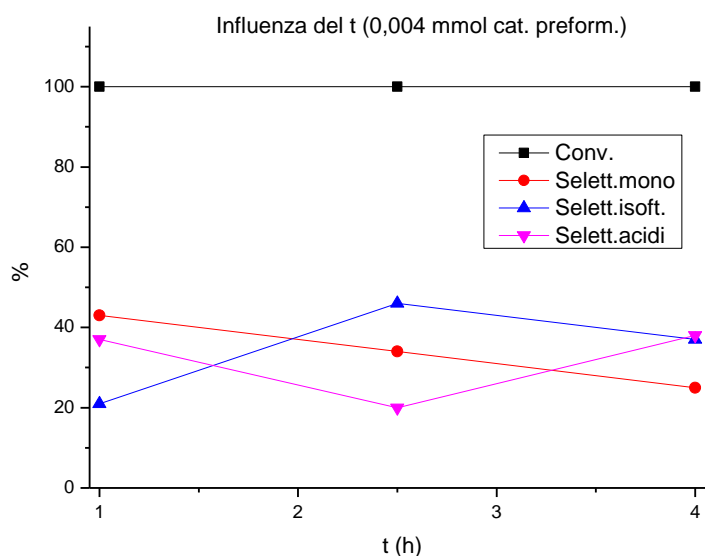
**Tabella 23 - influenza del tempo con 0,004 mmol**

Prova	t (h)	Selettività monoaldeide (mmol %)	Selettività isofталaldeide (mmol %)
<b>1</b>	4	25	37
<b>2</b>	2 1/2	34	46
<b>3</b>	1	43	21

Condizioni reazione:  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{DMPHEN})] = 0,004 \text{ mmol}$ , 1,3-benzen dimetanolo = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL,  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% = 2 mL, T di reazione = 110°C, pressione  $\text{N}_2 = 8 \text{ atm}$ .

Come raffigurato in **figura 46** utilizzando 0,004 mmol di  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{DMPHEN})]$  l'attività del catalizzatore resta invariata. Il catalizzatore è selettivo verso la formazione di monoaldeide, infatti, dopo nemmeno un'ora si ha il 43%. A mano a mano che passa il tempo la % di monoaldeide diminuisce fino a che il gruppo alcolico non viene ossidato in gruppo aldeidico.

A 110°C, dopo 2 ore e mezza, si ha il massimo di isofталaldeide (46%) e il minimo di acido. La monoaldeide diminuisce sempre di più nel tempo ossidandosi. Andando verso le 4 ore, la monoaldeide rimasta si converte in isofталaldeide che in parte si ossida ad acido.



**Figura 30 - influenza del tempo con 0,004 mmol**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 23**

I possibili prodotti di reazione sono cinque. Utilizzando un substrato rigido ed ingombrato in posizione 1,3 da due gruppi  $-\text{CH}_3\text{OH}$ , la sua coordinazione al catalizzatore diventa sempre più difficile man mano che esso viene ossidato. E' per questo motivo che, probabilmente, affinché si formi l'isofthalaldehyde è necessario avere una quantità minima (circa 50%) di monoaldehyde.

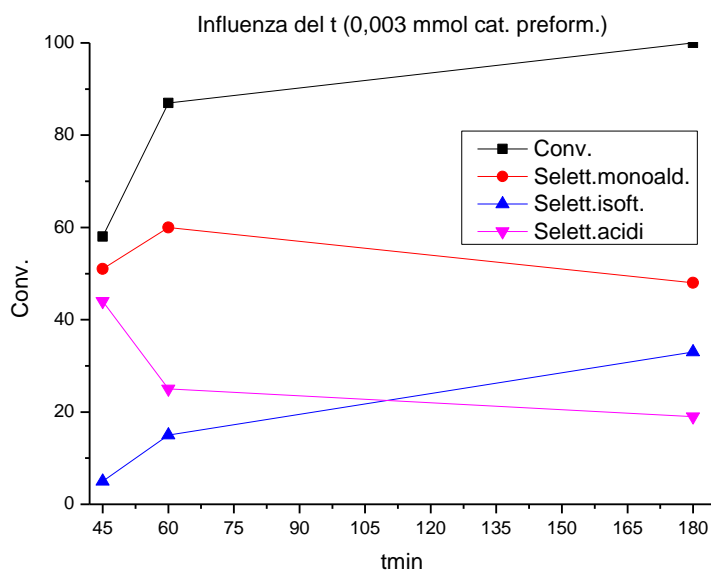
Come riportato in **tabella 24** un comportamento del tutto analogo si riscontra utilizzando una concentrazione minore di catalizzatore:

**Tabella 24 - Influenza del tempo con 0,003 mmol**

Prova	t (min)	Selettività monoaldehyde (mmol %)	Selettività isofthalaldehyde (mmol %)
<b>1</b>	45	51	5
<b>2</b>	60	60	15
<b>3</b>	180	48	33

Condizioni reazione:  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{DMPHEN})] = 0,003 \text{ mmol}$ , 1,3-benzen dimetanolo = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL,  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% = 2 mL, T di reazione = 110°C, pressione  $\text{N}_2 = 8 \text{ atm}$ .

Come raffigurato in **figura 47** utilizzando una concentrazione minore di  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{DMPHEN})]$  (0,003 mmol) l'attività del catalizzatore aumenta all'aumentare del tempo. Il catalizzatore è selettivo verso la formazione di monoaldeide. A mano a mano che passa il tempo la % di monoaldeide diminuisce perché il gruppo alcolico viene ossidato in gruppo aldeidico. Dopo 3 ore, si ha il massimo di isoftalaldeide e il minimo di acido.



**Figura 31 - influenza del tempo con 0,003 mmol**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 24**

### 3.2.7. Influenza del tempo (t) di reazione sull'attività catalitica (IN SITU)

Il tempo di reazione è stato studiato col catalizzatore in SITU, utilizzando 3 equivalenti di neocuproina. Il tempo è stato studiato in relazione alle temperature di 130, 120 e 110°C.

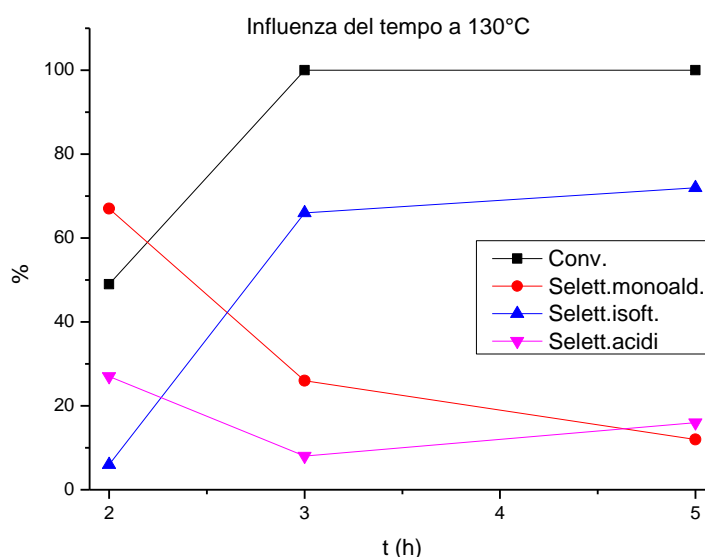
**Tabella 25 – influenza del tempo a 130°C**

Prova	t (h)	Selettività monoaldeide (mmol %)	Selettività isoftalaldeide (mmol %)
<b>1</b>	2	67	6
<b>2</b>	3	26	66
<b>3</b>	5	12	72

Condizioni reazione: Pd(OAc)<sub>2</sub> = 0,004 mmol, DMPHEN = 3 equivalenti, 1,3-benzen dimetanolo = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% = 2 mL, T di reazione = 130°C, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.

Come precedentemente spiegato, il catalizzatore è molto attivo a 130°C. Infatti, come raffigurato in **figura 48** la conversione arriva al 100% dopo 3 ore.

La monoaldeide si forma molto velocemente perché il gruppo alcolico –CH<sub>3</sub>OH si coordina velocemente al complesso catalitico. A mano a mano che si raggiunge l'equilibrio di reazione, la monoaldeide diminuisce ossidandosi ad isoftalaldeide.



**Figura 32 - effetto del tempo a 130°C**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 25**

Dopo 3 ore a 130°C si ha la situazione ideale, ovvero massima isoftalaldeide, minimo acido e minima monoaldeide. A distanza di 5 ore l'isoftalaldeide si ossida generando acido.

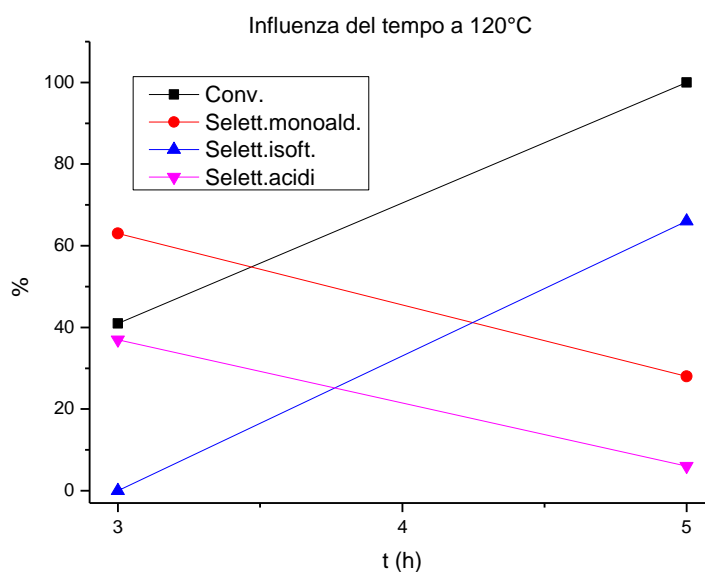
In **tabella 26** si riporta la situazione a 120°C:

**Tabella 26 – Influenza del tempo a 120°C**

Prova	t (h)	Selettività monoaldeide (mmol %)	Selettività isoftalaldeide (mmol %)
<b>1</b>	3	63	0
<b>2</b>	5	28	66

Condizioni reazione: Pd(OAc)<sub>2</sub> = 0,004 mmol, DMPHEN = 3 equivalenti, 1,3-benzen dimetanolo = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% = 2 mL, T di reazione = 120°C, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.

In **figura 49** è riportato un andamento simile alla situazione 3h a 130°C, vale a dire massima conversione, massima selettività verso l'isoftalaldeide e minima verso gli acidi. Il catalizzatore è attivo anche a 120°C, ma è meno soggetto alla decomposizione. Inoltre, è probabile che la reazione che catalizza l'ossidazione dell'isoftalaldeide necessiti di temperature più elevate (130°C x 5h) oppure di tempi molto più lunghi (120°C x >5h).



**Figura 33 - influenza del tempo a 120°C**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 26**

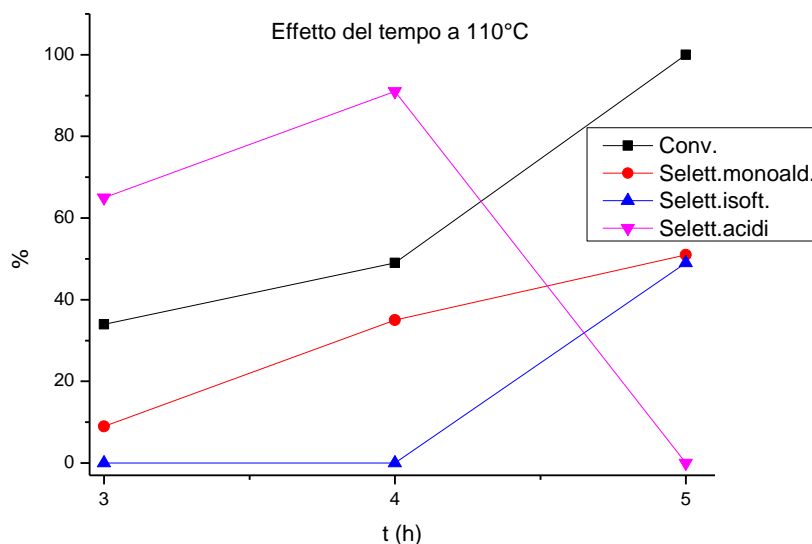
Infine, in **tabella 27** è riportata la situazione a 110°C:

**Tabella 27 – Influenza del tempo a 110°C**

Prova	t (h)	Selettività monoaldeide (mmol %)	Selettività isoftalaldeide (mmol %)
2	3	9	0
2	4	35	0
3	5	51	49

Condizioni reazione: Pd(OAc)<sub>2</sub> = 0,004 mmol, DMPHEN = 3 equivalenti, 1,3-benzen dimetanolo = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% = 2 mL, T di reazione = 110°C, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.

