



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea
Magistrale
in Chimica e
Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea

Preparazione, caratterizzazione ed applicazione di nuovi catalizzatori eterogenei a basso contenuto di metallo

Relatore

Ch. Prof. Stefano Paganelli

Correlatore

Dott. Oreste Piccolo

Laureanda/o

Nicollò Pajer

Matricola 854806

Anno Accademico

2018/2019

Ai miei genitori

Indice

Capitolo 1: Introduzione	5
1.1 Chimica organica industriale: dalle origini alla moderna ricerca sostenibile	5
1.2 I catalizzatori	6
Considerando la generica reazione chimica	6
1.3 Efficienza dei catalizzatori e loro classificazione	7
1.4 Catalisi eterogenea: adsorbimento e meccanismi generali di reazione	9
1.5 L'idrogenazione nell'industria	10
1.6 Preparazione di catalizzatori supportati e loro caratterizzazione	13
1.7 La chimica del nichel e del palladio	15
1.8 Catalizzatori a basso contenuto di metallo	17
Capitolo 2: Scopo della tesi	18
Capitolo 3: Risultati e discussione	19
3.1 Preparazione dei catalizzatori	19
3.1.1 Preparazione di Pd/Al₂O₃	19
3.1.2 Preparazione di Ni/Al₂O₃	20
3.2 Determinazione del tenore di metallo nei catalizzatori	22
3.2.1 Determinazione del contenuto di palladio di Pd/Al₂O₃ ottenuto in ciclopentil metil etere	22
3.2.2 Determinazione del contenuto di palladio di Pd/Al₂O₃ ottenuto in tetraidrofurano	23
3.2.3 Determinazione del contenuto di nichel di Ni/Al₂O₃ ottenuto in ciclopentil metil etere	25
3.3 Analisi morfologica dei catalizzatori mediante microscopia a scansione elettronica (SEM)	25
3.4 Caratterizzazione dei catalizzatori via fisisorbimento di N₂	46
3.5 Prove catalitiche	50
3.5.1 Ossidazione dell'alcol benzilico	50
3.5.2 Riduzione di nitrocomposti: 3-cloro nitrobenzene e nitrobenzene	52
3.5.3 Riduzione del 2-cicloesen-1-one	55
3.5.4 Riduzione del 1-fenil propino	57
3.5.5 Riduzione del 3-esin-1-olo	62

Capitolo 4: Conclusioni	70
4.1 Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori	70
4.2 Prove catalitiche	70
4.2.1 Reazioni catalizzate da Pd/Al₂O₃	70
4.2.2 Reazioni catalizzate da Ni/Al₂O₃	71
Capitolo 5: Parte Sperimentale	73
5.1 Reagenti e solventi impiegati	73
5.2 Metodi analitici impiegati.....	74
5.3 Purificazione del tetraidrofurano [54]	77
5.4 Preparazione dei catalizzatori	77
5.4.1 Preparazione del catalizzatore a base di palladio, Pd/Al ₂ O ₃ 0,3% in ciclopentil- metil etere	77
5.4.2 Preparazione del catalizzatore a base di palladio, Pd/Al ₂ O ₃ 0,3% in tetraidrofurano	78
5.4.3 Preparazione del catalizzatore a base di nichel, Ni/Al₂O₃ 0,3% in ciclopentil- metil etere	79
5.5 Prove catalitiche con l'alcol benzilico.....	80
5.5.1 Ossidazione dell'alcool benzilico catalizzata da Pd/Al ₂ O ₃ 0,3%	80
5.5.2 Riciclo del catalizzatore Pd/Al ₂ O ₃ 0,3% impiegato nell'ossidazione dell'alcool benzilico	80
5.6 Prove catalitiche con nitrocomposti: 3-cloro nitrobenzene e nitrobenzene.....	81
5.6.1 Riduzione del 3-cloro-nitrobenzene catalizzata da Pd/Al₂O₃%	81
5.6.2 Riciclo del catalizzatore Pd/Al₂O₃ impiegato nella riduzione del 3-cloro nitrobenzene	82
5.6.3 Riduzione del 3-cloro-nitrobenzene catalizzata da Ni/Al ₂ O ₃ 0,3%	82
5.6.4 Riduzione del nitrobenzene catalizzata da Ni/Al ₂ O ₃ 0,3%	83
4.6.5 Riciclo del catalizzatore Ni/Al ₂ O ₃ 0,3% impiegato nella riduzione del nitrobenzene	83
5.7 Prove catalitiche con il 2-cicloesen-1-one.....	84
5.7.1 Riduzione del 2-cicloesen-1-one catalizzata da Pd/Al ₂ O ₃ 0,3%	84
5.7.2 Riciclo del catalizzatore Pd/Al ₂ O ₃ 0,3% impiegato nella riduzione del 2-cicloesen- 1-one	85
5.8 Riduzioni degli alchinoli: fenil-propino e 3-esin-1-olo.....	85
5.8.1 Riduzione del fenil-propino catalizzata da Pd/Al ₂ O ₃ 0,3% da ciclopentil-metil etere	85
4.8.2 Riduzione del fenil-propino catalizzata da Ni/Al ₂ O ₃ 0,3%	86
5.8.3 Riduzione del 3-esin-1-olo catalizzata da Pd/Al ₂ O ₃ 0,3%	87
5.8.4 Riduzione del 3-esin-1-olo con Ni/Al ₂ O ₃ 0,3% (procedura a bassa pressione)	88

5.8.5 Riduzione del 3-esin-1-olo catalizzata da Ni/Al ₂ O ₃ 0,3% (procedura ad alta pressione).....	89
Capitolo 6: Bibliografia.....	90

CAPITOLO 1

Introduzione

1.1 Chimica organica industriale: dalle origini alla moderna ricerca sostenibile

La Chimica Industriale nasce con lo scopo di studiare lo *scale up* delle reazioni, per condurle su larga scala. Partendo quindi dalla reazione condotta in un palloncino, si cerca di arrivare alla stessa in un reattore di grandi dimensioni, con lo scopo di ottenere la massima resa e la massima selettività possibile.

La prima industria organica nacque come basata sul carbone come fonte di materia prima, e perciò venne chiamata **carbochimica**. Grazie ad operazioni di distillazione a secco e sotto pressione, il carbone permette l'ottenimento di composti alifatici lineari, ramificati, nafteni, aromatici ed acque ammoniacali, dalle quali può poi essere estratta l'ammoniaca. [1, 2]

A partire dagli anni Quaranta del Secolo Scorso, quando il petrolio ha iniziato a destare sempre più interesse, la carbochimica ha iniziato a sparire nell'industria, dando sempre più posto alla **petrolchimica**. Questa trasformazione s'è osservata sia per via della maggior facilità nell'estrazione del greggio rispetto al carbone che per la minor difficoltà nella sua valorizzazione (*cracking, reforming, steam-cracking, hydroreforming, ...*). [3]

Nell'ultimo Secolo, l'industria organica si è dimostrata essere un valido supporto al progresso dell'umanità ma anche una grande fonte di inquinamento e di danni ambientali. A dimostrazione di questo aspetto negativo, basta far riferimento ai grandi incidenti industriali verificatisi tra gli anni Sessanta e Settanta del Secolo Scorso nel nostro Paese. Va ricordato *in primis* lo sversamento di scarti dell'industria organica (cloruro di vinile-monomero) ed inorganica (sali di mercurio e metalli pesanti) nella laguna di Venezia ad opera degli stabilimenti Enichem, Edison e Montedison, [4, 5] ed *in secundis* l'incidente accaduto nell'impianto Icmesa di Seveso. In quest'ultimo esempio, a seguito di un errore nel funzionamento nei sistemi di raffreddamento di un reattore per la produzione di erbicidi, un'esplosione ha causato lo sversamento di enormi quantità di *tetracloro-dibenzo-diossina* nella zona circostante. [6] In risposta alla strage di Seveso è stato dunque sviluppato un protocollo europeo, che porta lo stesso nome della città lombarda, per la valutazione dei rischi e pericoli connessi alle lavorazioni industriali. [7]

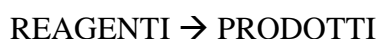
A causa della massiccia pubblicità negativa ricevuta a seguito di questi infausti eventi, la reputazione dell'industria chimica ha subito un duro colpo, comportando la chiusura di diversi stabilimenti e, in certi casi, un'eccessiva criticità nei suoi confronti.

In realtà, già sul finire degli anni Ottanta, osservandosi i primi problemi dovuti al cambiamento climatico, all'inquinamento via via sempre maggiore, al depauperamento dei pozzi petroliferi ed alla sempre maggiore preoccupazione del grande pubblico di fronte a questi eventi, il *nuovo trend* della Chimica, la *Green Chemistry*, ha iniziato ad entrare nel campo industriale, sviluppando *catalizzatori più attivi e selettivi*, processi lavoranti in condizioni più blande ed impieghi di fonti rinnovabili per le sue lavorazioni.

Tutto questo è testimoniato dal numero sempre crescente di pubblicazioni nel campo della chimica sostenibile e di processi basati su fonti rinnovabili non fossili (carbone e petrolio). Inoltre, per giungere ad una chimica più pulita ed *eco-friendly*, tra le nuove tendenze di ricerca si osservano sempre più esempi di sostituzioni di processi stechiometrici con altri catalitici, di catalizzatori innovativi nanostrutturati, di reazioni catalizzate da enzimi e di impiego di solventi alternativi (acqua, liquidi ionici, solventi perfluorurati e fluidi supercritici).

1.2 I catalizzatori

Considerando la generica reazione chimica



viene definito come *catalizzatore* una qualsiasi entità in grado di promuovere la reazione stessa, rendendola più rapida o permettendole di richiedere condizioni di reazione più blande.

I catalizzatori agiscono unicamente sulla cinetica del processo abbassandone l'energia di attivazione; è importante sottolineare che i catalizzatori non alterano la posizione dell'equilibrio chimico termodinamico che viene ad instaurarsi nella miscela di prodotti e reagenti al termine della reazione. Praticamente, questo significa che se una reazione è caratterizzata da una determinata costante di equilibrio K , il catalizzatore spingerà la reazione a raggiungere il prima possibile la condizione di equilibrio, ma non condurrà ad un differente valore di K .

Importante caratteristica dei catalizzatori è rappresentata dal fatto che essi *agiscono in modo ciclico*: questi interagiscono con il substrato da trasformare generando un addotto che poi, operata la trasformazione, tenderà a collapsare liberando il prodotto della reazione

rigenerando il catalizzatore di partenza, rendendolo disponibile per un'altra trasformazione. L'importanza di questo parametro è fondamentale da un punto di vista economico: molti dei catalizzatori disponibili sul mercato sono costituiti da metalli di transizione, alcuni dei quali venduti a prezzi molto elevati, ed una loro eventuale perdita o degradazione costituirebbe un costo inaccettabile su scala industriale.

Si osservano processi catalitici in ogni realtà, dalla grande industria chimica ai sistemi biologici più piccoli. In quest'ultimo caso, particolari catalizzatori di origine proteica, detti *enzimi*, favoriscono l'avvenire di reazioni metaboliche che richiederebbero condizioni particolarmente spinte ed incompatibili con la vita.

Infine, per sottolineare l'importanza della catalisi su scala industriale, è interessante osservare che più del 90% dei processi industriali richiedono catalizzatori. [8]

1.3 Efficienza dei catalizzatori e loro classificazione

Diversi tipi catalizzatori possono rivelarsi utili per uno stesso tipo di reazione, basti pensare alla generica classe delle *idrogenazioni*, dove quasi tutti gli elementi di transizione sono stati sperimentati ottenendo risultati interessanti in molti casi. È dunque indispensabile introdurre degli strumenti univoci in grado di stimare l'efficienza di un catalizzatore e che permettano di identificare quale tipologia di catalizzatore sia migliore. Questi *parametri* sono generalmente tre:

- ***attività***, una misura della velocità di conversione del substrato ad opera del catalizzatore in oggetto;
- ***selettività***, una valutazione della velocità di formazione di ciascun prodotto da due o più reazioni competitive ed espressa come frazione percentuale della conversione totale;
- ***stabilità***, ossia la tendenza del catalizzatore a resistere al degrado chimico, meccanico e termico che subisce nelle condizioni di reazione alle quali si trova ad operare.

Inoltre, su scala industriale, rivestono particolare importanza anche:

- **TON**, *turnover number*, ossia il numero massimo di cicli catalitici che il catalizzatore riesce a compiere prima di disattivarsi completamente;
- **TOF**, *turn over frequency*, altro non è che il rapporto del TON rispetto al tempo, corrispondente al numero di cicli catalitici compiuti nell'unità di tempo.

Diverse possono essere le metodologie per classificare i catalizzatori, come la loro struttura, la loro composizione, lo stato di aggregazione, e così via, tuttavia si è soliti suddividere questi in

base allo stato di aggregazione in cui essi interagiscono con la miscela di reazione. Si hanno quindi catalizzatori *eterogenei* ed *omogenei* in virtù del fatto che non vi sia, o al contrario, vi sia, omogeneità di fase del catalizzatore con reagenti e prodotti.

Esempi di processi industriali eterogenei sono:

- *sintesi dell'ammoniaca* secondo Haber-Bosch-Mittasch, dove una miscela di azoto ed idrogeno è fatta passare su delle reti di ferro tra i 350 ed i 500°C con pressioni tra le 130 e 180 atm; [9]
- *sintesi del cicloesano*, dove il benzene è inviato in un reattore a tino agitato, dove trova uno slurry di nichel altamente poroso (nichel-Raney), a temperature comprese tra i 160 ed i 220°C, nel quale viene insufflato idrogeno tra le 40 e le 100 atm. [10]

In ambo i casi, è evidente che il catalizzatore si trova in uno stato di aggregazione differente rispetto ai reagenti: nel primo caso è una rete su cui fluiscono dei gas, nel secondo una polvere metallica dispersa in benzene e cicloesano.

Esempi di processi omogenei sono:

- *oxosintesi tradizionale*, od *idroformilazione*, ossia il processo grazie al quale sono prodotte aldeidi da olefine impiegando miscele di gas di sintesi (monossido di carbonio ed idrogeno). Un esempio è la produzione dell'aldeide propionica, a partire dall'etilene, dove viene impiegato un catalizzatore a base di rodio con legante fosfinico sotto pressione di 7-20 ; bar e temperature dell'ordine dei 100°C; [10]
- *carbonilazione*, reazione per la produzione di acidi carbossilici, e derivati, con monossido di carbonio. Un esempio è la produzione dell'acido acetico per carbonilazione del metanolo, dove a 150°C viene fatto gorgogliare monossido di carbonio ad una pressione di 30 bar in una soluzione di metanolo e catalizzatore. Quest'ultimo è rappresentato da un carbonile di rodio, in presenza di acido iodidrico. [11]

In entrambi i suddetti esempi il catalizzatore è una specie solubile nella miscela di reazione e quindi si osserva l'omogeneità di fase.

Catalizzatori omogenei ed eterogenei presentano vantaggi e svantaggi connessi al loro uso. I primi sono più attivi, selettivi e riproducibili, dando tuttavia problemi nelle operazioni di recupero, particolarmente importanti su scala industriale. I secondi, invece, presentano maggior stabilità termica, sono rigenerabili e facilmente recuperabili, dimostrando però minor riproducibilità ed attività inferiore. Alla luce di tutto questo risulta evidente la difficoltà a fare

una scelta a priori su quale possa essere il miglior tipo di catalizzatore per uno specifico processo.

1.4 Catalisi eterogenea: adsorbimento e meccanismi generali di reazione

Gli stadi fondamentali che permettono ad una reazione catalizzata eterogeneamente di avvenire sono sette: (1) diffusione dei reagenti sulla superficie del catalizzatore, (2) diffusione nei pori del catalizzatore, (3) adsorbimento dei reagenti, (4) reazione, (5) desorbimento dei prodotti, (6) diffusione dei prodotti al fuori dei pori e (7) al di fuori della superficie del catalizzatore.

Due sono le possibilità di adsorbimento sulla superficie di un catalizzatore: si parla di ***fisisorbimento***, od adsorbimento fisico, quando non si hanno che deboli interazioni tra i reagenti e la matrice solida, tipicamente *forze di Van der Waals*, mentre si definisce ***chemisorbimento***, od adsorbimento chimico, quando le forze di interazione sono decisamente più forti, comportanti anche in certi casi la formazione di legami chimici veri e propri. Se il fisisorbimento è un processo rapido, il chemisorbimento, invece, richiede la messa in gioco di diversa energia, tuttavia entrambi i processi sono funzione della pressione dei reagenti.

Un primo metodo generale per descrivere l'adsorbimento non lineare d'un gas (in caso contrario, sarebbe valida la legge di Henry) su di una superficie è rappresentato dalla ***legge di Freundlich***, che lega la concentrazione del gas adsorbito, [X], con la pressione parziale assunta dal gas sulla superficie, p_X :

$$[X] = K \cdot p_X^n$$

dove K rappresenta una costante (*costante di Henry*) ed n è un numero compreso tra 0 ed 1. Da quest'espressione risulta evidente la dipendenza diretta della concentrazione del componente X-esimo dalla sua pressione parziale. [8]

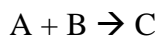
Langmuir propose poi un metodo più articolato per descrivere questa tipologia di adsorbimento, basando il suo lavoro sui seguenti assunti: (I) l'adsorbimento viene considerato come ***mono-layer***; (II) ogni sito d'interazione ha reattività equivalente a quella di tutti gli altri; (III) il coefficiente di attività è considerato unitario, quindi attività e concentrazione coincidono; (IV) le molecole di gas adsorbito non interagiscono fra di loro; (V) l'adsorbimento è contemplato come processo reversibile. [11] L'espressione che ottenne lega la concentrazione dell'adsorbato, [X], e la pressione parziale assunta dal gas sulla superficie, p_X , mediante due costanti a e b :

$$[X] = \frac{a \cdot b \cdot p_X}{(1 + b \cdot p_X)}$$

Grazie agli assunti fatti per giustificare la sua espressione, Langmuir non ottenne che una legge valida solo idealmente. Maggiori livelli di approssimazione del comportamento reale delle superfici si ottennero grazie alle ricerche di **Brunauer, Emmet e Teller** che, nel 1938, proposero una nuova espressione (abbreviata **BET**, acronimo dei cognomi dei ricercatori). Questa contempla l'adsorbimento in *multi-layer*, postulando che (I) le particelle che si trovano sullo stesso *livello* (piano orizzontale) non interagiscono fra di loro e che (II) le interazioni tra particelle che si trovano su livelli differenti sono indipendenti dal *livello* su cui esse si trovano. Questa legge viene espressa come segue, dove p è la pressione all'equilibrio, p_0 la pressione di saturazione dell'adsorbato sulla superficie alla temperatura alla quale l'esperimento è condotto, v il volume di adsorbato realmente adsorbito, v_m il volume di adsorbato per ciascun *mono-layer* e c una costante tipica (*costante BET*):

$$\frac{1}{v \cdot \left[\frac{p_0}{p} - 1 \right]} = \frac{c - 1}{v_m \cdot c} \cdot \left(\frac{p_0}{p} \right) + \frac{1}{v_m \cdot c}$$

Nel corso degli anni diversi procedimenti sono stati ipotizzati per il decorso delle reazioni sulla superficie dei catalizzatori eterogenei, i più importanti dei quali sono quello di **Langmuir-Hinshelwood** (1921) e quello di **Eley-Rideal** (1943). Per elucidare questi meccanismi, si consideri la generica reazione:



Secondo Langmuir e Hinshelwood la reazione decorre con l'adsorbimento iniziale di entrambi i reagenti e successivamente, sulla superficie del catalizzatore, si osserva la reazione delle specie adsorbite a dare il prodotto C. Questo viene infine desorbito ripristinando il catalizzatore.

Eley e Rideal, invece, ipotizzarono che una sola specie viene adsorbita, per esempio A, comportandone una sua attivazione; seguirà dunque la reazione con B, non chemisorbito, ottenendo così il prodotto C, chemisorbito. Infine, come nel meccanismo proposto da Langmuir e Hinshelwood, si osserva il desorbimento e il ripristino di siti catalitici.

1.5 L'idrogenazione nell'industria

I processi di idrogenazione sono rappresentati da reazioni di addizione di idrogeno a doppi o tripli legami comportanti la diminuzione del numero di ossidazione dell'atomo al quale l'idrogeno si lega. Se in laboratorio questa reazione viene condotta o impiegando idruri di metalli alcalini, come sodio boro idruro ed alanato di litio, o con *trasferitori di idrogeno*, come l'iso-propanolo, su scala industriale è largamente preferito l'impiego di idrogeno,

principalmente in virtù del suo costo inferiore (1 kg di H₂ costa circa 1,30 euro, 1 kg di NaBH₄, invece, 30 euro).

Se un tempo l'idrogeno era prodotto per azione del vapor d'acqua su ferro o carbone rovente, oggi è ottenuto o (I) come co-prodotto della sintesi del *syn-gas* (miscela equimolare di monossido di carbonio ed idrogeno molecolare), o (II) per reazione di *water-gas shift* del monossido di carbonio, o (III) come gas di coda dei processi di produzione come dell'acetilene o, infine (IV) come sottoprodotto del *reforming* di idrocarburi. [12]

Considerando gli aspetti termodinamici di questa classe di reazioni, esse sono caratterizzate dall'avvenire solitamente a temperature basse, avendo queste ΔS minore di zero; tuttavia, volendo avere reazioni piuttosto rapide, su scala industriale sono impiegate anche condizioni più drastiche (circa 400°C). Se, però, fossero impiegate temperature superiori, la deidrogenazione avrebbe il sopravvento sull'idrogenazione. [13] Inoltre, essendo l'idrogenazione una reazione che decorre con diminuzione del numero di moli, un aumento di pressione comporta un aumento della resa di prodotti quando viene raggiunto l'equilibrio chimico.

Per condurre questa tipologia di reazioni su scala industriale sono stati impiegati sia catalizzatori omogenei che eterogenei. Se i primi hanno trovato maggiori applicazioni nel campo della chimica fine, per esempio nella produzione di principi attivi di farmaci (per esempio *L-Dopa*) od erbicidi (come *Metolachlor*), [14] i secondi sono impiegati principalmente per l'ottenimento di *bulk chemicals* come anilina e cicloesano. Sia che i processi d'idrogenazione industriale siano condotti in fase omogenea che eterogenea, i metalli più comunemente impiegati sono sempre gli stessi: platino, palladio, nichel, ferro, iridio, cobalto, rodio e molibdeno. [15]

Nel caso di reazioni catalizzate omogeneamente, i metalli si trovano sotto forma di complessi ottenuti a partire dai loro sali (cloruri, nitrati, ...) con leganti di varia natura (fosfine, arsine, olefine, ...), ed il meccanismo di reazione è generalmente noto. Uno dei complessi più studiati è quello di *Wilkinson*, (*clorotris(trifenilfosfina) rodio (I)*), disponibile commercialmente e moderatamente stabile. Il ciclo catalitico si articola in quattro stadi (fig. 1.5.1): (I) formazione di un di-idruro di rodio per reazione dell'idrogeno sul centro metallico (addizione ossidativa); (II) coordinazione dell'olefina; (III) trasferimento d'idrogeno al substrato olefinico dal centro metallico; e (IV) eliminazione riduttiva a rigenerare il centro metallico di partenza. [16]

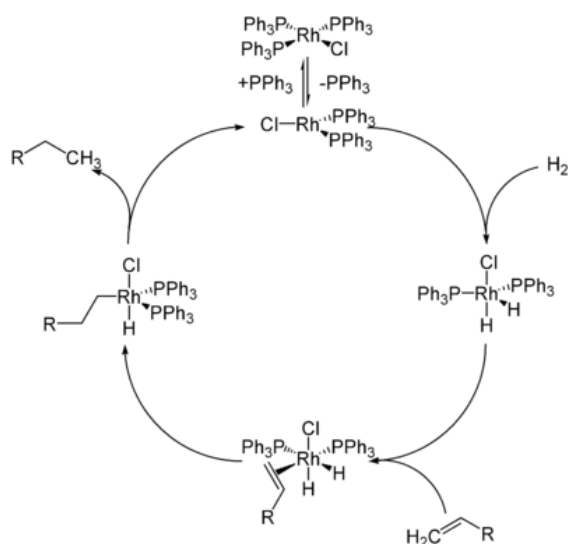


Figura 1.5.1. Ciclo catalitico del catalizzatore di Wilkinson. (fonte Wikipedia)

Tradizionalmente, le reazioni condotte in presenza di catalizzatori eterogenei sfruttano od un metallo in bulk reso altamente poroso (solo se questo ha un costo basso) od un metallo finemente disperso su di un supporto poroso inerte. Un esempio di metallo usato in bulk è il *nickel Raney*, una forma di nichel altamente poroso ottenuta per decomposizione caustica con idrato di sodio al 15-20% di una lega di nichel-alluminio, [15] mentre un prototipo di catalizzatore disperso è il palladio su carbone, dove il metallo viene ridotto a dare nanoparticelle che poi vengono fatte adsorbire su un supporto inerte (il carbone). In entrambi i casi, però, accade che a causa dell'assenza di un legante attivante (presente solitamente nei sistemi omogenei) l'attività del catalizzatore sia più bassa e quindi che siano richieste condizioni di reazione più "spinte" rispetto agli equivalenti omogenei.