Come si può osservare in **figura 50** il catalizzatore risulta essere poco attivo per tempi brevi a 110°C, infatti si ha una conversione del 100% solo dopo 5 ore. Si può supporre, però, che a mano a mano che si viene a formare la monoaldeide essa si ossidi preferenzialmente a mono-acido piuttosto che ad isoftalaldeide. È per questo motivo che dopo 4 ore si ha il massimo di acido e 0% di isoftalaldeide.



**Figura 34 - Influenza del tempo a 110°C**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 27**

Il motivo per il quale si è deciso di condurre le reazioni a 110°C e non a temperature superiori è dovuto al fatto che dopo 5 ore a 110°C la percentuale di acido sia pari a 0. Come si può osservare dalla **figura 50**, infatti, la formazione della monoaldeide e dell'isoftalaldeide procedono



contemporaneamente. Ciò sta a significare che, probabilmente, non appena si viene a generale la monoaldeide il gruppo  $-\text{CH}_3\text{OH}$  viene ossidando preferenzialmente a  $-\text{CHO}$  dando l'isofthalaldeide.

Il catalizzatore è sicuramente più attivo ad elevate temperature ( $130^\circ\text{C}$ ), però è più selettivo verso la formazione di acidi.

### 3.2.8. attività catalizzatore (IN SITU)

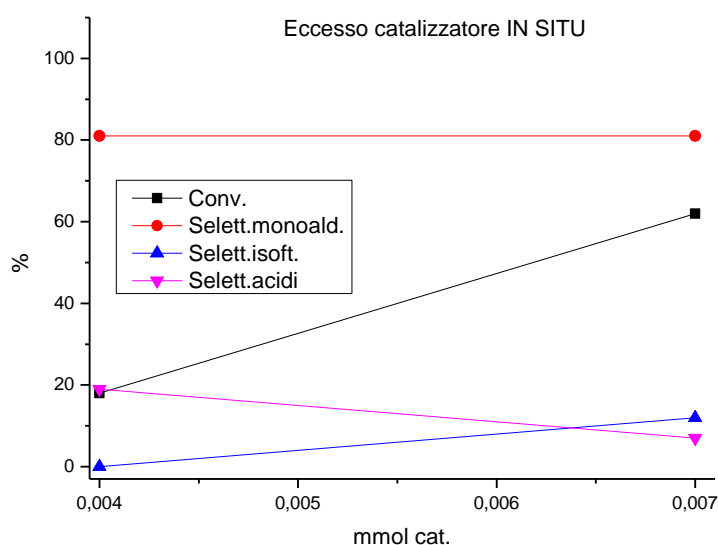
Nei paragrafi precedenti è stato analizzato in modo approfondito l'effetto della temperatura e del tempo di reazione. Tali reazioni sono state condotte utilizzando sempre 0,004 mmol di  $\text{Pd}^{2+}$ . In particolar modo, nel **paragrafo 3.2.5** è stato studiato l'effetto della temperatura e si è visto come, per temperature inferiori ai  $100^\circ\text{C}$ , il catalizzatore sia poco attivo e per nulla selettivo verso l'isofthalaldeide.

In **tabella 28** sono riportati i risultati ottenuti aumentando le mmol di  $\text{Pd}^{2+}$  a bassa temperatura:

**Tabella 28 - Eccesso catalizzatore**

Prova	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (mmol)	Selettività monoaldeide (mmol %)	Selettività isofthalaldeide (mmol %)
<b>17</b>	0,004	81	0
<b>20</b>	0,007	81	12

Condizioni reazione: neocuproina = 3 equivalenti, 1,3-benzen dimetanolo = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL,  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% = 2 mL, T di reazione =  $100^\circ\text{C}$ , tempo di reazione = 5 ore, pressione  $\text{N}_2$  = 8 atm.



**Figura 35 - eccesso catalizzatore**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 28**

Aumentando la concentrazione di catalizzatore la situazione migliora. Aumentando la concentrazione però diminuisce il rapporto substrato catalizzatore. Si passa da un rapporto S/C di 550 (0,004 mmol) a 310 (0,007 mmol). È preferibile, dunque, lavorare a temperatura superiore piuttosto che aumentare la concentrazione di catalizzatore.

### 3.2.9. *Influenza dell'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sull'attività catalitica*

Affinché la reazione di ossidazione abbia esito positivo è necessaria la presenza di un ossidante. La reazione condotta in assenza di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> non ha dato risultati.

### 3.2.10. *Influenza dell'O<sub>2</sub> sull'attività catalitica*

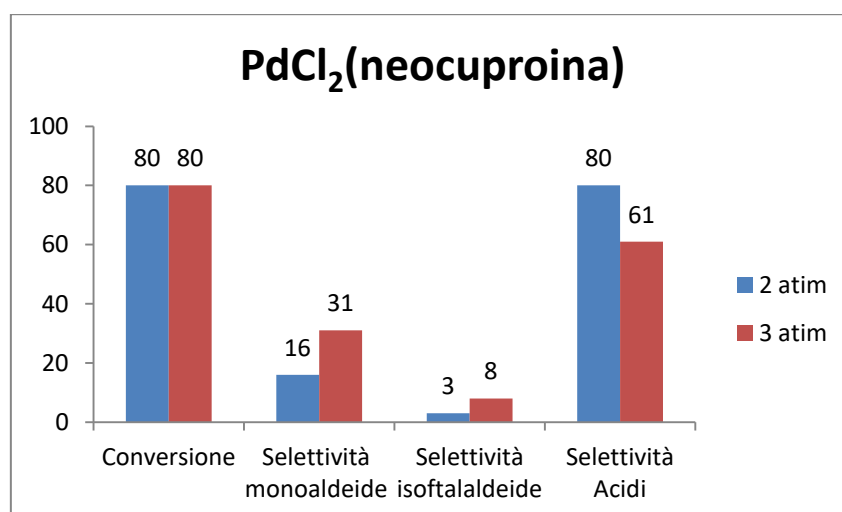
Esattamente come per l'ossidazione dell'alcol benzilico, anche per l'1,3 benzen di metanolo è stato studiato l'effetto di O<sub>2</sub> al posto di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sull'attività catalitica del [PdX<sub>2</sub>(DMPHEN)] (con X<sub>2</sub> = Cl<sub>2</sub>, OAc<sub>2</sub>).

**Tabella 29 – Influenza dell O<sub>2</sub>**

Prova	Atm O <sub>2</sub>	Catalizzatore (0,004 mmol)	Selettività monoaldeide (mmol %)	Selettività isoftalaldeide (mmol %)
<b>1</b>	2	[PdCl <sub>2</sub> (DMPHEN)]	16	3
<b>2</b>	3	[PdCl <sub>2</sub> (DMPHEN)]	31	8
<b>3</b>	2	[Pd(OAc) <sub>2</sub> (DMPHEN)]	24	3
<b>4</b>	3	[Pd(OAc) <sub>2</sub> (DMPHEN)]	44	9

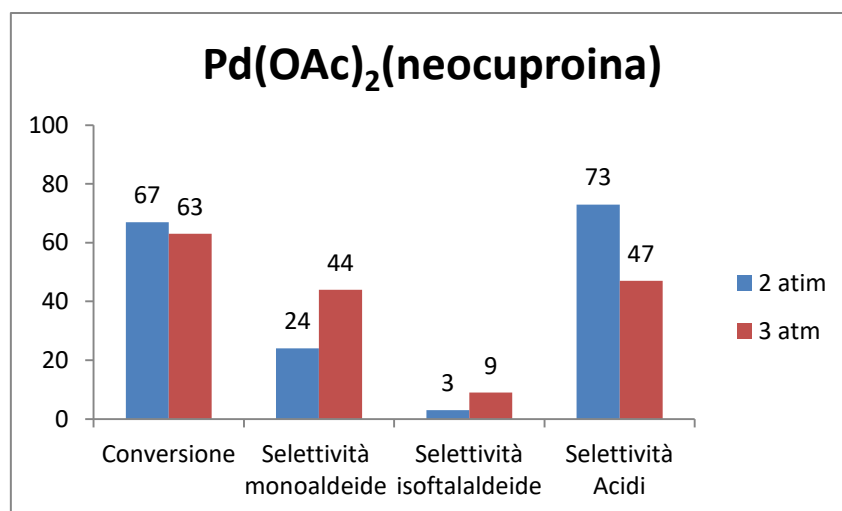
Condizioni reazione: 1,3-benzen dimetanolo = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 10 mL, T di reazione = 110°C, tempo di reazione = 45 minuti, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.

Dalle **figure 52,53** si osserva come all'aumentare della pressione di ossigeno aumenti la selettività nei confronti delle aldeidi.



**Figura 36 – effetto O<sub>2</sub> con PdCl<sub>2</sub>(neocuproina)**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 29**



**Figura 37 - effetto O<sub>2</sub> con Pd(OAc)<sub>2</sub>(neocuproina)**

Condizioni di reazione: vedi **tabella 29**

In **tabella 30** è riportato il confronto tra reazione condotta in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> o con O<sub>2</sub>.

**Tabella 30 - Confronto O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Prova	Ox	Catalizzatore (0,004 mmol)	Selettività monoaldeide (mmol %)	Selettività isoftalaldeide (mmol %)
<b>1</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[PdCl <sub>2</sub> (DMPHEN)]	7	2
<b>2</b>	3 O <sub>2</sub>	[PdCl <sub>2</sub> (DMPHEN)]	31	8
<b>3</b>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	[Pd(OAc) <sub>2</sub> (DMPHEN)]	51	5
<b>4</b>	3 O <sub>2</sub>	[Pd(OAc) <sub>2</sub> (DMPHEN)]	44	9

Condizioni reazione: 1,3-benzen dimetanolo = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo, T di reazione = 110°C, tempo di reazione = 45 minuti, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.

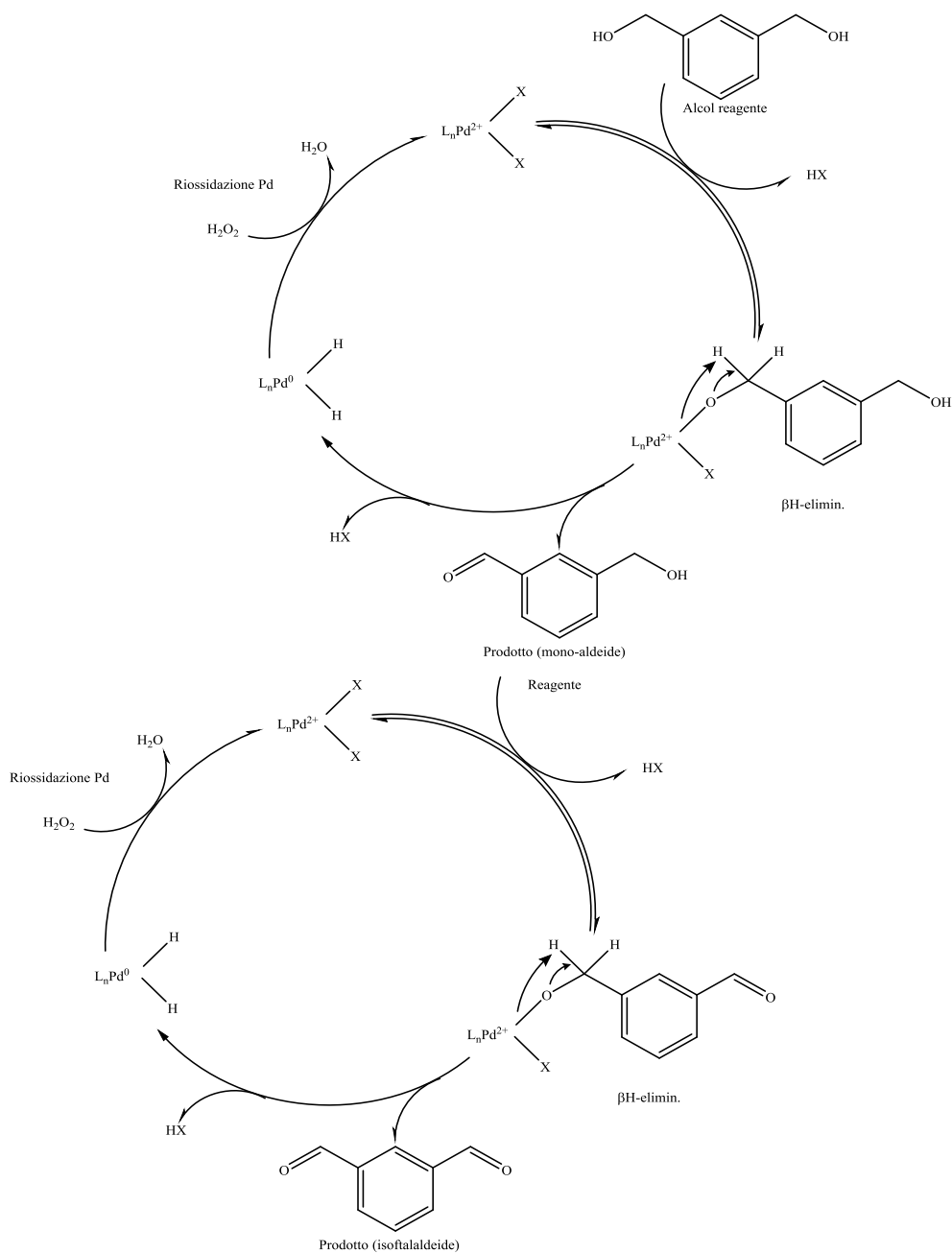
Come si può osservare la in **tabella 30**, l'uso di ossigeno rende la **prova 2** più selettiva nei confronti delle aldeidi rispetto alla reazione condotta in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Questo probabilmente è dovuto al fatto che, come dimostrato precedentemente, la reazione svolta in acqua come solvente favorisce la formazione di acidi. Inoltre [PdCl<sub>2</sub>(DMPHEN)] non è il miglior catalizzatore con il quale far avvenire questa reazione.

Le **prove 3 e 4**, svolte con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> danno risultati confrontabili.

In riferimento al **paragrafo 3.1.6** riguardante l'effetto dell'O<sub>2</sub> nelle reazioni di ossidazione dell'alcol benzilico, si può osservare come il comportamento sia in netto contrasto. All'aumentare della pressione di ossigeno la selettività dell'ossidazione dell'alcol benzilico andava verso l'acido benzoico.

### 3.2.11. Meccanismo di reazione

Il meccanismo ipotizzato per la reazione di ossidazione con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalizzata da un complesso di palladio (II) è il seguente:

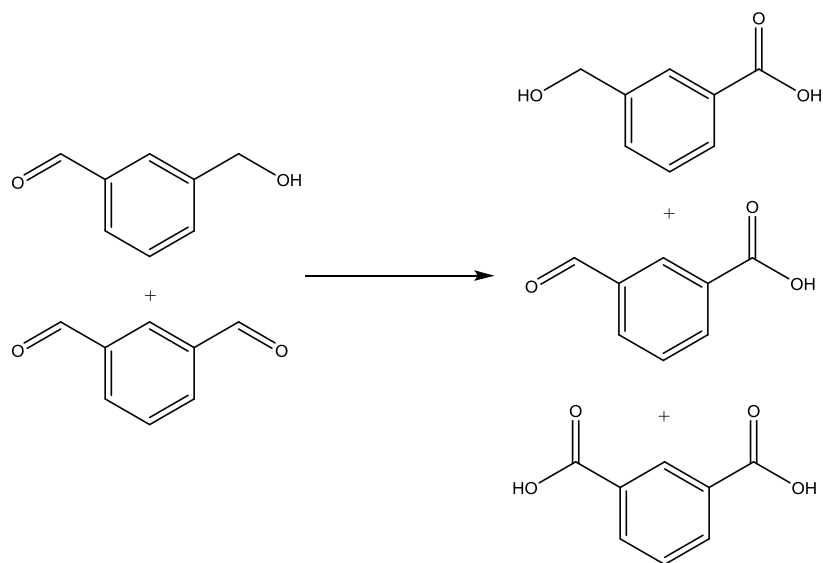


**Schema 7 - Meccanismo di reazione**

La specie Pd-(H)(X) subisce l'eliminazione riduttiva generando HX e Pd<sup>0</sup>; queste specie devono essere riossimate per poter ricominciare il ciclo catalitico.

L'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ossida la specie Pd<sup>0</sup> a Pd<sup>2+</sup> secondo il meccanismo riportato nello **schema 5, paragrafo 3.1.8**.

L'isofthalaldeide e la mono-aldeide possono incorrere a loro volta in ossidazioni come illustrato nello **schema 9**:



**Schema 8 - Ossidazione benzaldeide**

L'aggiunta del sodio acetato contribuisce ad aumentare la velocità di reazione in diversi modi: rende il pH basico influenzando positivamente l'attività del catalizzatore e facilita la riossidazione del Pd<sup>0</sup> a Pd<sup>2+</sup> evitando la formazione irreversibile del precipitato nero di palladio metallico [52].

### 3.3. Ossidazione dell'isofthalaldeide

L'isofthalaldeide (**V**) è il prodotto desiderato nelle reazioni di ossidazione dell'1,3 benzen di metanolo. Ne è stata studiata la sua ossidazione, mantenendo costanti le condizioni di reazioni sopra trovate, per vedere che effetto aveva il tempo e la base.

Durante l'ossidazione dell'alcol si era osservato come la base forte NaOH desse dei risultati apprezzabili solo dopo le 20h di reazione.

#### 3.3.1. Influenza della base debole/forte

**Tabella 31 – influenza della base debole/forte**

Prova	t (h)
NaOAc (0,488 mmol)	
<b>1*</b>	0,75
<b>2</b>	0,75
<b>3</b>	20
NaOH (0,488 mmol)	
<b>4*</b>	0,75
<b>5</b>	0,75
<b>6</b>	20

Condizioni reazione:  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{DMPHEN})] = 0,003 \text{ mmol}$ , isofthalaldeide = 2,171 mmol, t-butanol = 5 mL,  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% = 2 mL, T di reazione = 110°C, pressione  $\text{N}_2 = 8 \text{ atm}$ .

Le **reazioni 1 e 4** hanno dato esito negativo. La reazione di ossidazione deve essere condotta in presenza di un catalizzatore.

Le **reazioni 2 e 5**, invece, hanno avuto una conversione del 70%. Tramite analisi GC si è riscontrata la presenza dell'alcol 1,3 benzen dimetanolo per un 50%. Ciò significa che, probabilmente, l'isofthalaldeide ad elevata temperatura instaura un equilibrio che porta alla formazione del corrispondente alcool.

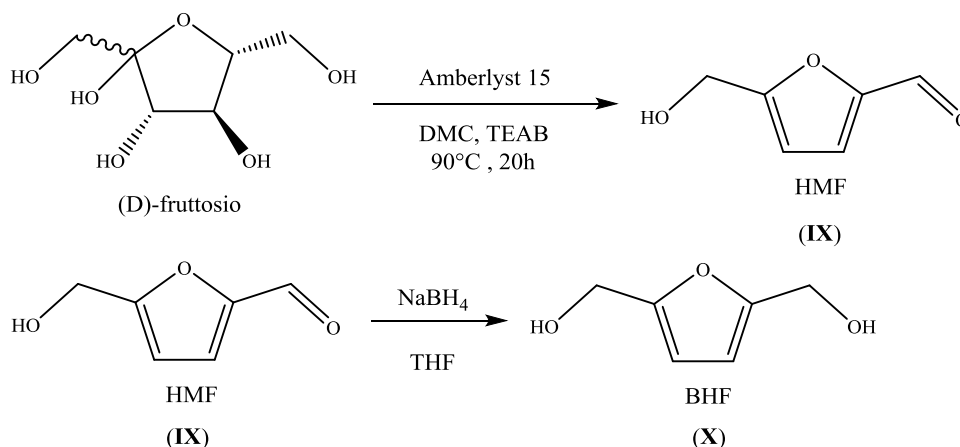
A tempi di reazione molto lunghi (20h), invece, si forma preferenzialmente l'acido isoftalico. All'interno del becher di reazione si ottiene un solido bianco. Tale precipitato è stato lavato, seccato e analizzato mediante analisi IR.

### 3.4. Ossidazione del 1,5 diidrossimetil furano (BHF)

L'idrossimetilfurfurale (HMF) è considerato una molecola piattaforma e può essere poi ossidato nella rispettiva dialdeide (2,5-furandicarbossialdeide) e nel diacido (acido 2,5 furandicarbossilico) e in altri prodotti estremamente interessanti per l'industria chimica. L'HMF è un composto instabile e viene ridotto al corrispondente di-alcolo BHF, solido e stabile.

La 2,5- furandicarbossalide e l'acido 2,5 furandicarbossilico sono usati come intermedi nella sintesi dei farmaci, dei fungicidi, ma soprattutto nella produzione di schiume poliuretatiche. Sono usati in una vasta gamma di applicazioni come la produzione di resine, polimeri e fibre artificiali. L'acido 2,5-furandicarbossilico può potenzialmente sostituire gli acidi tereftalici, isoftalici e adipici che vengono utilizzati per la produzione di poliammidi, poliesteri, e poliuretani.

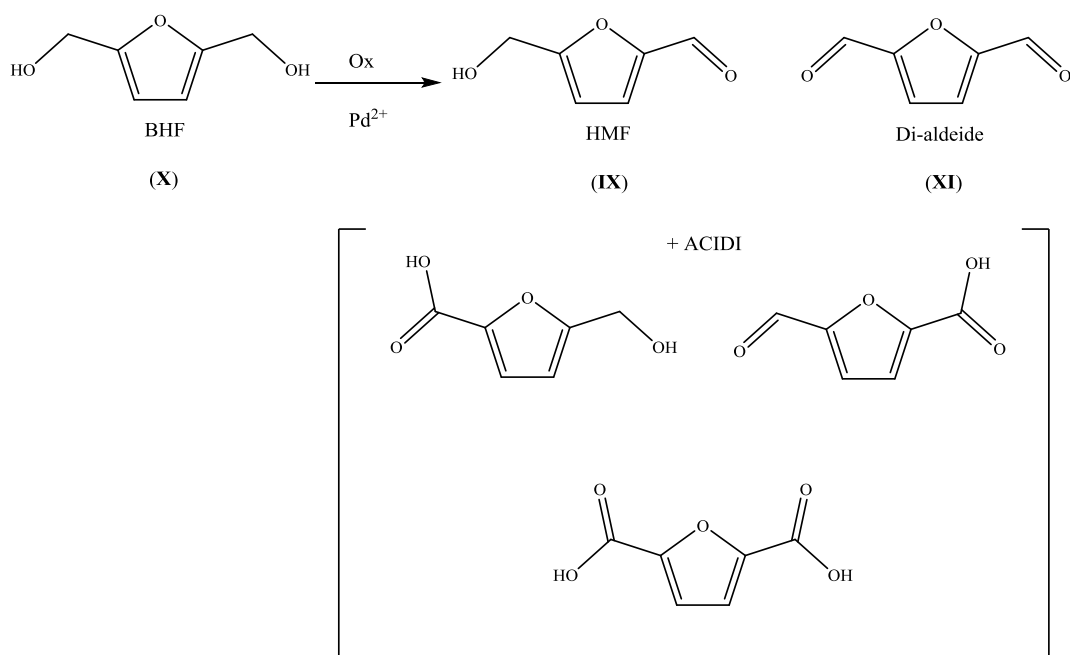
Per procedere all'ossidazione del BHF [67], commercialmente non disponibile, ne è stata effettuata la sintesi. Il BHF si presenta come solido bianco che è stato caratterizzato con  $^1\text{H}$  NMR (vedi allegato **CAPITOLO 6**).