Il meccanismo d'idrogenazione sui sistemi eterogenei non è tanto ben definito quanto quello delle reazioni omogenee, principalmente a causa delle difficoltà che si riscontrano solitamente nello studio di processi che hanno luogo in assenza d'omogeneità di fase. Tra le varie ipotesi, quella che ha riscosso più successo (fig.1.5.2) comporta (I) l'adsorbimento dissociativo dell'idrogeno sul catalizzatore, (II) l'adsorbimento associativo dei due atomi partecipanti al doppio legame sul catalizzatore, (III) il trasferimento di un idrogeno su uno dei due atomi adsorbiti formando un intermedio che poi viene convertito in composto saturo per (IV) trasferimento del secondo atomo di idrogeno. [8]

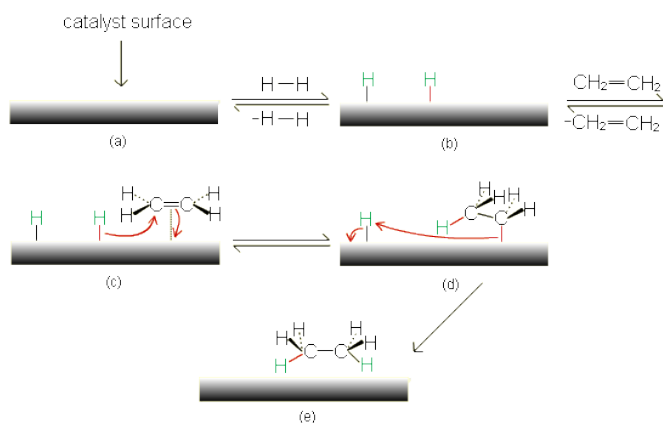


Figura XXX. Meccanismo d'idrogenazione eterogenea.

1.6 Preparazione di catalizzatori supportati e loro caratterizzazione

Dato che l'industria ha sempre maggior interesse a passare da processi stechiometrici a processi catalitici, il mercato dei catalizzatori è divenuto fiorente, con industrie specializzate nella sola preparazione di catalizzatori omogenei ed eterogenei e nel recupero dei metalli usati.

Fra i vari tipi di catalizzatori eterogenei, quelli supportati sono caratterizzati da una preparativa comune abbastanza semplice, articolata in **cinque fasi principali**. [17]

La prima fase è rappresentata dalla **preparazione del supporto**, solitamente ottenuta mediante una reazione di precipitazione. Questo dovrà mostrare sia inerzia per le molecole con cui verrà in contatto che affinità per la fase che su di esso verrà dispersa. Solitamente vengono impiegati ossidi di metalli come il silicio (silice, SiO_2), l'alluminio (allumina, Al_2O_3) ed il titanio (titania, TiO_2), oltreché il carbone.

La seconda fase corrisponde all'**impregnazione**, in cui il metallo che deve essere disperso sulla matrice precedentemente preparata viene fatto adsorbire sulla superficie di essa sotto forma di sali facilmente riducibili. Questa operazione viene condotta sia **a secco**, disciogliendo il sale metallico nella minima quantità completamente adsorbibile dalla matrice e poi portandola a contatto quest'ultima, che **ad umido**, dove il sale metallico è disciolto in quantità molto superiori rispetto allo stechiometrico adsorbibile.

La terza fase, invece, rappresenta il **post-treatment** [17], in cui il catalizzatore impregnato viene filtrato, essiccato e successivamente calcinato, allontanando gli eventuali **contro-ioni** dei cationi metallici (per esempio, gli acetati sono decomposti in atmosfera ossidante a dare anidride carbonica) e trasformando questi ultimi nei corrispettivi ossidi.

La quarta fase è detta **formatura**, in cui grazie ad operazioni di estrusione, *pellettizzazione* e simili al catalizzatore viene fatta assumere la forma desiderata per agire al meglio all'interno del reattore in cui dovranno prestar servizio. Le forme sono molteplici: anelli, cilindri, coni, estrusi, pellets e polvere.

Infine, la quinta fase è chiamata **attivazione** ed in essa il catalizzatore, grazie ad una operazione di riduzione, viene "attivato" trasformando gli ossidi metallici presenti in centri metallici veri e propri. Viene definita **caratterizzazione** l'insieme di operazioni con la quale vengono determinate le proprietà del catalizzatore, dal tenore del metallo disperso all'area superficiale, dalle caratteristiche acido-base del sistema alla granulometria delle particelle, dalla natura dei centri attivi alla distribuzione dei centri attivi. Differenti tecniche vengono impiegate, di seguito una rassegna *non esaustiva* delle principali.

Storicamente la **porosimetria a mercurio** veniva largamente impiegata per lo studio delle dimensioni dei pori su materiali porosi. In essa, la distribuzione dei pori è determinata misurando la quantità di mercurio che in essi entra sotto una certa pressione. L'intervallo di misura comprende cavità con raggi da 1 nm in su (fino a 25 nm si parla di **mesopori**, da valori superiori, invece, di **macropori**). Al giorno d'oggi, però, data la tossicità del mercurio ed i limiti dimensionali di questa tecnica, ha preso il sopravvento il **fisisorbimento BET** che permette anche lo studio di materiali **microporosi** (raggio dei pori inferiore ad 1 nm). Questa tecnica è basata sulla dipendenza della pressione dalla condensazione capillare nel diametro dei pori, nei quali ha luogo la condensazione. [8]

Altre tecniche che permettono lo studio della superficie su cui sono dispersi i materiali sono le tecniche di **analisi termica**, come la termogravimetria (TG), l'analisi termica differenziale (DTA) e la **calorimetria a scansione differenziale** (DSC). Fra queste, quella che fornisce maggiori informazioni è la DSC che, oltreché evidenziare le eventuali perdite di massa nel corso di un riscaldamento dovute a disidratazione e calcinazione, permette di studiare anche il calore di cristallizzazione e le eventuali transizioni di fase.

Essendo che l'area superficiale non ha una correlazione con l'attività del catalizzatore, una quantificazione dei siti realmente attivi avviene solo mediante misure di **chemisorbimento** con gas reattivi, come idrogeno, ossigeno, monossido di carbonio ed ammoniaca, a temperature variabili in funzione del caso. Queste tecniche sono generalmente indicate in letteratura come **Temperature-Programmed**, abbreviato TP, seguito dall'iniziale dell'operazione che permette la quantificazione dei siti. Le più comuni sono il TPR

(*temperature-programmed reduction*), TPO (*temperature-programmed oxidation*), TPD (*temperature-programmed desorption*) e TPS (*temperature-programmed sulfiding*).

La **spettroscopia di assorbimento atomico**, anche nella sua variante **ion coupled plasma-mass spectroscopy**, permette la quantificazione del metallo disperso catalizzatore previa un trattamento di dissoluzione, solitamente condotto o in *acqua regia* (miscela 3 : 1 di acido cloridrico e nitrico) o con *alcali*. Difetto di queste tecniche è la mancata distinzione fra gli stati di ossidazione dell'elemento sulla superficie del catalizzatore. Questo può essere determinato mediante la **spettroscopia fotoelettronica a raggi X** (XPS). In pratica, una sorgente di raggi X irradia gli atomi superficiali del catalizzatore, eccitandone gli elettroni dei gusci elettronici più interni. Questi, tornando al livello fondamentale, porteranno all'espulsione di un elettrone con energia E pari alla differenza dell'energia del fotone assorbita dall'elettrone, $h \cdot \nu$, e l'energia legante degli elettroni, E_b . Un fattore correttivo ϕ viene introdotto per tenere conto della natura dello strumento impiegato.

$$E = h \cdot \nu - E_b - \phi$$

È interessante notare che il valore di E varia sia in base alla natura dell'elemento che dello stato di ossidazione di esso. [17]

Infine, le tecniche di **microscopia a trasmissione elettronica** ed **a scansione** permettono lo studio della dimensione delle particelle disperse su delle matrici come anche di determinare la presenza di impurità od avvelenamenti del catalizzatore.

1.7 La chimica del nichel e del palladio

Nichel e palladio sono elementi del blocco VIII degli elementi di transizione, nello specifico del gruppo 10. Se il nichel ha un prezzo relativamente basso, 15 euro/chilo, quello del palladio, metallo nobile, è decisamente più elevato: 52000 euro/chilo. Questi prezzi sono soliti fluttuare per via del mercato, in funzione sia della domanda che della situazione geo-politica dei paesi in cui questi vengono estratti.

Il nichel si trova in combinazione con elementi come l'arsenico, l'antimonio e lo zolfo. Tra i minerali principali che lo contengono si annoverano la **millerite**, solfuro di nichel, la **garnierite**, silicato nichel-magnesiaco dalla composizione variabile e da cui viene estratto industrialmente il metallo, e la **pirrotite**, solfuro di ferro con tracce di nichel che vanno dal 3 al 5%. [18] La metallurgia di questi minerali è molto complessa; per ottenerne metallo ad alti livelli di purezza, viene impiegato un processo implicante la sua **carbonilazione**. Quest'operazione genera $\text{Ni}(\text{CO})_4$, gassoso, altamente tossico, che viene poi decomposto a temperature superiori ai 200°C per portando a metallo puro (99,90-99,99%).

Quest'elemento assume vari numeri di ossidazione (+2, +3 e +4) tuttavia lo stato in cui si trova più frequentemente, +2. Il potenziale di riduzione del nichel(II) è di -0,24 V, questo testimonia un carattere moderatamente elettropositivo che farà sì che l'elemento metallico sia facilmente dissolubile in acidi forti diluiti (come il solforico ed il cloridrico) ad esclusione di quello nitrico. Quest'ultimo, invece, comporterà la passivazione del metallo. Analogamente al metallo, l'ossido nicheloso, il sesquiossido di nichel e l'ossido nichelico vengono portati in soluzione dagli acidi portando alla formazione dei corrispettivi sali (per esempio, $\text{Ni}_2\text{O}_3 + 6 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{NiCl}_2 + \text{Cl}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$). Da notare è il fatto che l'ossido nichelico, nero, è un agente ossidante molto forte che, a contatto con l'acqua, comporta la sua ossidazione ad ossigeno formando poi ossido nicheloso. L'idrossido di nichel (II), infine, ha una debole tendenza ad ossidarsi all'aria.

La chimica in soluzione acquosa di questo elemento è rappresentata principalmente da quella del Ni(II), del quale son noti diversi complessi come l'esaacquonichel (II), il tetracloronichelato (II), il tetracianonichelato (II) e l'esamminonichel (II).

Il nichel trova applicazioni nel campo della metallurgia, con la produzione di acciai speciali, nell'elettronica, con accumulatori nichel-nichel idruro e nichel cadmio, nel campo biologico, con enzimi *idrogenasi* contenenti centri di questo tipo, e nella catalisi, con catalizzatori per reazioni di idrogenazione (si veda idrogenazione del benzene). Inoltre, per conferire un aspetto più gradevole ai metalli, spesso viene operata la *nichelatura* di essi, ossia una elettrodeposizione di un microfilm di nichel sulla loro superficie.

Il palladio è presente in natura sia sotto forma di metallo vero e proprio che in versione legata con platino, elementi del gruppo del nichel o dell'oro. È un metallo dall'aspetto bianco-argento, duttile e malleabile. Difficile è portarlo in soluzione: si può impiegare sia acqua regia, che lo trasforma in PdCl_6^{2-} , solubile, che acidi forti ossidanti a caldo, come il nitrico ed il solforico. [19] I numeri di ossidazione che può assumere sono +2 e +4, tuttavia il più frequente è il +2; lo stato (IV) è instabile e tende a ridursi facilmente a (II).

La chimica in soluzione acquosa è analoga a quella del platino. È precipitabile sotto forma di ossido idrato $\text{PdO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ grazie all'impiego di idrati alcalini, mentre sono noti diversi complessi solubili come il tetracloropalladato (II), il tetracianopalladato (II), il tetrabromopalladato (II) ed il tetratiocianopalladato (II), tutti caratterizzati da geometria planare quadrata. Di norma Pd(II) tende a coordinare preferenzialmente l'azoto, gli alogeni, gli atomi donatori pesanti come lo zolfo, l'arsenico ed il fosforo, e lo ione cianuro. Bassa è l'affinità per l'ossigeno ed il fluoro. [18]

Il palladio trova applicazioni nel campo delle leghe di metalli preziosi, come l'oro bianco, nell'oreficeria di prestigio e nel design di materiali (per esempio montature di occhiali), e nel campo della catalisi, sotto forma di catalizzatori supportati, per reazioni di idrogenazione, principalmente.