**Schema 9 - Sintesi del BHF**

Nei paragrafi precedenti sono state descritte l'ossidazione dell'alcol benzilico e dell'1,3-benzendimetanolo e ne sono state individuate le migliori condizioni di reazione in termini di attività e selettività. Il BHF presenta una struttura simile all'1,3-benzendimetanolo. Ne è stata effettuata l'ossidazione osservando come un anello etero-aromatico O-C5 possa influenzare attività e selettività. Questa reazione è rappresentata nello **schema 11**:





**Schema 10 - Ossidazione BHF**

E' stata effettuata un'analisi di tipo qualitativo utilizzando GC-MS, GC,  $^1\text{H}$  NMR e HPLC per verificare la presenza di eventuali prodotti.

La quantificazione non è stato possibile effettuarla perché richiederebbe apparecchiature diverse e più sofisticate.

#### 3.4.1. Influenza del tempo (t) di reazione sull'attività catalitica

**Tabella 32 - Effetto del tempo**

Prova	t (h)
<b>1</b>	20
<b>2</b>	45 min

Condizioni reazione:  $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{DMPHEN})] = 0,003$  mmol, BHF = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo = 5 mL,  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% = 2 mL, T di reazione =  $110^\circ\text{C}$ , pressione  $\text{N}_2 = 8$  atm.

Come riportato in **tabella 32**, la prima variabile analizzata è stata il tempo. Mediante analisi GC o GC-MS non è stato possibile osservare il picco della di-aldeide, prodotto desiderato.

Dopo 20h di reazione, la soluzione risultante ha un odore dolciastro e presenta un colore marrone scuro. Sono presenti tracce di Pd<sup>0</sup>. L'odore dolciastro può essere attribuito alla formazione di ummine, prodotto di decomposizione dell'HMF.

Mediante analisi <sup>1</sup>H NMR della **prova 2**, invece, si è osservata la formazione di un picco ad 8 ppm. Questo picco potrebbe essere indice di formazione di aldeide. Non si può affermare con certezza perché le analisi sono state condotte su una miscela di reazione.

#### 3.4.2. *Influenza del solvente sull'attività catalitica*

I due migliori solventi per il BHF sono diossano, THF e ter-butanolo: ne permettono una perfetta solubilizzazione in brevissimo tempo a temperatura ambiente. Le reazioni in diossano e THF, però, hanno dato sito negativo. Probabilmente nell'ambiente di reazione si apre l'anello. Tale specie può influire negativamente sull'attività del catalizzatore.

#### 3.4.3. *Influenza dell'O<sub>2</sub> sull'attività catalitica*

**Tabella 33 - Effetto dell'ossidante**

Prova	Ossidante
<b>1</b>	2 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
<b>2</b>	O <sub>2</sub> 3 atm

Condizioni reazione: [Pd(OAc)<sub>2</sub>(DMPHEN)] = 0,003 mmol, BHF = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-nutanolo, T di reazione = 110°C, tempo di reazione = 45 minuti, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.

Le **prove 1,2** sono state analizzate mediante <sup>1</sup>HNMR prima e dopo la reazione avvenuta. In entrambi gli spettri si identifica un picco ad 8ppm. Questo picco può indicare la presenza di un gruppo aldeidico presente nell'ambiente di reazione. Avendo effettuato le analisi su una miscela di reazione, è impossibile dire con certezza di qualche prodotto si tratta. E' necessario isolare i prodotti e procedere poi alla loro caratterizzazione.

### 3.4.4. Confronto tra catalizzatori a base di Pd con leganti N

**Tabella 34 - Confronto tra catalizzatori**

Prova	Catalizzatore (0,004 mmol)
<b>1</b>	[PdCl <sub>2</sub> (DMPHEN)]
<b>2</b>	[Pd(OAc) <sub>2</sub> (DMPHEN)]

Condizioni reazione: BHF = 2,171 mmol, acetato di sodio = 0,488 mmol, t-butanolo 0 5 mL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% = 2 mL, T di reazione = 110°C, tempo di reazione = 45 minuti, pressione N<sub>2</sub> = 8 atm.

Non è possibile stabilire qualche catalizzatore sia più attivo o selettivo perché le **prove 1,2**, analizzate mediante <sup>1</sup>HNMR, mostrano entrambe un picco ad 8ppm. Questo picco può indicare la presenza di un gruppo aldeidico presente nell'ambiente di reazione. Avendo effettuato le analisi su una miscela di reazione, è impossibile dire con certezza di qualche prodotto si tratta. E' necessario isolare i prodotti e procedere poi alla loro caratterizzazione.

A reazioni eseguite, non è stato possibile stabilire con certezza di qualche prodotto si tratti. Per procedere all'ossidazione del BHF è necessario ottimizzare la sintesi per poter effettuare ossidazioni su quantità maggiori di reagente. Questo permette di lavorare su una possibile separazione dei prodotti di reazione e di conseguenza ne garantisce una migliore caratterizzazione. Ciò non è stato possibile per mancanza di tempo, apparecchiature e reagenti.

CAPITOLO 4

CONCLUSIONI

L'ossidazione dell'alcol benzilico a benzaldeide e/o ad acido benzoico può essere condotta selettivamente utilizzando acqua ossigenata come ossidante e un catalizzatore a base di Pd(II). In particolare l'aggiunta di leganti azotati bidentati si è dimostrata molto positiva per l'attività del catalizzatore. Tra questi la neocuproina è quella che dà i risultati migliori (con selettività verso la benzaldeide fino al 70%).

Altri agenti ossidanti possono essere utilizzati, con risultati positivi, in alternativa o in aggiunta all'acqua ossigenata. Tra questi alcuni sali metallici, in grado di formare una coppia redox con le specie Pd(II)-Pd(0), hanno portato ad aumenti in conversione con selettività prevalente verso l'acido benzoico.

Il sistema migliore e da ottimizzare risulta dunque essere [PdCl<sub>2</sub>(DMPHEN)] / CuSO<sub>4</sub>, con il quale si arriva ad avere una conversione del 67% in soli 45 minuti e selettività del 99% verso l'acido benzoico. L'ottimizzazione prevede in ulteriori reazioni condotte in tempi più lunghi e, magari, in presenza di una base diversa o più forte per spostare la selettività verso la benzaldeide.

Lo stesso catalizzatore risulta attivo nell'ossidazione dell'1,3-benzeno di metanolo.

Il catalizzatore preformato mostra fin da subito una maggiore attività rispetto a quello IN SITU e all'aumentare della temperatura ne viene influenzata positivamente l'attività e la selettività nei confronti della monoaldeide e dell'isofталaldeide. Utilizzando il catalizzatore preformato si riesce a ridurre il tempo di reazione a 45 minuti avendo risultati paragonabili a quelli ottenuti col catalizzatore IN SITU in 5 ore.

La presenza dell'ossigeno come ossidante favorisce una miglior selettività nei confronti della monoaldeide e dell'isofталaldeide rispetto all'acqua ossigenata. Questo si accentua quando si aumenta la pressione dell'O<sub>2</sub>. Infatti in reazioni condotte in presenza del complesso catalitico [PdCl<sub>2</sub>(DMPHEN)] la selettività della monoaldeide - isofталaldeide passa dal 7 - 2% (in presenza di H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) al 31 - 8% (in presenza di 3 atm di O<sub>2</sub>).

L'ossidazione del 1,5 diidrossimetil furano (BHF) è sicuramente una sintesi innovativa che apre la strada alla produzione di prodotti molto competitivi nell'industria chimica e petrolifera. In questo lavoro di tesi sono state eseguite alcune ossidazioni con l'intento di ottenere la dialdeide. A tale scopo sono state utilizzate le migliori condizioni ottenute durante l'ossidazione dell'1,3-benzendimetanolo.

## CAPITOLO 5

### PARTE SPERIMENTALE

## 5.1. Reagenti

I reagenti utilizzati sono commercialmente disponibili presso le ditte Aldrich, Strem, Chempur, Carlo Erba e Pressur Chemical Co. e Fluka con elevato grado di purezza, per cui non è stata necessaria un'ulteriore purificazione.

### 5.1.1. Solventi

- t-Butanolo >99,5% CAS 75-65-0
- Acetonitrile 99,8% CAS 75-05-8
- Tetraidrofurano;  $\geq 99.5\%$  (GC) CAS 109-99-9
- 1,4-Diossano;  $\geq 99.0\%$  (GC) CAS 204-661-8
- Etere dietilico;  $\geq 99.5\%$  (GC) CAS 60-29-7
- Acqua distillata
- Metanolo CAS 67-56-1
- Dimetilcarbonato CAS 616-38-6
- Etil acetato CAS 141-78-6
- Toluene CAS 108-88-3

### 5.1.2. Reagenti

- Perossido Di Idrogeno 30% CAS 7722-84-1
- Acetato Di Sodio >99% CAS 127-09-3
- Idrossido Di Sodio >98% CAS 1310-73-2
- Alcol Benzilico 99,8% CAS 100-51-6
- 1,3 benzen di metanolo CAS 626-18-6
- Isoftalaldeide CAS 626-19-7
- Acido isoftalico CAS 121-91-5
- (D)-fruttosio CAS 57-48-7
- Tetraetilammonio bromuro CAS 71-91-0
- Sodio boroidruro CAS 16940-66-2

### 5.1.3. Catalizzatori e leganti

- Amberlyst 15 CAS 39389-20-3

- Palladio Supportato Su Carbone (10%)
- Palladio (II) cloruro anidro;  $\geq 99\%$  CAS 7647-10-1
- Palladio (II) acetato anidro;  $\geq 98\%$  CAS 3375-31-3
- [PdCl<sub>2</sub>(DPPF)] [1,1'-Bis-(difenilfosfina)-ferrocene], preparato in un precedente lavoro di tesi secondo le metodologie descritte in letteratura.
- [PdCl<sub>2</sub>(DPPP)] [1,3-Bis-(difenilfosfina)-propano], preparato in un precedente lavoro di tesi secondo le metodologie descritte in letteratura.
- [PdCl<sub>2</sub>(DPPB)] [1,4-Bis-(difenilfosfina)-butano], preparato in un precedente lavoro di tesi secondo le metodologie descritte in letteratura.
- [PdCl<sub>2</sub>(DPPE)] [1,2-Bis-(difenilfosfina)-etano], preparato in un precedente lavoro di tesi secondo le metodologie descritte in letteratura.
- [Pd(OAc)<sub>2</sub>(DPPF)] [1,1'-Bis-(difenilfosfina)-ferrocene], preparato in un precedente lavoro di tesi secondo le metodologie descritte in letteratura.
- [Pd(OAc)<sub>2</sub>(DPPP)] [1,3-Bis-(difenilfosfina)-propano], preparato in un precedente lavoro di tesi secondo le metodologie descritte in letteratura.
- [Pd(OAc)<sub>2</sub>(DPPB)] [1,4-Bis-(difenilfosfina)-butano], preparato in un precedente lavoro di tesi secondo le metodologie descritte in letteratura.
- [Pd(OAc)<sub>2</sub>(DPPE)] [1,2-Bis-(difenilfosfina)-etano], preparato in un precedente lavoro di tesi secondo le metodologie descritte in letteratura.
- [PdCl<sub>2</sub>(DMPHEN)] [2,9-dimetil-1,10-fenantrolina corrisponde alla Neocuproina], preparato in un precedente lavoro di tesi secondo le metodologie descritte in letteratura.
- [PdCl<sub>2</sub>(phen)] [1,10-fenantrolina], preparato in un precedente lavoro di tesi secondo le metodologie descritte in letteratura.
- [PdCl<sub>2</sub>(bipy)] [2,2'-bipiridina], preparato in un precedente lavoro di tesi secondo le metodologie descritte in letteratura.
- Neocuproina CAS 484-11-7
- 1,10-fenantrolina CAS 66-71-7
- 2,2'-bipiridina CAS 366-18-7
- Batocuproina CAS 4733-39-5
- Rame (II) cloruro CAS 7447-39-4
- Rame (II) solfato CAS 7758-98-7
- Rame (II) bromuro CAS 7789-45-9
- Rame (II) acetato CAS 142-71-2
- Manganese (II) acetato CAS 638-38-0



- Manganese (II) cloruro CAS 7773-01-5
- Cobalto (II) acetato CAS 71-48-7

## 5.2. Apparecchiatura impiegate

### 5.2.1. Risonanza magnetica nucleare (NMR)

Gli spettri  $^1\text{H}$  NMR sono stati registrati con uno spettrometro Bruker UltraShield a 400 MHz.



**Figura 1 – NMR**

### 5.2.2. Gascromatografia (GC)

Le analisi gascromatografiche sono state eseguite utilizzando un gascromatografo Agilent Technologies 6850 series II tramite colonna HP-1 (30mm x 0,32mm x 0,25 $\mu\text{m}$ ).

Rampa alcol benzilico: Ti 85°C, rate 1: 10°C/min to T1 150°C (15min), rate 2: 25°C/min, Tf 250°C (1min).

Rampa 1,3 benzen di metanolo: Ti 100°C, rate: 20°C/min, Tf 250°C (5min).



**Figura 2 - Gascromatografo**



**Figura 3 - colonna cromatografica HP-1 (30m X 0,32mm X 0,25  $\mu$ m).**

### 5.2.3. *Spettroscopia FT-IR*

Le analisi FT-IR sono state eseguite con lo spettrometro “Perkin-Elmer Spectrum One”, preparando i campioni con KBr.



**Figura 4 - spettrometro FT-IR**

#### 5.2.4. HPLC

Le analisi cromatografiche sono state eseguite utilizzando un cromatografo liquido Perkin Elmer con pompa LC e detector a serie di diodi. Fase eluente 70% acetonitrile e 30% acqua distillata.



**Figura 5 – HPLC**

### 5.2.5. Spettrometria di massa

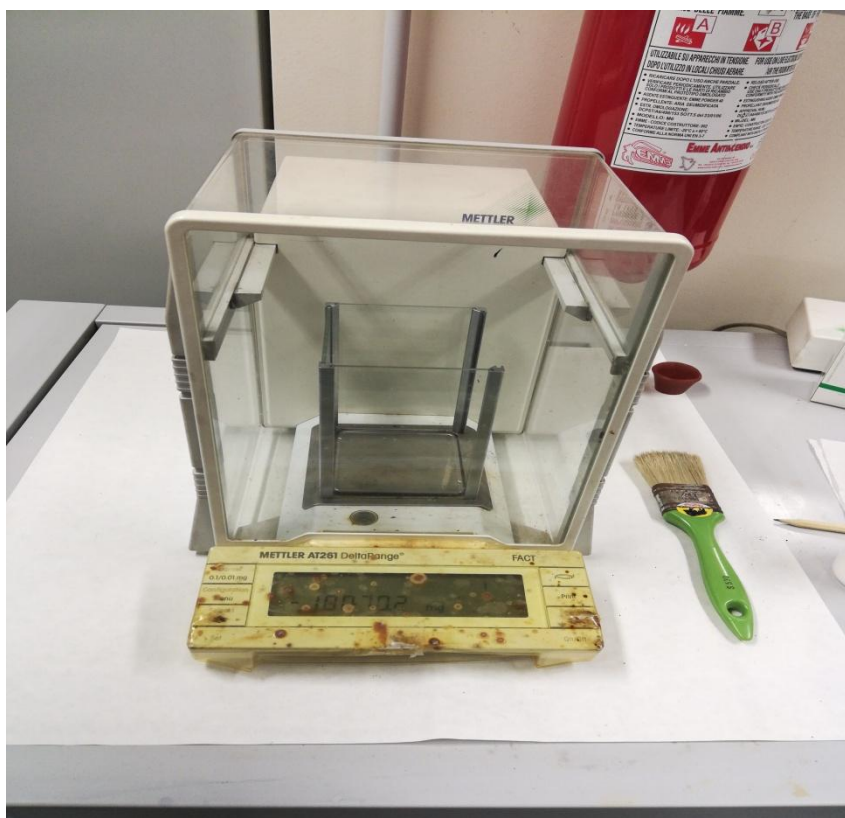
Le analisi MS sono state condotte con uno strumento Agilent Technologies 5975C inert XL MSD a quadrupolo.



**Figura 6 - GC-MS**

### 5.2.6. Bilancia analitica

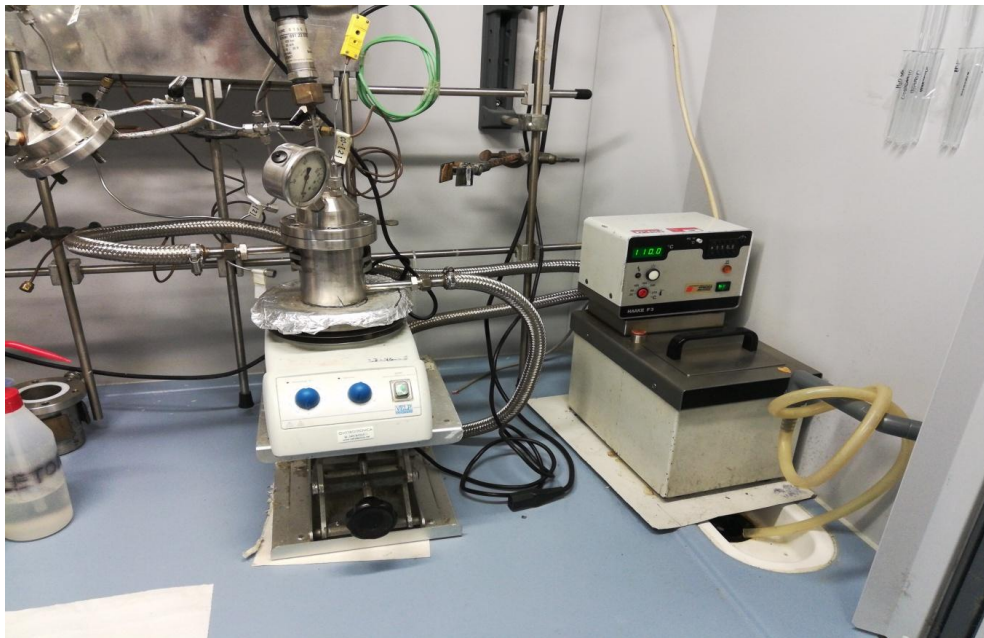
Per pesare i reagenti è stata usata una bilancia analitica “METTLER AT261 DeltaRange” con sensibilità  $\pm 0.0001$  g.



**Figura 7 - bilancia analitica**

### 5.2.7. Reattore autoclave

Le reazioni sono state condotte all'interno di un'autoclave in acciaio inox, munita di becher in vetro sagomato con copertchio in teflon, agitatore magnetico, termocoppia, manometro e termoregolatore a circolazione d'olio "Thermo-Haake DC30".



**Figura 8 - reattore autoclave**

## 5.3. Procedura analitica

### 5.3.1. Reazione di ossidazione

In un becher sagomato da 100 mL si introducono 2,171 mmol di alcol reagente (alcol benzilico o 1,3 benzen di metanolo o BHF) con 0,004 mmol di catalizzatore, 40 mg (0,488 mmol) di acetato di sodio come base, ter-butanolo come solvente e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 30% (oppure O<sub>2</sub>) come ossidante. Il becher viene introdotto all'interno dell'autoclave munito di ancoretta magnetica e tappo in teflon forato per misurare la temperatura tramite termocoppia. Si chiude l'autoclave, e si caricano 8 atm di N<sub>2</sub>. Si lascia reagire per 45 minuti riscaldando tramite un bagno di glicole etilenico fino alla temperatura prestabilita. Al termine l'autoclave viene fatta raffreddare al di sotto dei 55°C per evitare perdite di reagenti e/o prodotti durante lo sfiato dei gas.

La miscela di reazione presenta una colorazione gialla.

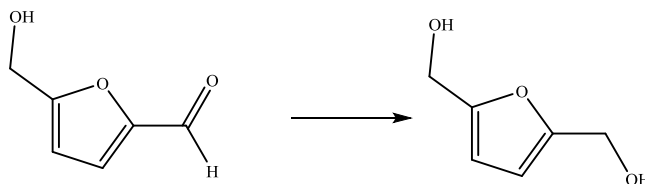
La soluzione così ottenuta è stata caratterizzata quantitativamente tramite analisi gas-cromatografica (GC) con standard interno (p-xylene).

### 5.3.2. Reazione di ossidazione con coppia redox $Pd^{2+}/M^{2+}$

In un becher sagomato da 100 mL si introducono 2,171 mmol di alcol benzilico con 0,004 mmol di catalizzatore e 10, 100 o 1000 eq. di un sale  $M^{2+}L_2$ , 40 mg (0,488 mmol) di acetato di sodio come base, ter-butanolo come solvente e  $H_2O_2$  al 30%. Il becher viene introdotto all'interno dell'autoclave e si conduce la reazione come descritto nel **par. 5.3.1**.

La soluzione così ottenuta è stata caratterizzata quantitativamente tramite analisi gas-cromatografica (GC) con standard interno (p-xylene).

### 5.3.3. Sintesi BHF (2,5-diidrossimetil furano) da HMF (idrossi metil furfurale) e (D)-fruttosio



**Figura 9 – da HMF a BHF**

In un pallone ad un collo da 250 mL munito di ancoretta magnetica, refrigerante a bolle e bagno ad olio si introducono 10 g (0,055 mol) di (D)-fruttosio, 20% in peso rispetto al fruttosio di tetraetilammonio bromuro, 10% in peso rispetto al fruttosio di amberlyst 15 come catalizzatore in 80 mL di dimetilcarbonato (DMC). Per far avvenire la disidratazione del fruttosio ad HMF si scalda a 90°C e si lascia andare a refluxo per 24h.

La miscela di reazione viene filtrata per allontanare il (D)-fruttosio non reagito e viene raccolta in un pallone ad un collo da 250mL messo in acqua e ghiaccio. Alla soluzione ambrata filtrata, costituita da HMF e DMC, si aggiungono 2 eq. rispetto all'HMF di sodio boroidruro ( $NaBH_4$ ) con 120 mL di tetraidrofurano (THF). Per ridurre il gruppo aldeidico dell'HMF si scalda a 40°C per 24h sotto atmosfera inerte di  $N_2$ .

Al termine, il pallone viene messo in un bagno di acqua e ghiaccio e viene addizionata  $H_2O$  distillata per neutralizzare l'eccesso di  $NaBH_4$ . Il prodotto di reazione (BHF) viene estratto con etil acetato. La fase organica contenente BHF e i solventi di reazione, DMC, THF ed etilacetato, viene purificata mediante rotavapor.

Il BHF si presenta come un olio ambrato che a basse temperature solidifica. E' stato caratterizzato mediante  $^1H$  NMR (vedi allegato **CAPITOLO 6**).

#### 5.3.4. Sintesi catalizzatori da $Pd(OAc)_2$

I complessi del tipo  $[Pd(OAc)_2L_2]$  vengono preparati secondo quanto descritto in letteratura [68].

I complessi vengono recuperati mediante filtrazione su gooch, lavati con etere dietilico e seccati tramite eccitatore sotto vuoto. I prodotti sono stati caratterizzati mediante  $^1H$  NMR (vedi allegati **CAPITOLO 6**).