1.8 Catalizzatori a basso contenuto di metallo

Metalli come il palladio e platino, definiti “nobili”, sono caratterizzati da prezzi elevati che tendono a fluttuare annualmente in base alla loro disponibilità ed a motivi sociali e politici. Questi sono impiegati, tra l'altro, per la produzione di catalizzatori omogenei ed eterogenei in diversi processi industriali: dalle ossidazioni alle riduzioni, dai coupling ai cracking. Nell'ottica di ridurre la richiesta di metalli da parte dell'industria per la produzione di catalizzatori, ed ottenere un mercato dei catalizzatori più sostenibile anche per le sempre minori risorse minerarie oggi esistenti, nel gruppo di ricerca in cui è stata svolta l'attività di tirocinio sono stati preparati nuovi catalizzatori eterogenei a basso contenuto di metallo, usando come supporto una γ -allumina, attraverso una procedura semplice e facilmente eseguibile in laboratorio. [20] I metalli impiegati sono stati il palladio, il platino, il rodio ed il rutenio ed i substrati trasformati sono di stati di varia natura, da alcoli ed aldeidi che venivano ossidate, ad intermedi farmaceutici che venivano ridotti o sottoposti a processi di amminazione riduttiva oppure usati in reazioni di carbonilazione [21]

CAPITOLO 2

Scopo della tesi

In accordo con le linee di ricerca del gruppo in cui è stato svolto il tirocinio, che si pongono come obiettivo la messa a punto di nuovi sistemi catalitici e processi di interesse industriale sempre più sostenibili, in questo lavoro di tesi ci si è proposto di svolgere le seguenti attività:

1. Preparazione di un catalizzatore eterogeneo a basso contenuto di palladio su allumina, Pd/Al₂O₃, impiegando una procedura messa a punto dal gruppo di ricerca in cui si svolgerà questo lavoro di tesi;
2. Preparazione di un catalizzatore eterogeneo a basso contenuto di nichel su allumina, Ni/Al₂O₃, con una procedura da sviluppare durante il corso del lavoro di tesi;
3. Caratterizzazione di Pd/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃ mediante spettroscopia di assorbimento atomico, *ionic coupled plasma – mass spectroscopy*, microscopia SEM e fisisorbimento BET;
4. Sperimentazione del catalizzatore Pd/Al₂O₃ per reazioni di ossidazione e di riduzione su substrati modello quali alcol benzilico, nitrobenzene, 2-cicloesen-1-one, 1-fenil-propino e 3-esin-1-olo;
5. Ottimizzazione del processo di riduzione del 3-esin-1-olo per l'ottenimento del *cis* 3-esin-1-olo, fragranza dall'odore di erba fresca appena tagliata di interesse industriale;
6. Sperimentazione di Ni/Al₂O₃ per reazioni di riduzione su substrati modello quali nitrobenzene, 3-cloro-nitrobenzene, 1-fenil-propino, 3-esin-1-olo.

CAPITOLO 3

Risultati e discussione

3.1 Preparazione dei catalizzatori

3.1.1 Preparazione di Pd/Al₂O₃

Nel gruppo di ricerca in cui è stata svolta l'attività di tesi è stata precedentemente sviluppata una metodica per la preparazione di catalizzatori a basso contenuto di metallo, a base di palladio e rodio, supportati su una particolare γ -allumina (Chimet). [20,22] Per far questo, nel caso del palladio, è richiesto l'impiego di un precursore salino, il cloruro di palladio; questo viene ridotto sotto 0,1 MPa di idrogeno per 24 ore. La reazione ha luogo in solventi organici, come il ciclopentil metile etere (CPME) ed il tetraidrofurano (THF), in presenza di triottilammina (TOA). Quest'ultima ha sia lo scopo di neutralizzare l'HCl formatosi sia lo scopo di favorire la dispersione delle particelle di palladio metallico che si formano nel processo di riduzione, impedendo quindi il processo di sinterizzazione dei centri metallici. Il fenomeno è stato spiegato supponendo un adsorbimento superficiale della TOA sul palladio ridotto: per via dell'elevato ingombro sterico delle catene alifatiche sull'azoto si osserva la repulsione tra le particelle formatesi.

Il palladio(0), una volta ottenuto, si trova in dispersione nel solvente in cui è avvenuta la reazione, e, a testimoniare l'effettiva riduzione, si osserva una colorazione nera della soluzione, tipica anche del *palladium black*. Si passa dunque alla fase di impregnazione del supporto, la γ -allumina. Quest'operazione avviene per aggiunta del supporto al palladio ridotto in dispersione, ed il sistema così ottenuto è mantenuto sotto agitazione per 24 ore in atmosfera di idrogeno. Si ottiene quindi uno slurry che poi viene filtrato e lavato con il solvente scelto.

La suddetta procedura, descritta nei dettagli nella parte sperimentale, risulta essere particolarmente interessante se raffrontata con i processi tradizionali di preparazione dei catalizzatori eterogenei. In essi, come si accennava nell'introduzione, compaiono due step fondamentali alla riuscita del processo, la *calcinazione* e l'*attivazione della fase metallica*, che in questa preparativa risultano assenti. La calcinazione occorre per la decomposizione del precursore metallico in atmosfera ossidante, formando solitamente un ossido metallico che poi, nel processo di attivazione della fase metallica, viene convertito in metallo zero-valente.

Questi processi avvengono entrambi solitamente a temperature elevate, con dispendio di ossigeno ed idrogeno. Con la procedura sviluppata non è richiesta nessuna di queste operazioni essendo il palladio(II) ridotto direttamente a palladio(0), senza passare per lo step “ossido”. Questo si traduce, in termini di economia di processo, come risparmio energetico e di materiali.

Come precedentemente anticipato, sono stati preparati batch di catalizzatore con solventi diversi: o col CPME o col THF. Il THF è un solvente tradizionalmente impiegato nei processi chimici, anche su scala industriale, tuttavia, come segnalato in diverse recenti classificazioni di solventi, risulta essere problematico per via della sua pericolosità intrinseca e per i problemi di salute che comporta. [23] Il CPME, invece, è uno dei solventi più innovativi, che sta destando sempre più interesse dalla nascita della Green Chemistry, ed il cui utilizzo non comporta danni alla salute. L'unica problematica connessa al suo utilizzo è il basso flash-point (-1°C). Raffrontando quindi CPME e THF, è evidente che il primo dovrebbe essere preferito al secondo. L'unico fattore che ne limita l'impiego è il costo 2-3 volte superiore rispetto a quello del THF: 179 euro/L contro 57 euro/L da catalogo di laboratorio. [24] La scelta di preparare il catalizzatore in entrambi i solventi è stata quella di voler indagare quanto la natura del solvente potesse influenzare le proprietà catalitiche finali del prodotto, riesaminando quindi dei risultati ottenuti precedentemente in altri lavori del gruppo di ricerca che sembravano essere contrastanti.

3.1.2 Preparazione di Ni/Al₂O₃

Come si accennava nell'introduzione, il nichel trova ampie applicazioni nell'ambito della catalisi industriale, sia sotto forma di catalizzatore omogeneo, come nel processo S.H.O.P. (*Shell Higher Olefin Process*) di oligomerizzazione delle olefine, dove viene impiegato del nichel con un legante chetofosforico, che eterogeneo, come nel processo di deidrosolforazione del petrolio, sotto forma di nichel Raney.[10]

Come riportato nella tabella seguente, Tab. XX.1, il consumo annuo di nichel è cresciuto nel corso degli ultimi cinque anni del 16,6%, passando da 1963 (2015) a 2288 (2019) migliaia di tonnellate annue.[25] Di conseguenza alla sua estrazione massiva ed al depauperamento delle risorse naturali, il suo costo varia quasi giornalmente nel corso dell'anno passando da 10791 \$/tonn all'inizio di gennaio a 17318 \$/tonn oggi (metà settembre 2019).[26]

Anno	Consumo stimato in migliaia di tonnellate
2015	1963
2016	2050
2017	2117
2018	2199
2019	2288

L'industria chimica è una complessa architettura basata sulle leggi del mercato ed un processo chimico mai andrà contro ad uno scale up se il costo del prodotto finale non è in grado di bilanciare i costi di fabbrica, oltreché quelli delle materie prime, e di permettere un guadagno. Nell'ottica di poter ridurre la quantità di nichel impiegata per la produzione di catalizzatori eterogenei impiegabili nel campo delle idrogenazioni industriali per la produzione sia di *bulk chemicals* che di *fine chemicals*, s'è deciso di cercare di impiegare la metodica usata per la produzione del catalizzatore di Pd/Al₂O₃ per produrne l'analogo a base di nichel: Ni/Al₂O₃.

Avendo a disposizione diversi sali inorganici di nichel, come il nitrato, il cloruro, il cloruro x-idrato e l'acetato, è stato condotto uno screening iniziale per vedere se, nelle condizioni con cui era avvenuta la riduzione del palladio, potesse avvenire anche quella del nichel con i vari precursori sopra citati. I risultati sono stati negativi in tutti i casi. La giustificazione di questi risultati negativi è stata ricercata nei potenziali redox delle coppie Ni(II)/Ni e Pd(II)/Pd in ambiente acquoso. Per la coppia nichel(II)/nichel vale -0,23 V. La forma predominante in ambiente acido fino a pH 7,5 è Ni(II); oltre tale soglia di pH si osserva precipitazione dell'idrato. La coppia palladio(II)/palladio ha potenziale redox molto più alto: 0,99 V. In condizioni standard il palladio, avente potenziale standard maggiore a zero, ha la tendenza ad essere ridotto a palladio metallico, mentre il nichel, con potenziale negativo, ha la tendenza ad essere ossidato.

S'è dunque deciso di provare ad incrementare la temperatura e la pressione del sistema, mantenendo come solvente il ciclopentil metil etere, nella speranza di favorire il processo di riduzione. Un primo tentativo è stato condotto ad una pressione attorno a 2 MPa, a 100°C, per 24 ore, ma non è stata ottenuta una riduzione della specie metallica (riconoscibile per via della colorazione nerastra che impartisce al solvente la dispersione di particelle di metallo). Ottimizzando il processo, si è riusciti a ridurre completamente il nitrato di nichel x-idrato mantenendolo in sospensione di ciclopentil metil etere a 100°C ed in presenza di TOA, sotto 4,5 MPa di pressione di idrogeno, per 24 ore. Né l'acetato, né il cloruro, né ancora il cloruro

x-idrato hanno condotto ad una riduzione completa nelle condizioni richieste dal nitrato. Alla luce di questo, è stato scelto per la preparazione del catalizzatore il sale nitrico di nichel(II). L'operazione di impregnazione della γ -allumina è avvenuta come nel caso di Pd/Al₂O₃, inserendo nella dispersione di particelle di nichel in ciclopentil metil etere e TOA l'ossido di alluminio e mantenendo il sistema sotto agitazione per 24 ore in atmosfera di idrogeno. Il catalizzatore viene poi filtrato su gooch, lavato con ciclopentil metil etere e le ultime tracce di solvente sono rimosse sotto vuoto. Il filtrato è stato trattato con dimetilgliossima alcoolica per cercare l'eventuale presenza di tracce di nichel(II) ancora presente: nessuna colorazione rosso fragola s'è osservata, a testimonianza del fatto che il metallo è stato completamente ridotto.

3.2 Determinazione del tenore di metallo nei catalizzatori

3.2.1 Determinazione del contenuto di palladio di Pd/Al₂O₃ ottenuto in ciclopentil metil etere

Una retta di taratura per il Pd viene costruita impiegando una soluzione standard di 1000 mg/L del metallo. Essendo che alla lunghezza d'onda di lavoro dello strumento per la determinazione del palladio, $\lambda = 244,8$ nm, il limite di linearità di risposta dello strumento è compreso tra 1 e 10 ppm, ed attendendo al massimo all'interno del campione una concentrazione di 3 ppm, sono preparate 4 soluzioni standard, a 0, 1, 3 e 5 ppm. Nella tabella che segue, tab. 3.2.1, sono riportate le assorbanze medie, frutto di tre misurazioni, per ogni standard:

Tab.3.2.1 assorbanze misurate per gli standard di Pd a $\lambda = x$ nm	
CONCENTRAZIONE (ppm)	ASSORBANZA
0	0
1	0,010
3	0,030
5	0,049

In figura 3.2.1 viene riportata la retta di taratura per la determinazione in oggetto, la cui equazione matematica viene espressa dall'equazione che segue:

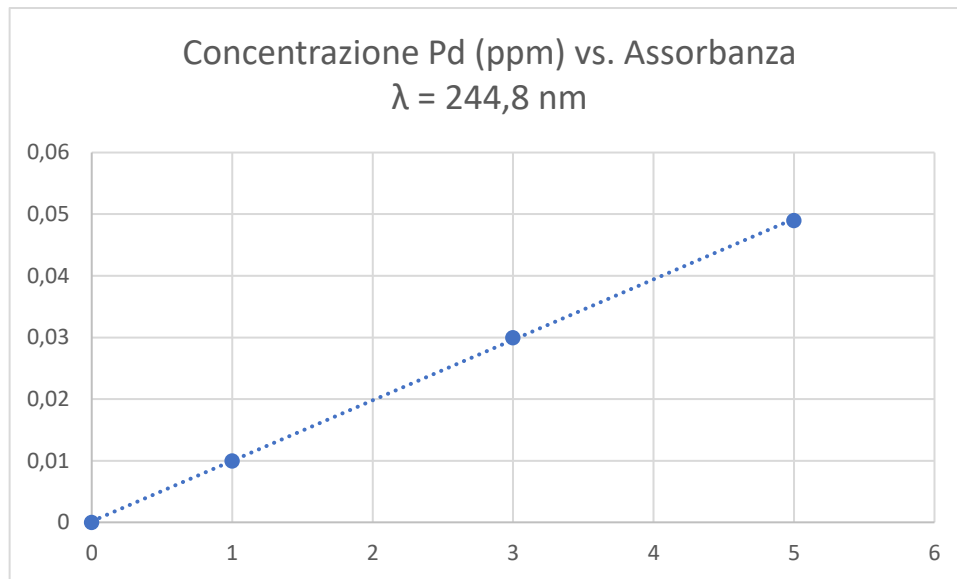


Figura 3.2.1. Retta di taratura per la determinazione del Pd mediante AAS ($\lambda = 244,8$ nm).

$$ABS = 0,0098 \cdot [Pd] + 0,002$$

La soluzione ottenuta a seguito della dissoluzione della fase metallica dispersa su un'aliquota di catalizzatore mediante trattamento con acqua regia fornisce come valore d'assorbanza 0,029, media di tre misurazioni.

La concentrazione ricavata, corrispondente ad 2,55 ppm, equivale ad 2,55 mg/L. Per ricavare i mg di palladio presenti sul catalizzatore vengono ricavati i mg realmente presenti nel matraccio da 100 mL impiegando l'espressione che segue:

$$mg_{Pd} = C_{Pd} \left(\frac{mg}{L} \right) \cdot V_{matraccio}(L)$$

ottenendo 0,25 mg. Il tenore di palladio, quindi, sarà dato dal rapporto dei mg di palladio realmente presenti ed i mg di catalizzatore pesati, ovvero:

$$\%_{Pd} = \frac{mg_{Pd}}{mg_{cat.pesati}} \cdot 100$$

ottenendo quindi 0,25 %.

Per approssimazione nel corso della sperimentazione è stato considerato il tenore di palladio sul catalizzatore uguale allo 0,3%.

3.2.2 Determinazione del contenuto di palladio di Pd/Al₂O₃ ottenuto in tetraidrofurano

Una retta di taratura per il Pd viene costruita a questo scopo, impiegando una soluzione standard di 1000 mg/L del metallo. Essendo che alla lunghezza d'onda di lavoro dello

strumento per la determinazione del palladio, $\lambda = 244,8 \text{ nm}$, il limite di linearità di risposta dello strumento è compreso tra 1 e 10 ppm, ed attendendo al massimo all'interno del campione una concentrazione di 3 ppm, sono preparate 4 soluzioni standard, a 0, 1, 3 e 5 ppm. Nella tabella che segue, tab. 3.2.2, sono riportate le assorbanze medie, frutto di tre misurazioni, per ogni standard:

Tab.3.2.2 assorbanze misurate per gli standard di Pd a $\lambda = x \text{ nm}$	
CONCENTRAZIONE (ppm)	ASSORBANZA
0	0
1	0,007
3	0,023
5	0,038

In figura 3.2.2 viene riportata la retta di taratura per la determinazione in oggetto, la cui equazione matematica viene espressa dall'equazione che segue:

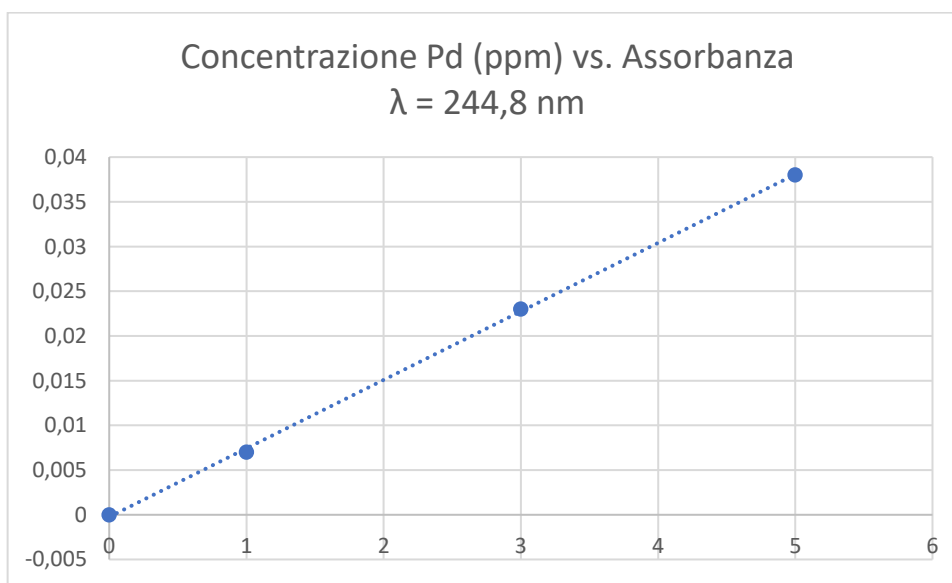


Figura 3.2.2. Retta di taratura per la determinazione del Pd mediante AAS ($\lambda = 244,8 \text{ nm}$).

$$ABS = 0,0083 \cdot [Pd] - 0,0011$$

La soluzione ottenuta a seguito della dissoluzione della fase metallica dispersa su un'aliquota di catalizzatore mediante trattamento con acqua regia fornisce come valore d'assorbanza 0,022, media di tre misurazioni.

La concentrazione ricavata, corrispondente ad 2,78 ppm, equivale ad 2,78 mg/L. Per ricavare i mg di palladio presenti sul catalizzatore vengono ricavati i mg realmente presenti nel matraccio da 100 mL impiegando l'espressione che segue:

$$mg_{Pd} = C_{Pd} \left(\frac{mg}{L} \right) \cdot V_{matraccio}(L)$$

ottenendo 0,278 mg. Il tenore di palladio, quindi, sarà dato dal rapporto dei mg di palladio realmente presenti ed i mg di catalizzatore pesati, ovvero:

$$\%_{Pd} = \frac{mg_{Pd}}{mg_{cat.pesati}} \cdot 100$$

ottenendo quindi 0,28 %.

Per approssimazione nel corso della sperimentazione è stato considerato il tenore di palladio sul catalizzatore uguale allo 0,3%.

3.2.3 Determinazione del contenuto di nichel di Ni/Al₂O₃ ottenuto in ciclopentil metil etere

La soluzione contenente la fase metallica di un'aliquota di catalizzatore, ottenuta per trattamento con acqua regia, viene analizzata mediante *Ionic Coupled Plasma - Mass Spectroscopy* (ICP-MS).

La concentrazione ricavata equivale ad 2,69 mg/L. Per ricavare i mg di nichel presenti sul catalizzatore vengono calcolati i mg realmente presenti nel matraccio da 100 mL impiegando l'espressione che segue:

$$mg_{Pd} = C_{Pd} \left(\frac{mg}{L} \right) \cdot V_{matraccio}(L)$$

ottenendo 0,269 mg. Il tenore di nichel, quindi, sarà dato dal rapporto dei mg di nichel realmente presenti ed i mg di catalizzatore pesati, ovvero:

$$\%_{Pd} = \frac{mg_{Pd}}{mg_{cat.pesati}} \cdot 100$$

ottenendo quindi 0,27 %.

Per approssimazione nel corso della sperimentazione è stato considerato che il tenore di nichel sul catalizzatore uguale allo 0,3%.

3.3 Analisi morfologica dei catalizzatori mediante microscopia a scansione elettronica (SEM)

L'analisi SEM-EDS della *γ-allumina* riporta i seguenti dati:

ELEMENTO	PERCENTUALE IN PESO (inserire percentuale atomica)
Alluminio	19,89%
Ossigeno	47,21%
Carbonio	32,90%

La presenza di carbonio è implicabile alla natura dello scotch conduttivo impiegato per fissare il catalizzatore per analizzarlo. Questo è costituito principalmente da carbonio.

Nella figura 3.3.1 è riportata un'immagine della morfologia del supporto a ingrandimento 100x. Come è evidente la granulometria delle particelle di allumina non è uniforme, ed i diametri delle particelle vanno da 30 ad 80 μm , come evidenziato dalla Fig.3.3.2.

Data la complessa struttura di questa allumina, è plausibile pensare che nel procedimento di preparazione di questa γ -allumina si siano formate inizialmente delle particelle di piccole dimensioni che poi, in seguito a trattamenti idrotermici, si sono aggregate generando particelle di dimensioni superiori. Questo trova anche giustificazione nella Fig. 3.3.3, che è un ingrandimento con contrasto aumentato, di alcuni granuli di supporto. In quest'ultima immagine è ben visibile l'irregolare struttura delle unità di allumina, composte da piccole particelle sferiche, o quasi, unite tra di loro.

È dunque stata analizzata la struttura del *catalizzatore a base di palladio*, preparato in ciclopentil metil etere. L'analisi SEM-EDS riporta i risultati seguenti:

ELEMENTO	PERCENTUALE IN PESO (+percentuale atomica)
Palladio	2,62%
Alluminio	28,83%
Ossigeno	49,39%
Carbonio	16,74%
Fluoro	2,42%

A parte la presenza del carbonio imputata allo scotch conduttivo impiegato, come prima si diceva, questo potrebbe anche essere dovuto a dei residui di triottilamina, l'agente separatore impiegato. Inusuale può sembrare la presenza di fluoro nel campione, non avendo impiegati reagenti contenenti impurezze fluorurate e non essendo esse presenti nella allumina

di partenza. Il motivo di queste tracce è stato imputato al grasso di silicone impiegato per sigillare i giunti della vetreria nell'operazione di impregnazione finale dell'allumina con le particelle di palladio ottenute nella riduzione.

La figura 3.3.4 riporta un'immagine della morfologia del catalizzatore in cui sono ben distinguibili i centri metallici, bianchi, rispetto al supporto, grigio. È evidente che non si osserva un'omogenea distribuzione delle dimensioni del palladio sulla matrice di allumina, con zone più densamente popolate rispetto ad altre. Si osserva, tuttavia, su tutta la matrice un segnale di fondo imputabile al palladio. A dimostrazione di ciò, si consideri la Fig. 3.3.5. In essa si trova l'ingrandimento di una particella di palladio con evidenziate due zone: una sulla particella stessa (azzurro) ed un'altra sull'allumina in sua prossimità (verde). L'analisi SEM-EDS delle due zone viene riportata nella Fig. 3.3.6 dove in rosso è riportata l'intensità dei segnali dei singoli elementi per la zona azzurra ed in bleu quella della zona verde.

A riprova di quanto appena detto è stato condotto anche un profilo di un aggregato di particelle, riportato in Fig. 3.3.7. I risultati sono raffigurati nel grafico di Fig. 3.3.8: oltreché osservare la fluttuazione di quantità di palladio imputabile a zone più o meno ricche di metallo, si osserva un segnale continuo imputabile alla presenza del fluoro, di cui prima si accennava.

Le immagini riportate in Figg. 3.3.9 e 3.3.10 sono degli ingrandimenti dei centri di palladio sul catalizzatore. Questi hanno dimensioni stimate mediante software tra 4 μm e 12 μm . Sebbene sia bassa la risoluzione di queste immagini per via di limiti strumentali, è intuibile che questi centri metallici non siano lisci e sferici ma con una struttura irregolare. Abbiamo ragione di credere che questi non siano delle particelle vere e proprie ma degli aggregati secondari formati nel corso della riduzione del precursore metallico grazie a processi di inglobamento di piccoli centri di Pd(0). È risaputo che all'aumentare della temperatura e della pressione nella riduzione di un metallo si formeranno particelle di dimensioni più piccole.