## CAPITOLO 6

### ALLEGATI



## 6.1. Spettri

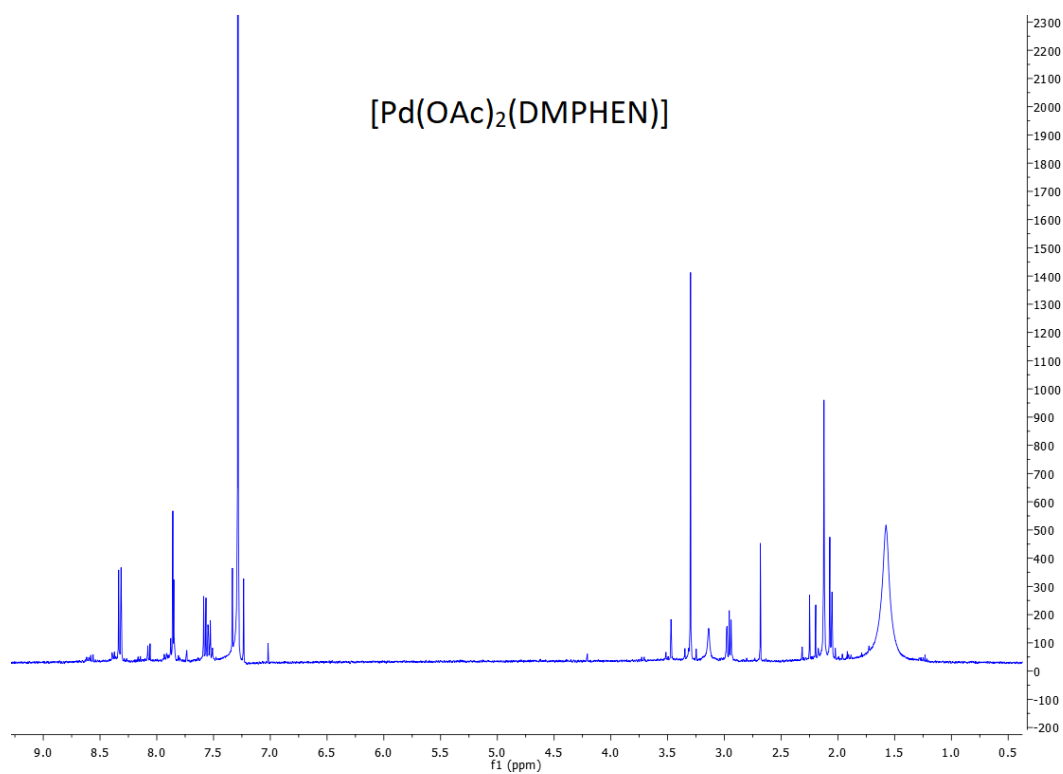


Figura 1 - Spettro <sup>1</sup>HNMR [Pd(OAc)<sub>2</sub>(DMPHEN)]

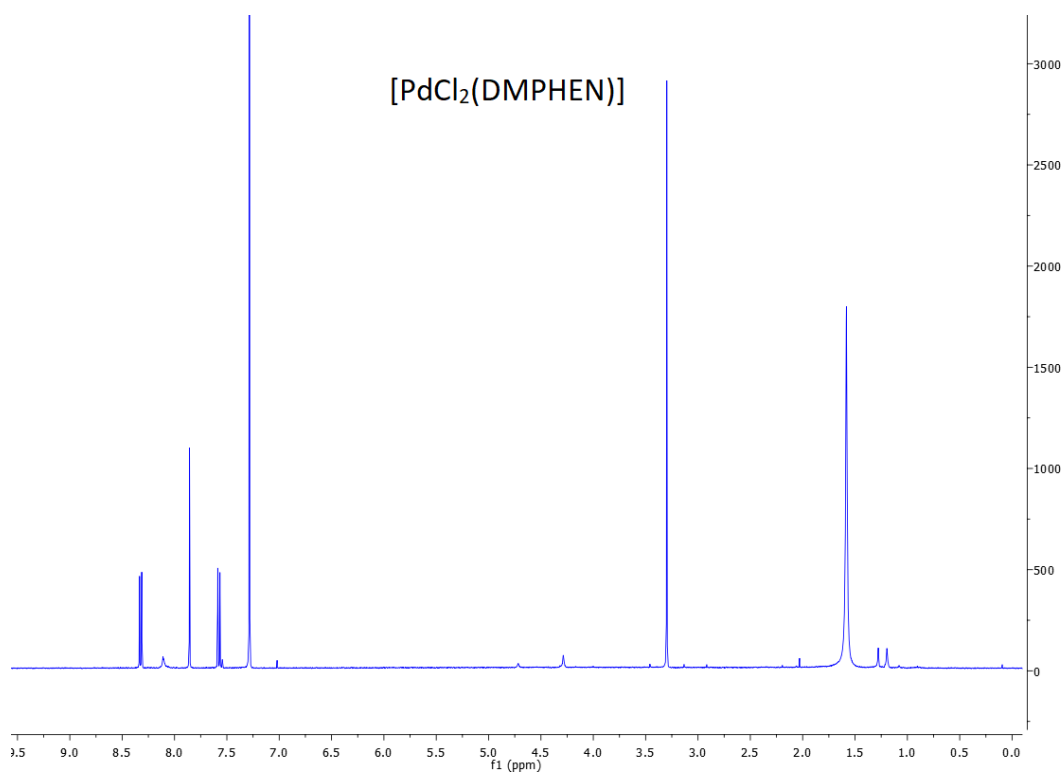
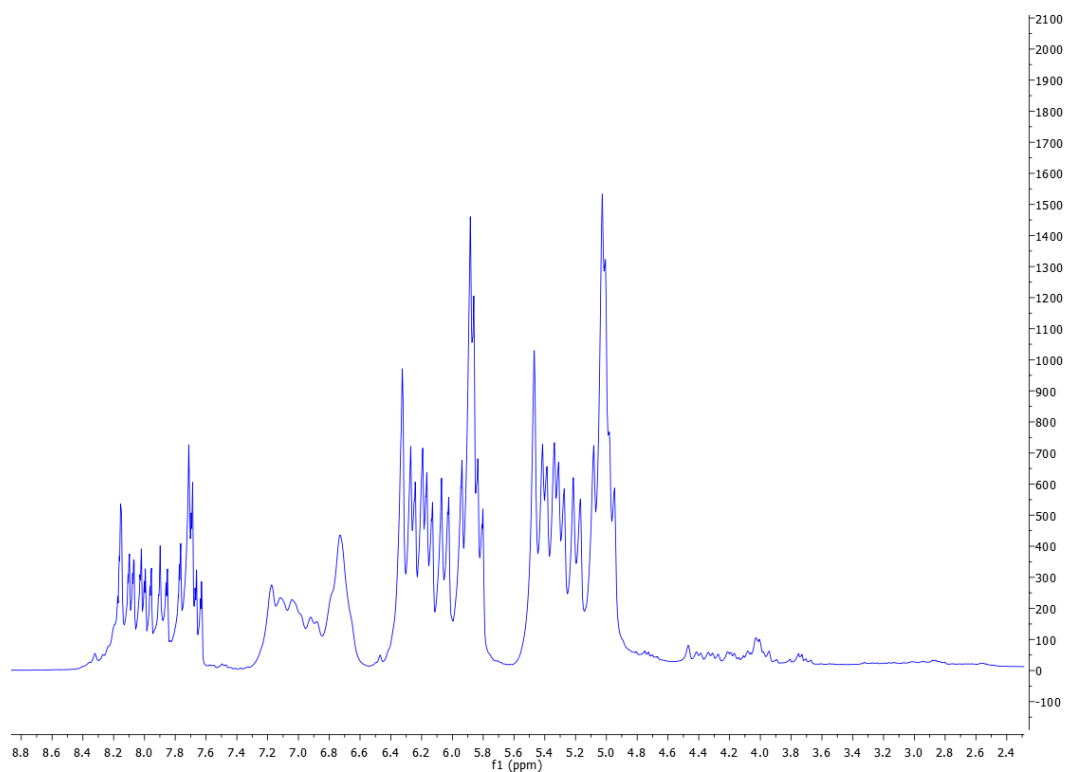


Figura 2 - Spettro <sup>1</sup>HNMR [PdCl<sub>2</sub>(DMPHEN)]



**Figura 3 - Spettro  $^1\text{H}$ NMR del BHF**

## 6.2. Schede di sicurezza

### 6.2.1. Solventi

- t-Butanolo >99,5%

<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=IT&language=it&productNumber=471712&brand=SIAL&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Finterface%3DAll%26term%3Dtert%2520butanol%26N%3D0%26lang%3Dit%26region%3DIT%26focus%3Dproduct%26mode%3Dmode%2Bmatchall>

- Acetonitrile 99,8%

<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=IT&language=it&productNumber=271004&brand=SIAL&PageToGoToURL=%252Fcatalog%252Fsearch%253Fterm%253DAcetonitrile%2526interface%253DProduct%2BName%2526N%253D0%2B%2526mode%253Dmode%2Bmatchpartialmax%2526lang%253Dit%2526region%253DIT%2526focus%253DproductN%253D0%2B220003048%2B219853286%2B219853152>

- Tetraidrofurano; ≥99.5% (GC)  
<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=IT&language=it&productNumber=401757&brand=SIAL&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fisial%2F401757%3Flang%3Dit>
- 1;4-Diossano; ≥99.0% (GC)  
<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=IT&language=it&productNumber=296309&brand=SIAL&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fisial%2F296309%3Flang%3Dit>
- Etere dietilico; ≥99.5% (GC)  
<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=IT&language=it&productNumber=296082&brand=SIAL&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fisial%2F296082%3Flang%3Dit>
- Metanolo  
<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=IT&language=it&productNumber=322415&brand=SIAL&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fisial%2F322415%3Flang%3Dit>
- Dimetilcarbonato  
<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=IT&language=it&productNumber=517127&brand=SIAL&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fisial%2F517127%3Flang%3Dit>
- Etil acetato  
<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=IT&language=it&productNumber=270989&brand=SIAL&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fisial%2F270989%3Flang%3Dit>
- Toluene  
<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=IT&language=it&productNumber=244511&brand=SIAL&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fisial%2F244511%3Flang%3Dit>

### 6.2.2. Reagenti

- Perossido Di Idrogeno 30%  
<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=IT&language=it&productNumber=H1009&brand=SIGMA&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fsigma%2Fh1009%3Flang%3Dit>

- Acetato Di Sodio >99%  
<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=IT&language=it&productNumber=W302406&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2Fw302406%3Flang%3Dit>
- Idrossido Di Sodio >98%  
<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=IT&language=it&productNumber=71687&brand=SIGMA&PageToGoToURL=%252Fcatalog%252Fsearch%253Fterm%253Didrossido%2Bdi%2Bsodio%2526interface%253DAI%2526N%253D0%2526mode%253Dmatch%2Bpartialmax%2526lang%253Dit%2526region%253DIT%2526focus%253Dproduct>
- Alcol Benzilico 99,8%  
<http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=IT&language=it&productNumber=305197&brand=SIAL&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fsearch%3Fterm%3Dbenzyl%2Balcool%26interface%3DAI%26N%3D0%26mode%3Dmatch%2520partialmax%26lang%3Dit%26region%3DIT%26focus%3Dproduct>
- 1,3 benzen di metanolo  
<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=IT&brand=ALDRICH&productNumber=196533&PageToGoToURL=https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/196533?lang=it&region=IT>
- Isoftalaldeide  
<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=IT&brand=ALDRICH&productNumber=115282&PageToGoToURL=https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/115282?lang=it&region=IT>
- Acido isoftalico  
<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=IT&brand=ALDRICH&productNumber=I19209&PageToGoToURL=https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/i19209?lang=it&region=IT>
- (D)-fruttosio  
<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=IT&brand=SIGMA&productNumber=F0127&PageToGoToURL=https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/f0127?lang=it&region=IT>