Analogamente a quanto fatto per il catalizzatore a base di palladio, il *catalizzatore a base di nichel* è stato caratterizzato con analisi SEM-EDS, che ha riportato i seguenti risultati:

ELEMENTO	PERCENTUALE IN PESO (+ percentuale atomica)
Nichel	0,81%
Alluminio	37,21%
Ossigeno	57,05%

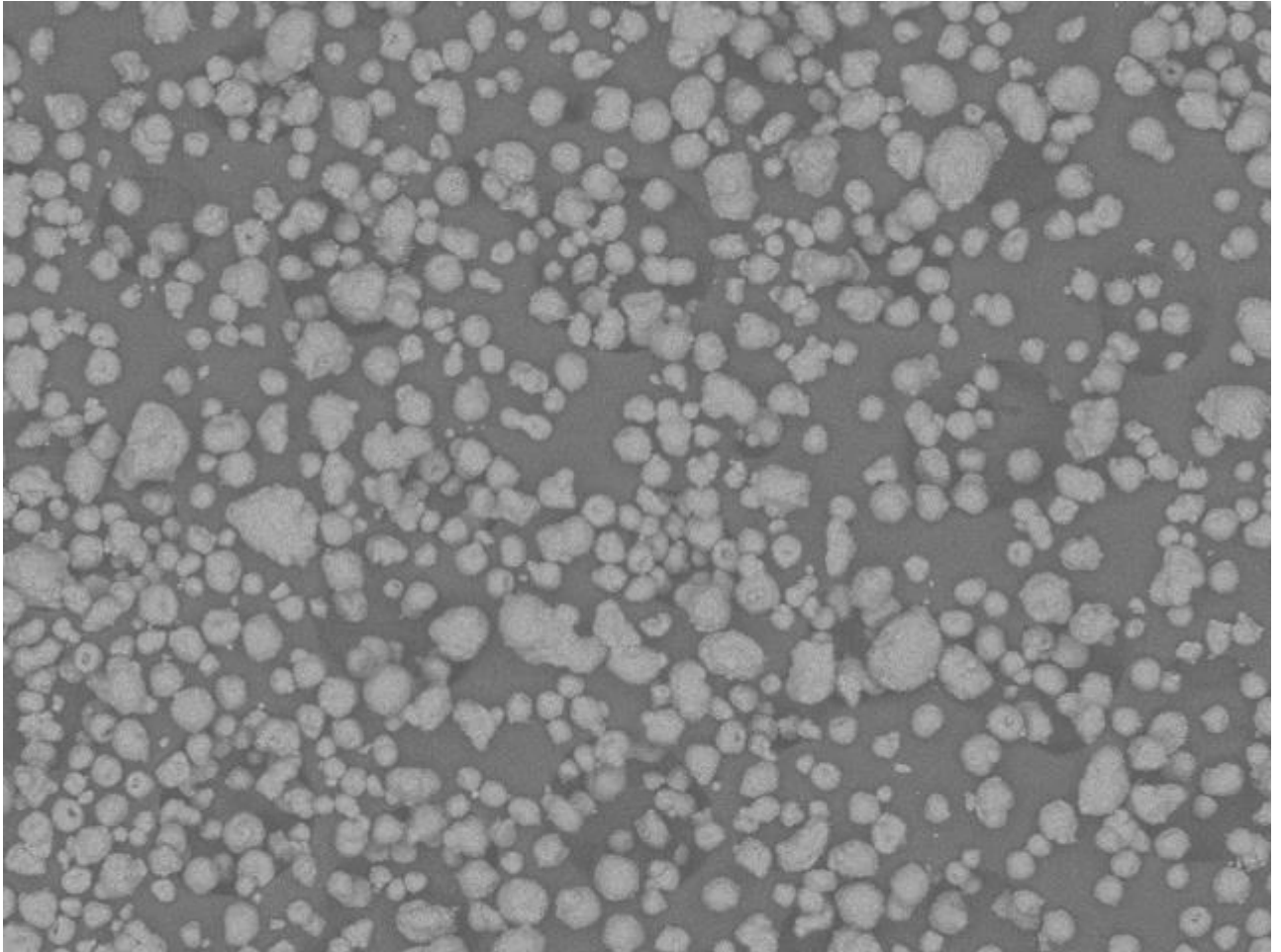
Carbonio	5,24%
----------	-------

In figura 3.3.11 è mostrata la morfologia di Ni/Al₂O₃. Se raffrontata con la fig. 3.3.4, corrispondente a quella del Pd/Al₂O₃, è evidente che la distribuzione del metallo risulti essere più omogenea, con centri metallici di dimensioni inferiori rispetto a quelli del corrispettivo di palladio. Questo, come prima si accennava, si ipotizza che questo potrebbe essere dovuto alle differenti condizioni di riduzione: se con Pd/Al₂O₃ si è lavorato a 0,5 atm di idrogeno a 25°C, per Ni/Al₂O₃ invece sono state impiegate 45 atm di idrogeno a 100°C.

In Fig. 3.3.12 è riportato l'ingrandimento di un granulo di catalizzatore, sul quale sembrano essere disperse le particelle di nichel metallico. Queste hanno dimensioni inferiori rispetto a quelle trovate nel caso del palladio, e vanno da 360 nm a 5,28 µm. Esempi di quelle con dimensioni inferiori sono riportate in Fig. 3.3.13 e 3.3.14. Anche in questo caso, sebbene le immagini siano sgranate, è chiaro che questi centri metallici non siano particelle globulari bensì dalla superficie irregolare. Anche in questo caso è ragionevole pensare che queste non siano che il risultato di fenomeni di sinterizzazione delle nanoparticelle che vengono ad ottendersi in soluzione.

Per sincerarci del fatto che il nichel fosse presente su tutta la superficie del catalizzatore, anche in questo caso è stato condotto un profilo, riportato in Fig. 3.3.15. Il risultato è riportato nel grafico di Fig. 3.3.16: da questo si evince che anche nelle zone dove non si osservano macchie più chiare è presente del metallo.

Infine, per dare una panoramica dei centri metallici realmente presenti sull'allumina, in Fig. 3.3.17 è presente un'immagine in cui questi ultimi vengono evidenziati prima in verde e poi, su sfondo nero, escludendo quindi il supporto, in bianco. I centri segnati con rosso e bleu corrispondono a centri metallici riconosciuti dallo strumento come cobalto e ferro. Nella Fig. 3.3.18 sono riportate la traiettoria ed il risultato di un secondo profilo, in una zona diversa, dove è stata indagata la presenza degli elementi suddetti, oltre il nichel. Le concentrazioni rivelate sono state molto basse: data la vicinanza dei segnali caratteristici emessi da cobalto e ferro con quelli del nichel, potrebbe trattarsi di un'interferenza. Questo è anche testimoniato dal fatto che le concentrazioni più alte degli elementi estranei si osservano in corrispondenza delle particelle di nichel. Per fugare comunque il dubbio sulla presenza di altri elementi, nel corso dell'analisi quantitativa del metallo mediante ICP-MS sono stati ricercati ferro e cobalto ed i risultati sono stati negativi.

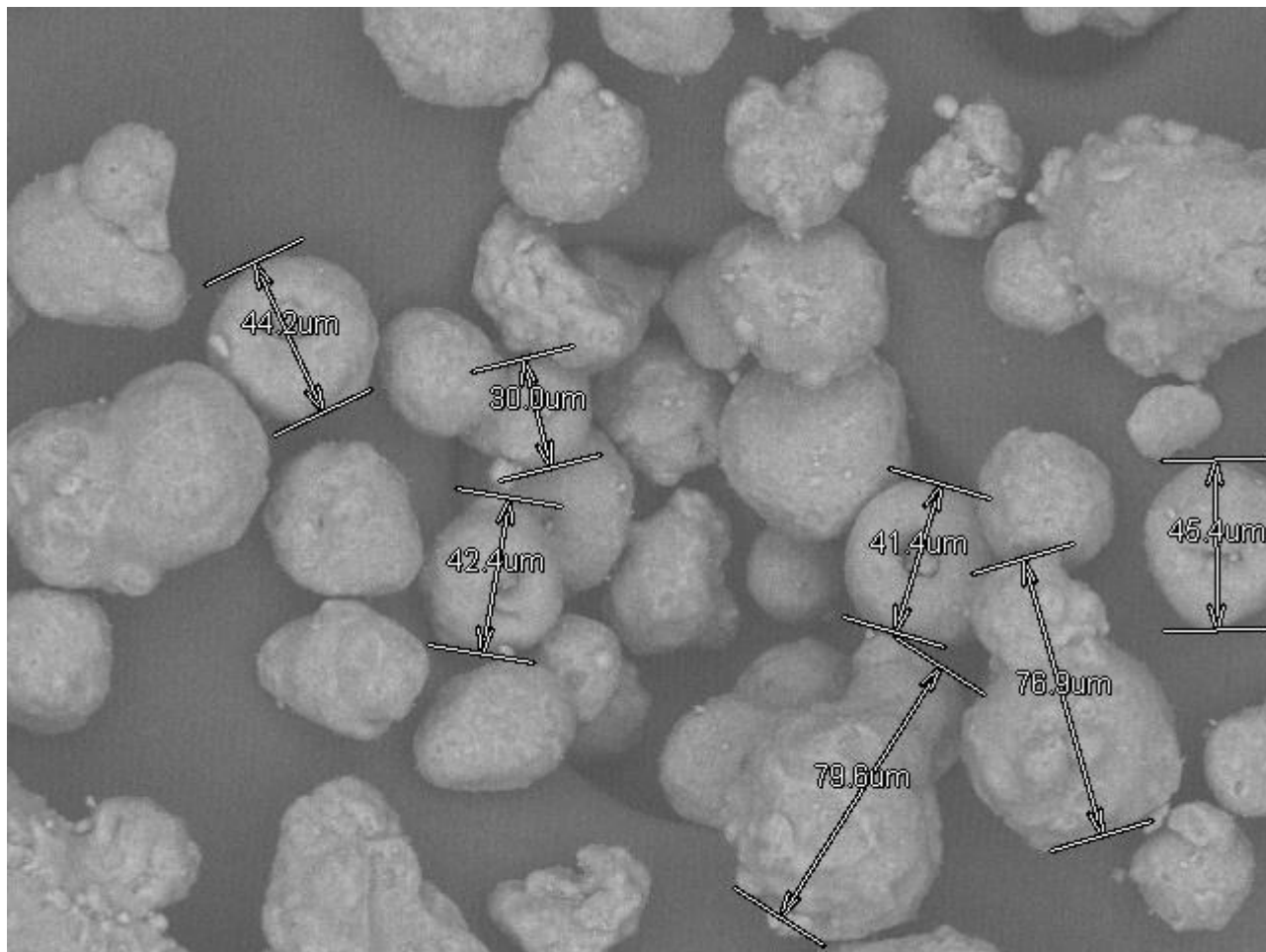


Allum0001

2019/05/02 15:49 HL D9.3 x100 1 mm

Allumina

Figura 3.3.1 Morfologia dell'allumina impiegata come supporto. Ingrandimento 100x

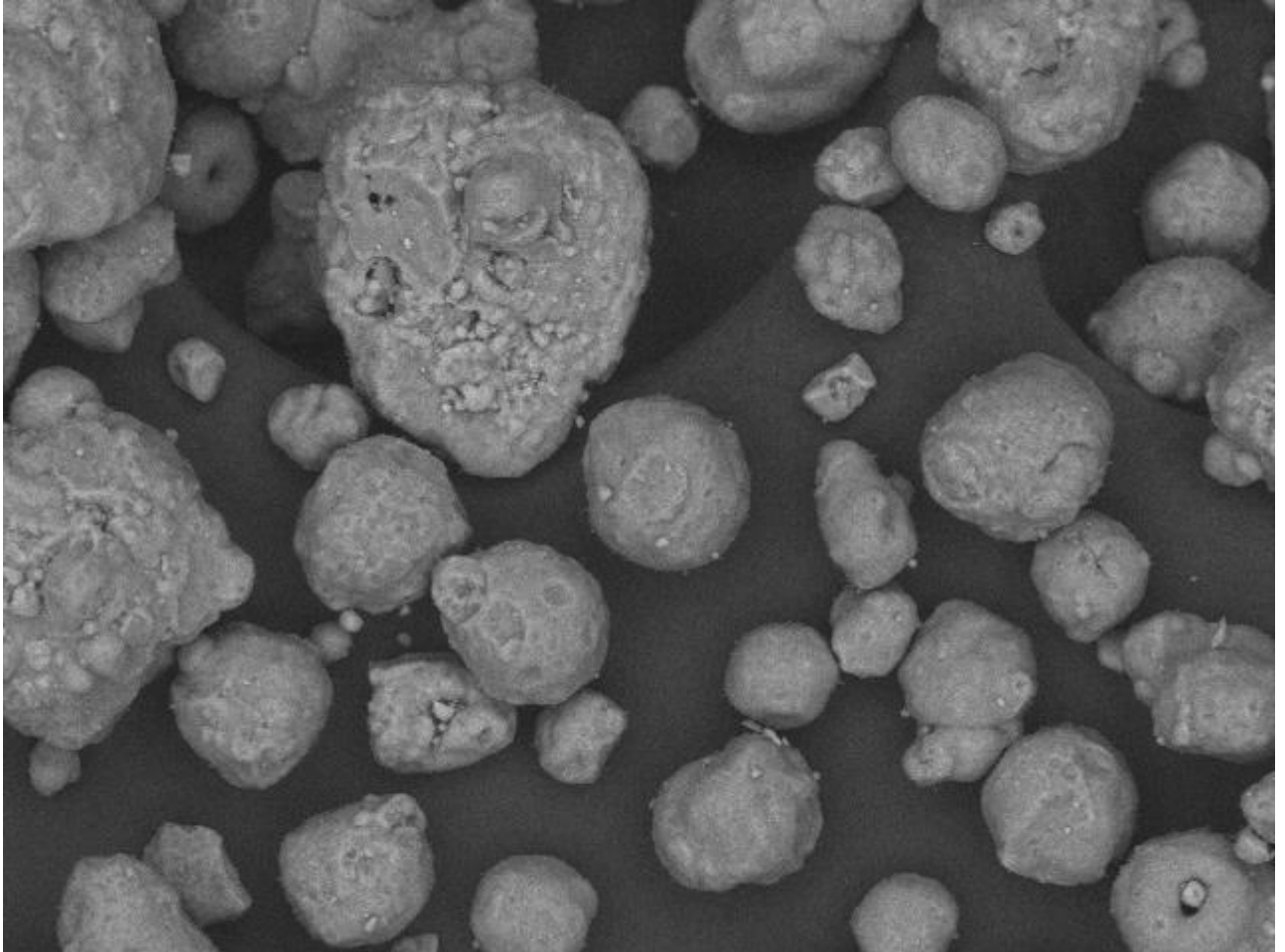


Allum0003

2019/05/02 15:51 HL D8.9 x500 200 µm

Allumina

Figura 3.3.2 Morfologia dell'allumina impiegata come supporto con evidenziate le dimensioni delle particelle. Ingrandimento 500x

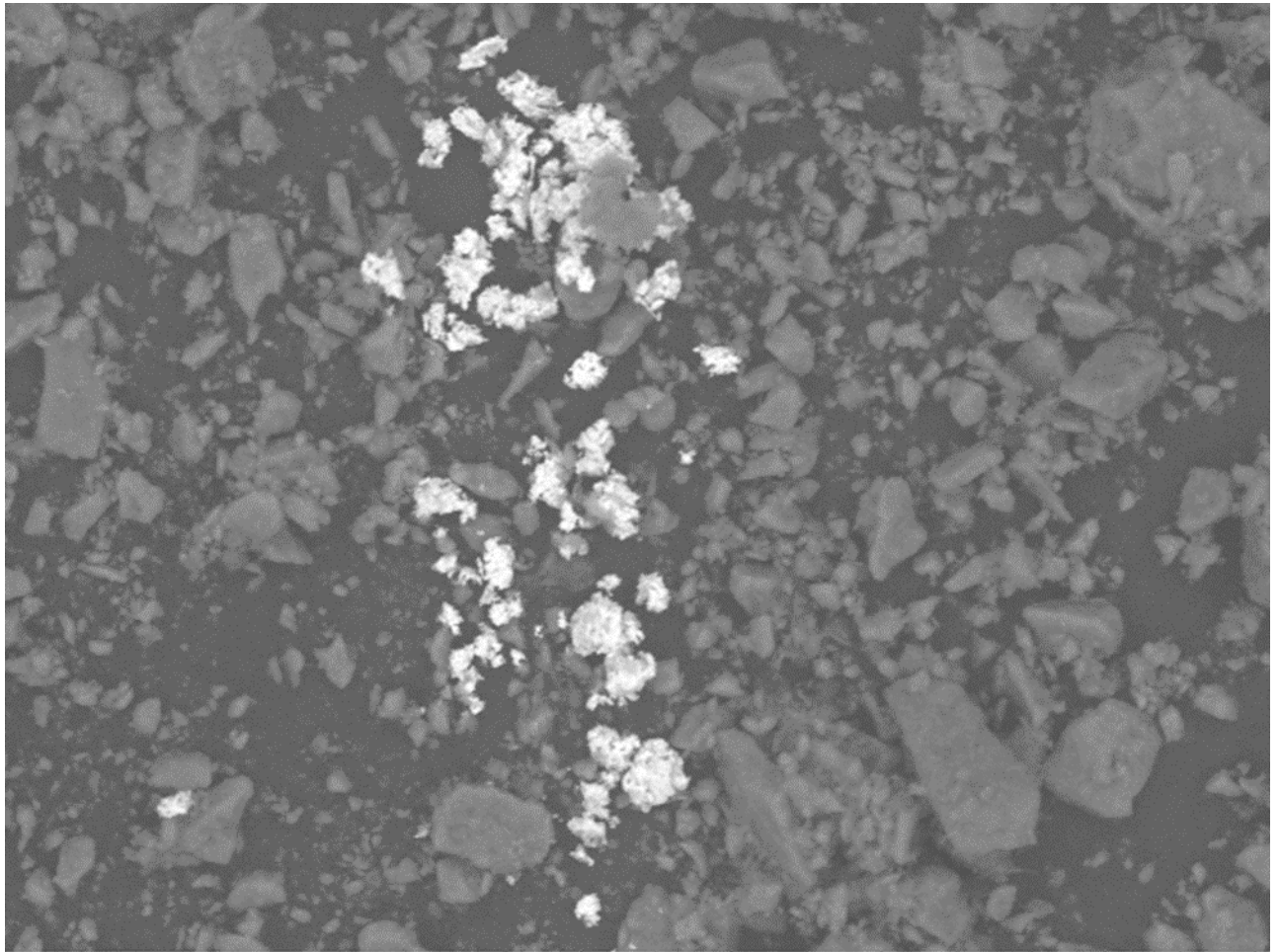


Allum0007

2019/05/02 16:07 HL D8.9 x500 200 um

Allumina

Figura 3.3.3 Immagine con aumentato contrasto della morfologia dell'allumina impiegata come supporto evidenziante la complessità strutturale dei granuli. Ingrandimento 500x



Pd_all0009

2019/04/04 11:03 HL D9.3 x1.0k 100 um

Figura 3.3.4 Morfologia del catalizzatore Pd/Al₂O₃. Ingrandimento 1000x

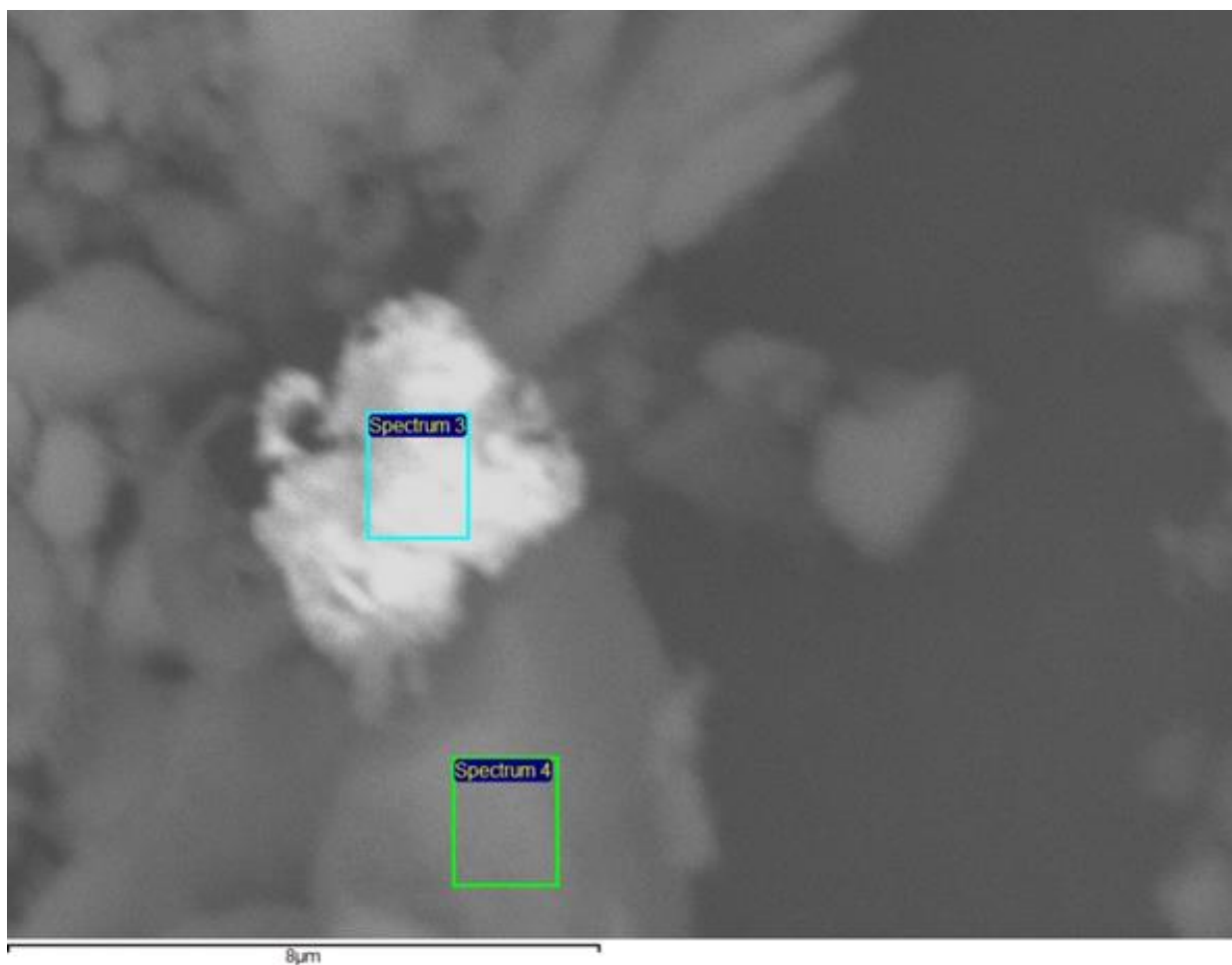


Figura 3.3.5 Ingrandimento di una particella di Pd su Pd/Al₂O₃. Ingrandimento 2000x