- Tetraetilammonio bromuro

<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=IT&brand=ALDRICH&productNumber=241059&PageToGoToURL=https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/241059?lang=it&region=IT>

- Sodio boroidruro

<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=IT&language=it&productNumber=71320&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F71320%3Flang%3Dit>

### 6.2.3. Catalizzatori e leganti

- Amberlyst 15

<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=IT&brand=ALDRICH&productNumber=216399&PageToGoToURL=https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/216399?lang=it&region=IT>

- Palladio Supportato Su Carbone (10%)

<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=IT&language=it&productNumber=205699&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F205699%3Flang%3Dit>

- Palladio (II) cloruro anidro;  $\geq 99\%$

<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=IT&language=it&productNumber=205885&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F205885%3Flang%3Dit>

- Palladio (II) acetato anidro;  $\geq 98\%$

<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=IT&language=it&productNumber=205869&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F205869%3Flang%3Dit>

- Neocuproina

<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=IT&language=it&productNumber=N1501&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2Fn1501%3Flang%3Dit>

- 1,10-fenantrolina  
<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=IT&language=it&productNumber=P9375&brand=SIAL&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fisial%2Fp9375%3Flang%3Dit>;
- 2,2'-bipiridina  
<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=IT&language=it&productNumber=D216305&brand=SIAL&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fisial%2Fd216305%3Flang%3Dit>;
- Batocuproina  
<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=IT&brand=ALDRICH&productNumber=140910&PageToGoToURL=https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/140910?lang=it&region=IT>;
- Rame (II) cloruro  
<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=IT&brand=ALDRICH&productNumber=203149&PageToGoToURL=https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/203149?lang=it&region=IT>
- Rame (II) solfato  
<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=IT&language=it&productNumber=451657&brand=ALDRICH&PageToGoToURL=https%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Faldrich%2F451657%3Flang%3Dit>
- Rame (II) bromuro  
<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=IT&brand=ALDRICH&productNumber=221775&PageToGoToURL=https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/221775?lang=it&region=IT>
- Rame (II) acetato  
<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=IT&brand=ALDRICH&productNumber=517453&PageToGoToURL=https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/517453?lang=it&region=IT>
- Manganese (II) acetato  
<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=IT&brand=ALDRICH&productNumber=229776&PageToGoToURL=https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/229776?lang=it&region=IT>

- Manganese (II) cloruro

<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=IT&brand=ALDRICH&productNumber=244589&PageToGoToURL=https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/244589?lang=it&region=IT>

- Cobalto (II) acetato

<https://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/PleaseWaitMSDSPage.do?language=&country=IT&brand=ALDRICH&productNumber=399973&PageToGoToURL=https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/399973?lang=it&region=IT>

CAPITOLO 7

BIBLIOGRAFIA



- [1] “*Processi di ossidazione*”, Enciclopedia degli idrocarburi Treccani, Vol. II.
- [2] J. G. Smith, “*Organic Chemistry*”, *The McGraw-Hill Companies*, **2006**.
- [3] P. Sarmah, R.K. Barman, P. Purkayastha, “*Copper(II) catalysed oxidation of alcohols in aqueous medium*”, *Indian J. Of Ch.*, **2009**, Vol. 48, 637 – 644.
- [4] J. Pang, M. Zheng, R. Sun, A. Wang, X. Wang, T. Zhang, “*Synthesis of ethylene glycol and terephthalic acid from biomass for producing PET*”, *Green Chem.*, **2016**, Vol. 18, 342.
- [5] G. Brinck, “*Green, catalytic oxidation of alcohols in water*”, *Science*, **2000**, Vol. 287, 5458.
- [6] Petrucci, H. Ralph, “*General Chemistry: Principles and Modern Applications*”, 9<sup>th</sup> Ed. Prentice Hall, **2007**.
- [7] Luigi Rolla, “*Chimica e mineralogia*” **1987**
- [8] C. Martin, M. Jose; B. Brieva, G. Fierro, L. G. Jose, “*Hydrogen Peroxide Synthesis: An Outlook beyond the Anthraquinone Process*”, *Angew. Chem. Int.*, 2006, Vol. 45, 6962 - 6984.
- [9] H. Riedl, G. Pfleiderer, U.S. Patent 2,158,525 to I.G. Farbenindustrie, Germany. (2 October **1936** in USA, and 10 October **1935** in Germany).
- [10] N. Mizuno, G. Centi, S. Perathoner, S. Abate, “*Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide: Recent Advances*”, *Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis*, **2009**.
- [11] D. Iglesias, A.a Giuliani, M. Melchionna, S. Marchesan, A. Criado, L. Nasi, M. Bevilacqua, C. Tavagnacco, F. Vizza, M. Prato, P. Fornasiero, “*N-Doped Graphitized Carbon Nanohorns as a Forefront electrocatalyst in Highly Selective O<sub>2</sub> Reduction to H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*”, *Chem*, Vol. 4, **2018**, 106–123.
- [12] R. Noyori, M. Aoki, K. Sato. “*Green oxidation with aqueous hydrogen peroxyde*”, *Chem. Commun.*, **2003**, Vol. **0**, 1977-1986.
- [13] “*Catalisi*”, Enciclopedia *Treccani*
- [14] L. Berti, M. Calatozzolo, R. di Bartolo. “*Aspetti teorici e pratici dei processi chimici*”. Testi di chimica industriale, *Casa editrice G. D’Anna*, **1983**.
- [15] Knozinger, Helmut, Kochloefl, Karl. “*Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*”. *Ullmann’s Encyclopedia*, **2002**, Vol.17.
- [16] Van Leeuwen, P. W. N. M. “*Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*”.**2004**.
- [17] Parshall, G. W.; Ittel, S.D. “*Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*” – 2<sup>nd</sup> Ed., Wiley-VCH, **1992**.
- [18] Gerd-Jan ten Brink, I. W. C. E. Arends, M. Hoogenraad, G. Verspui, R. A. Sheldon, “*Catalytic Conversions in Water. Part 23: Steric Effects and Increased Substrate Scope in the Palladium-Neocuproine Catalyzed Aerobic Oxidation of Alcohols in Aqueous Solvents*”, *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, Vol. 345, 1341 – 1352.
- [19] Miessler, G. L.; Tarr. D. A. “*Chimica Inorganica*” - 4<sup>th</sup>Ed., Piccin Ed. **2012**.

- [20] Cotton, F. A.; Wilkinson, G. “*Chimica Inorganica*”. CEA Ed., Milano. **1968**.
- [21] Reinhard Jira. “*Acetaldehyde from Ethylene-A Retrospective on the Discovery of the Wacker Process*”.**2009**
- [22] R.A. Sheldon, I.W.C.E. Arends, A. Dijkman. “*New developments in catalytic alcohol oxidations for fine chemicals synthesis*”. Laboratory for Organic Chemistry and Catalysts, Delft University of Technology, Julianalaan. **2000**.
- [23] B. A. Steinhoff, S. R. Fix, S. S. Stahl. “*Mechanistic Study of Alcohol Oxidation by the Pd(OAc)<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/DMSO Catalyst System and Implications for the Development of Improved Aerobic Oxidation Catalysts*”. Department of Chemistry, University of Wisconsin-Madison. **2002**.
- [24] A. J. Ingram, K. L. Walker, R. N. Zare, Robert M. Waymouth, “*Catalytic Role of Multinuclear Palladium–Oxygen Intermediates in Aerobic Oxidation Followed by Hydrogen Peroxide Disproportionation*”, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, Vol. 137, 13632–13646.
- [25] Reynolds J.E.F., Prasad A.B., *Martindale: The Extra Pharmacopoeia, 28th ed. London: The Pharmaceutical Press. 1982. p. 39.*
- [26] National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; CID=244, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/244> (accessed June 25, 2017)
- [27] (EMA), E.M.A., *Benzyl Alcohol, Summary Report. 1997*
- [28] Goldfrank L.R., *Goldfrank's Toxicologic Emergencies. 2006*
- [29] Lewis R.J.Sr., *Hawley's Condensed Chemical Dictionary 15th Edition. 2007, New York*
- [30] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 6th ed.*
- [31] C. Dalla Pina, E. Falletta e M. Rossi, “*Highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde catalyzed by bimetallic gold–copper catalyst*”, *J. Catal.*, **2008**, Vol. 260, 384 – 386.
- [32] G.A. Burdock, *Fenaroli's Handbook of Flavor Ingredients*, London: CRC Press, 2004
- [33] *National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Database; CID=240,*
- [34] A. Sethi, *Systematic Lab Experiments in Organic Chemistry*, New Age International, 2006
- [35] K. Venkataraman, *In The Chemistry of Synthetic Dyes*, Elsevier, 1971, 116
- [36] J. Harris e J. Opgrande, “*Benzaldehyde derivatives*”, IFEAT International Conference in Amelia Island, 2000
- [37] Opgrande J.L., Brown E., Hesser M., Andrews J., *Benzaldehyde. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (1999-2016)*, I. John Wiley & Sons, Editor
- [38] T.F. Blackburn e J. Schwartz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, Vol. 5, 157 - 158.
- [39] A. Demir, M. Arisoy, “*Biological and chemical removal of Cr(VI) from waste water: Cost and benefit analysis*”, *J. of Hazardous Materials*, **2007**, Vol. 147, 275 – 280
- [40] S.C. Gad, “*Chromium*”, *Enc. Of Tox.*, 2014, Vol. 1, 952 – 954

- [41] G. Rothenberg, *Catalysis: Concepts and Green Applications*, Wiley-VCH, 2008, 4 - 6
- [42] S. Gheller “Ossidazione dell’alcol benzilico mediata da catalizzatori metallici supportati”, Università degli Studi di Padova, 2014, 1 – 9
- [43] K. Bergstad, S. Y. Jonsson, Jan-E. Bačkvall, “A New Coupled Catalytic System for Dihydroxylation of Olefins by  $H_2O_2$ ”, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, Vol. 121, 10424-10425.
- [44] H. Cong, Q. Chen, Q. Geng, Z. Tao, T. Yamato, “IBX Oxidation of Benzenedimethanols in the Presence of Cucurbit[8]uril”, *Chin. J. Chem*, **2015**, Vol. 33, 545—549.
- [45] Jan-E. Backvall, “Palladium in Some Selective Oxidation Reactions”, *Acc. Chem. Res.*, **1983**, Vol. 16, 335-342.
- [46] G. Wienhçfer, F. A. Westerhaus, K. J., R. Ludwig, M. Beller, “A Molecularly Defined Iron-Catalyst for the Selective Hydrogenation of □□-Unsaturated Aldehydes”, *Chem. Eur. J.*, **2013**, Vol.19, 7701 – 7707.
- [47] J. Zhou, X. Li, H. Sun, “Palladium-catalyzed aerobic alcohol oxidation supported by a new type of □-diimine ligands”, *Can. J. Chem.* **2008**, Vol. 86, 782–790.
- [48] K. Siddappa, M. Nabiya Sultana, “synthesis, physico-chemical investigations and biological screening of metal (ii) complexes with hydrazone schiff base derived from 5-fluoro-3-hydrazoneindolin-2-one and isophthalaldehyde”, *IJPSR*, **2016**, Vol. 7, 236-243.
- [49] M. Salehi, A. Amoozadeh, A. Salamatmanesh, M. Kubicki, G. Dutkiewicz, S. Samiee, A. Khaleghian, “Synthesis, characterization, crystal structures, computational studies, and antibacterial activities of two new Schiff bases derived from isophthalaldehyde”, *Journal of Molecular Structure*, **2015**, Vol. 1091, 81–87.
- [50] H. B. Sonmez, F. G. Kuloglu, K. Karadag, F. Wudl, “Terephthalaldehyde- and isophthalaldehyde-based Polyspiroacetals”, *Polymer Journal*, **2012**, Vol. 44, 217–223.
- [51] A. Galuszka, Z. Migaszewski, J. Namies. “The 12 principles of green analytical chemistry and significance mnemonic of green analytical practices”. **2013**.
- [52] I. W.C.E. Arends, R. A. Sheldon. “Modern Oxidation of Alcohols using Environmentally Benign Oxidants”. **2010**.
- [53] M. O. Simmon, C. J. Li . “Green chemistry oriented organic synthesis in water”. 18th August **2011**.
- [54] P. P. Upare, Y. K. Hwang, D. W. Hwang “An integrated process for the production of 2,5-dihydroxymethylfuran and its polymer from Fructose”, *Green Chem.*, **2018**, Vol. 20, 879–885.
- [55] R. He, X. Huang, P. Zhao, B. Han, T. Wu, Y. Wu, “The Synthesis of 5-Hydroxymethylfurfural from Glucose in Biphasic System by Phosphotungstic Acidified Titanium–Zirconium Dioxide”, *Waste and Biomass Valorization*, **2017**

- [56] B. Agarwal, K. Kailasam, R. S. Sangwan, S. Elumalai, “*Traversing the history of solid catalysts for heterogeneous synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrate sugars: A review*”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2018**, Vol. 82, 2408–2425.
- [57] S. Subbiah, S. P. Simeonov, J. M. S. S. Esperança, L. P. N. Rebelo, C. A. M. Afonso, “*Direct transformation of 5-hydroxymethylfurfural to the building blocks 2,5-dihydroxymethylfurfural (DHMF) and 5-hydroxymethyl furanoic acid (HMFA) via Cannizzaro reaction*”, *Green Chem.*, **2013**, Vol. 15, 2849.
- [58] I. Krivtsov, E. I. García-López, G. Marci, L. Palmisano, Z. Amghouz, J. R. García, S. Ordóñez, E. Díaz, “*Selective photocatalytic oxidation of 5-hydroxymethyl-2-furfural to 2,5-furandicarboxyaldehyde in aqueous suspension of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>*”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **2017**, Vol. 204, 430–439.
- [59] M. Ilkaeva, I. Krivtsov, E.I. García-López, G. Marci, O. Khainakova, J.R. García, L. Palmisano, E. Díaz, S. Ordóñez “*Selective photocatalytic oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxaldehyde by polymeric carbon nitride-hydrogen peroxide adduct*” *Journal of Catalysis*, **2018**, Vol. 359, 212–222.
- [60] D. Wojtkòw, M. A. Czarnecki, “*Effect of Temperature and Concentration on the Structure of tert-Butyl Alcohol/Water Mixtures: Near-Infrared Spectroscopic Study*”, *J. Phys. Chem.*, **2005**, Vol. 109, 8218 – 8224.
- [61] M. Tobiszewski, J. Namieśnika, F. Pena-Pereira, “*Environmental risk-based ranking of solvents using the combination of a multimedia model and multi-criteria decision analysis*”, *Green Chem.*, **2017**, Vol. 19, 1034.
- [62] R. H. Adnan, G. G. Andersson, M. I. J. Polson, G. F. Methad, V. B. Golovko, “*Factors influencing the catalytic oxidation of benzyl alcohol using supported phosphine-capped gold nanoparticles*”, *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, Vol. 5, 1323.
- [63] R. Jira, “*Acetaldehyde from Ethylene-A Retrospective on the Discovery of the Wacker Process*”, *Angew. Chem. Int.*, **2009**, Vol. 48, 9034 – 9037.
- [64] C. Dalla Pina, E. Falletta, M. Rossi, “*Highly selective oxidation of benzyl alcohol to benzaldehyde catalyzed by bimetallic gold–copper catalyst*”, *J. Catal.*, **2008**, Vol. 260, 384 – 386
- [65] N. R. Conley, L. A. Labios, D. M. Pearson, C. C. L. McCrory, R. M. Waymouth, “*Aerobic Alcohol Oxidation with Cationic Palladium Complexes: Insights into Catalyst Design and Decomposition*”, *Orgnometallics*, **2007**, Vol. 26, 5447–5453.
- [66] J. Muzart, “*Palladium-catalysed oxidation of primary and secondary alcohols*”, *Tetrahedron*, **2003**, Vol. 59, 5789–5816.
- [67] M. Musolino, J. Andraos, F. Aricò, “*An Easy Scalable Approach to HMF Employing DMC as*

*Reaction Media: Reaction Optimization and Comparative Environmental Assessment*”, *Chemistry Select*, **2018**, Vol. 3, 2359 – 2365.

[68] R. A. Adrian, G. A. Broker, E. R. T. Tiekink, J. A. Walmsley, “*Palladium(II) complexes of 1,10-phenanthroline: Synthesis and Xray crystal structure determination*”, *Inorganica Chim Acta*, **2008**, Vol. 5, 1261.

## CAPITOLO 8

## RINGRAZIAMENTI

Ci siamo.

Traguardo raggiunto.

Vorrei ringraziare tutte quelle persone che mi hanno aiutata e sostenuta in questi ultimi anni.

Prima di tutto vorrei ringraziare i miei genitori. Sì ok, sembrerà un clichè (lo fanno tutti!) però mi sento di dire grazie. Nonostante io non abbia un carattere facile da gestire, hanno sempre sopportato le mie lamentele e mi hanno sempre spronato e supportata di fronte alle delusioni universitarie. Se sono arrivata a questo punto, devo un immenso grazie ai miei genitori.

Un ringraziamento particolare va ai miei relatori, i professori A. Vavasori e L. Ronchin per l'opportunità che mi hanno offerto. Ho passato dei mesi molto piacevoli, ridendo, scherzando, ma soprattutto imparando a lavorare in autonomia. Ringrazio anche C. Tortato e Luca per avermi aiutata durante il tirocinio.

Grazie Nicolò, soprattutto per avermi aiutata a staccare completamente la spina e a distrarmi dall'università nei periodi di maggiore stress. Grazie, perché hai sopportato tutte le mie lamentele e i miei sfoghi, rincuorandomi quando ne avevo più bisogno.

Per ultimi ma non meno importanti, i miei amici. Ci siamo sempre sostenuti a vicenda, nella buona e nella cattiva sorte, sia durante le fatiche e lo sconforto. Grazie Fati, Rebecca e Diego per esserci stati.

Infine, ringrazio Noemi, compagna universitaria e amica. Grazie per avermi più sopportata che supportata in tutti questi anni. Tra ansie, stress, gioie e delusioni, grazie per esserci stata.

Un sentito grazie a tutti!

Marta Finotto

## CAPITOLO 9

### INDICE



CAPITOLO 1	INTRODUZIONE.....	2
1.1.	Reazioni di ossidazione.....	3
1.1.1.	Ossidazione di alcoli primari e dioli.....	3
1.1.2.	Ossidazione con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	6
1.2.	Catalisi .....	7
1.2.1.	Il palladio e le reazioni di ossidazione.....	10
1.3.	Alcol benzilico .....	11
1.3.1.	Benzaldeide.....	12
1.4.	1,3 - benzen di metanolo .....	13
1.4.1.	Isoftalaldeide.....	14
1.5.	Processi di ossidazione più sostenibili .....	15
1.6.	Importanza delle risorse rinnovabili: l'HMF .....	16
1.6.1.	Da BHF a dialdeide. Possibile rivale del PET? .....	18
CAPITOLO 2	SCOPO DELLA TESI .....	20
CAPITOLO 3	RISULTATI E DISCUSSIONE.....	22
3.1.	Ossidazione dell'alcol benzilico .....	23
3.1.1.	Influenza della temperatura (T) di reazione sull'attività catalitica e sulla selettività.....	23
3.1.2.	Influenza del tempo di reazione sull'attività catalitica e sulla selettività .....	24
3.1.3.	Influenza di leganti azotati sull'attività catalitica .....	25
3.1.4.	Influenza di leganti fosfinici sull'attività catalitica .....	28
3.1.5.	Influenza dell'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sull'attività catalitica del precursore [Pd(OAc) <sub>2</sub> (DMPHEN)] .....	30
3.1.6.	influenza dell'O <sub>2</sub> .....	31
3.1.7.	Coppie redox.....	34
3.1.7.1.	Influenza del CuCl <sub>2</sub> sull'attività catalitica e sulla selettività.....	34
3.1.7.2.	Influenza del CuBr <sub>2</sub> sull'attività catalitica e sulla selettività.....	36
3.1.7.3.	Influenza del CuSO <sub>4</sub> sull'attività catalitica e sulla selettività.....	37
3.1.7.4.	Influenza del Cu(OAc) <sub>2</sub> sull'attività catalitica e sulla selettività.....	38
3.1.7.5.	Influenza del MnCl <sub>2</sub> sull'attività catalitica e sulla selettività.....	40
3.1.7.6.	Influenza del Mn(OAc) <sub>2</sub> sull'attività catalitica e sulla selettività .....	41
3.1.7.7.	Influenza del Co(OAc) <sub>2</sub> sull'attività catalitica e sulla selettività.....	42
3.1.8.	Meccanismo di reazione .....	44
3.2.	Ossidazione dell'1,3-benzen di metanolo .....	46
3.2.1.	Influenza della temperatura (T) di reazione sull'attività catalitica (preformato) .....	47

3.2.2.	Influenza del solvente sull'attività catalitica (preformato).....	50
3.2.3.	Influenza della base sull'attività catalitica (preformato) .....	51
3.2.4.	Attività e selettività del catalizzatore preformato .....	54
3.2.5.	Influenza della temperatura (T) di reazione sull'attività catalitica (IN SITU) .....	57
3.2.6.	influenza del tempo (t) di reazione sull'attività catalitica (preformato).....	58
3.2.7.	Influenza del tempo (t) di reazione sull'attività catalitica (IN SITU) .....	60
3.2.8.	attività catalizzatore (IN SITU) .....	64
3.2.9.	Influenza dell'H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sull'attività catalitica.....	65
3.2.10.	Influenza dell'O <sub>2</sub> sull'attività catalitica .....	65
3.2.11.	Meccanismo di reazione .....	68
3.3.	Ossidazione dell'isofthalaldeide .....	70
3.3.1.	Influenza della base debole/forte .....	70
3.4.	Ossidazione del 1,5 diidrossimetil furano (BHF) .....	71
3.4.1.	Influenza del tempo (t) di reazione sull'attività catalitica .....	72
3.4.2.	Influenza del solvente sull'attività catalitica .....	73
3.4.3.	Influenza dell'O <sub>2</sub> sull'attività catalitica .....	73
3.4.4.	Confronto tra catalizzatori a base di Pd con leganti N .....	74
CAPITOLO 4	CONCLUSIONI.....	75
CAPITOLO 5	PARTE SPERIMENTALE .....	77
5.1.	Reagenti .....	78
5.1.1.	Solventi .....	78
5.1.2.	Reagenti .....	78
5.1.3.	Catalizzatori e leganti .....	78
5.2.	Apparecchiatura impiegate .....	80
5.2.1.	Risonanza magnetica nucleare (NMR).....	80
5.2.2.	Gascromatografia (GC) .....	80
5.2.3.	Spettroscopia FT-IR.....	81
5.2.4.	HPLC .....	82
5.2.5.	Spettrometria di massa.....	83
5.2.6.	Bilancia analitica .....	83
5.2.7.	Reattore autoclave .....	84
5.3.	Procedura analitica.....	84
5.3.1.	Reazione di ossidazione.....	84
5.3.2.	Reazione di ossidazione con coppia redox Pd <sup>2+</sup> /M <sup>2+</sup> .....	85

5.3.3.	Sintesi BHF da HMF e (D)-fruttosio .....	85
5.3.4.	Sintesi catalizzatori da Pd(OAc) <sub>2</sub> .....	86
CAPITOLO 6	ALLEGATI .....	87
12.1.	Spettri .....	88
12.2.	Schede di sicurezza .....	89
12.2.1.	Solventi .....	89
12.2.2.	Reagenti .....	90
12.2.3.	Catalizzatori e leganti .....	92
CAPITOLO 7	BIBLIOGRAFIA.....	95
CAPITOLO 8	RINGRAZIAMENTI .....	101
CAPITOLO 9	INDICE .....	103