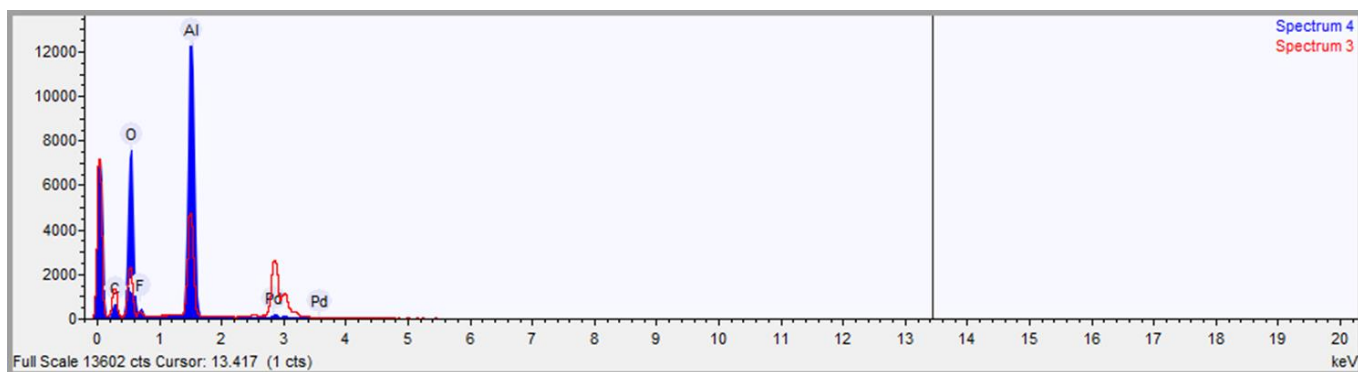
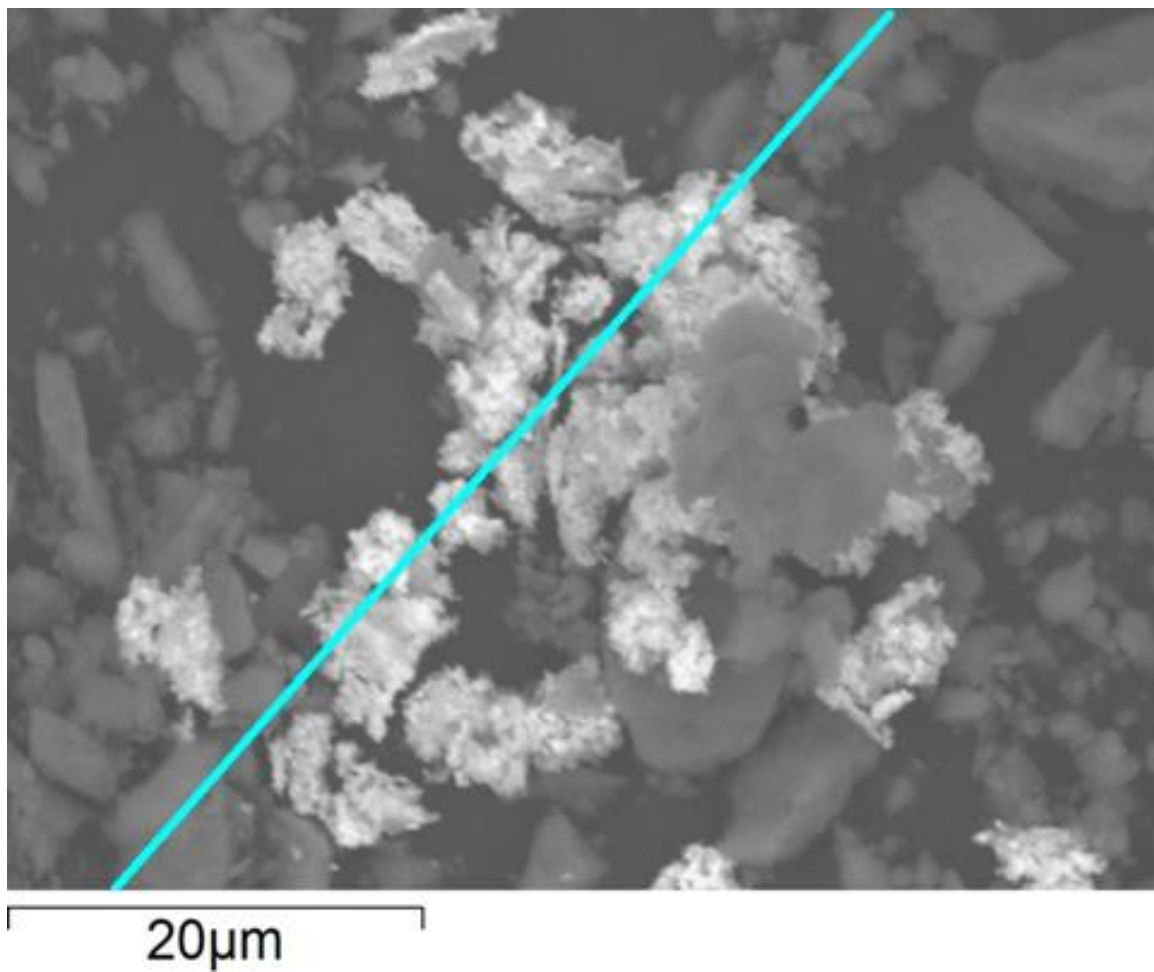


Figura 3.3.6 Analisi qualitativa e quantitativa delle zone evidenziate nella Fig. XX.5.



**Figura 3.3.7. Ingrandimento di aggregato di particelle di Pd sul catalizzatore Pd/Al₂O₃.
La diagonale celeste indica la traiettoria sulla quale è stato condotto il profiling di
concentrazione di metallo, riportato in Fig. 8**

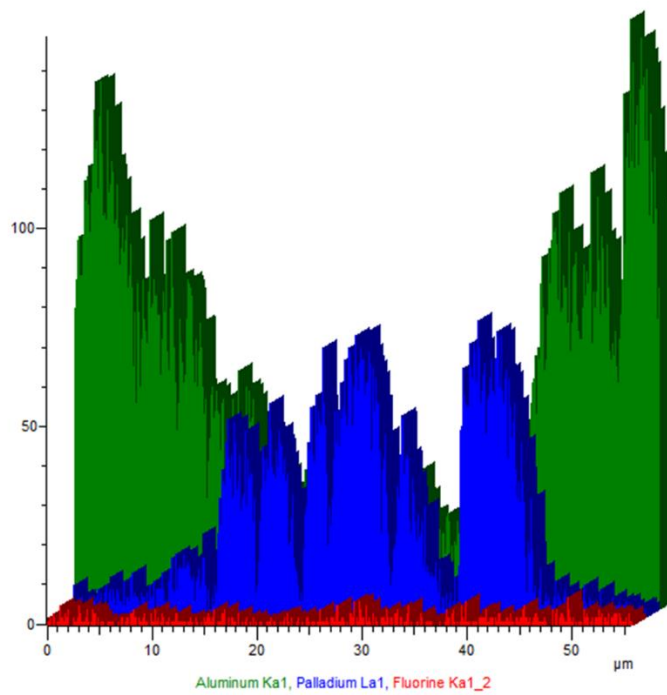


Figura 3.3.8. Risultati del profiling condotto sulla diagonale azzurra di Fig. 3.3.7.

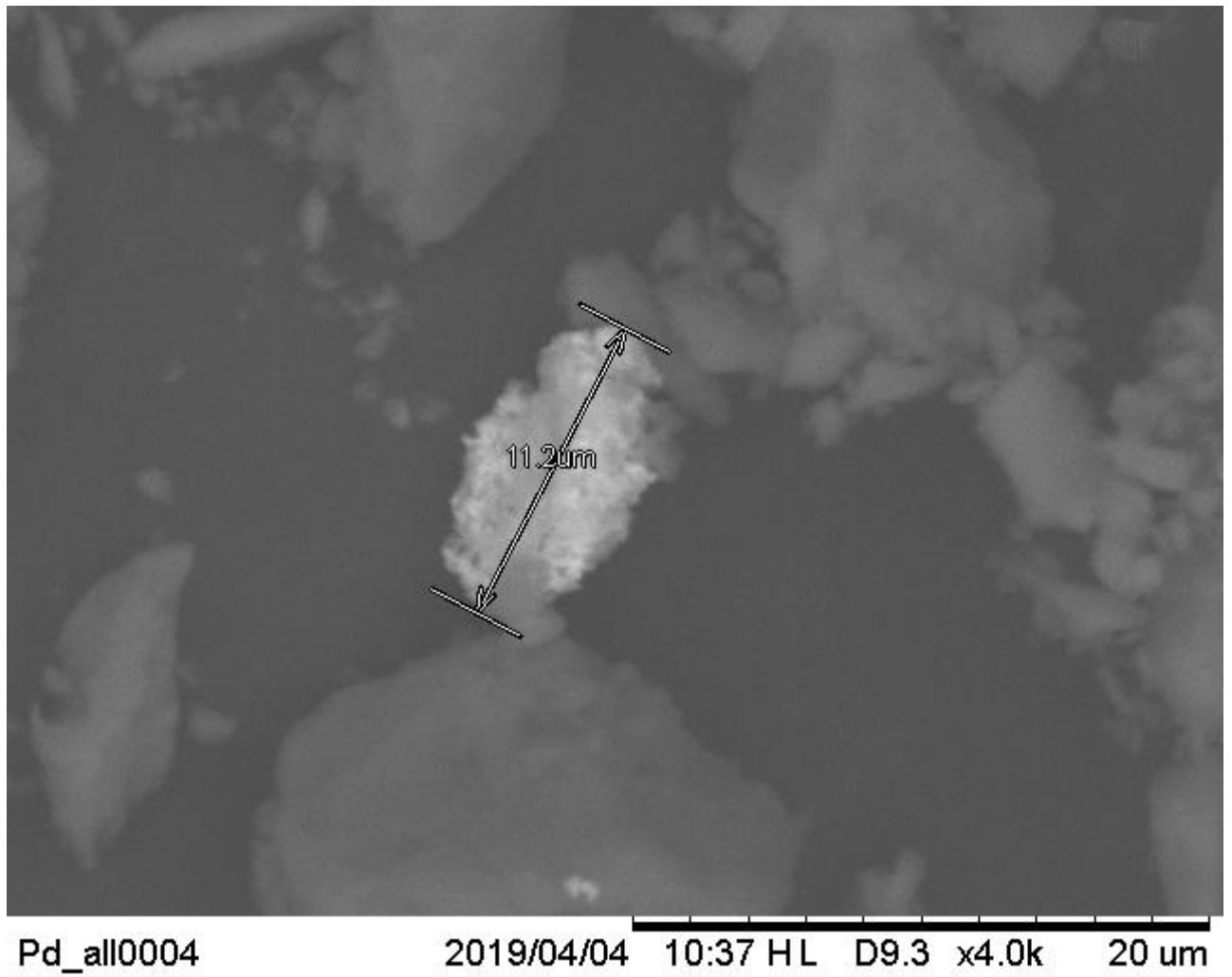


Figura 3.3.9 Centro di Pd su Pd/Al₂O₃. Ingrandimento 4000x

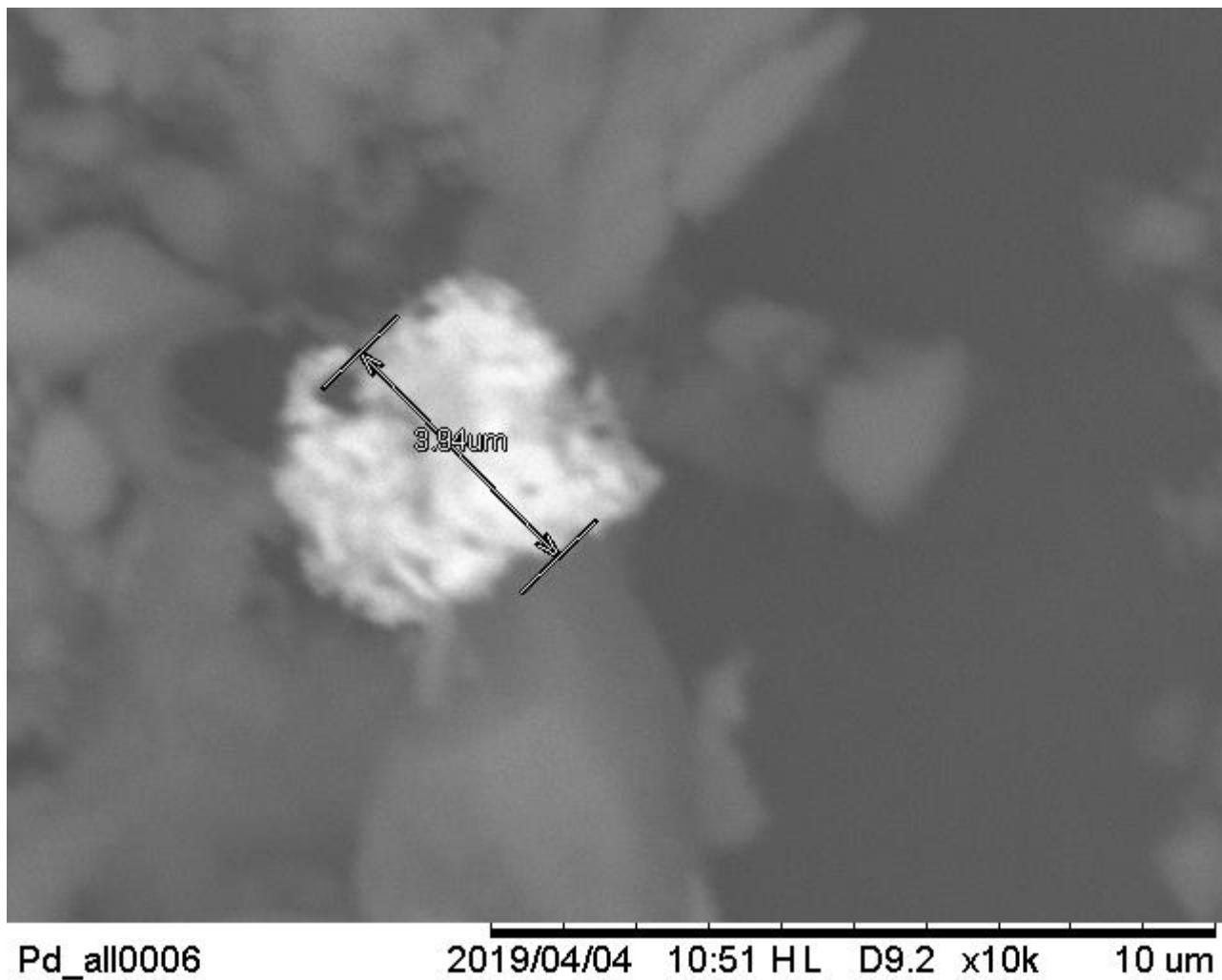
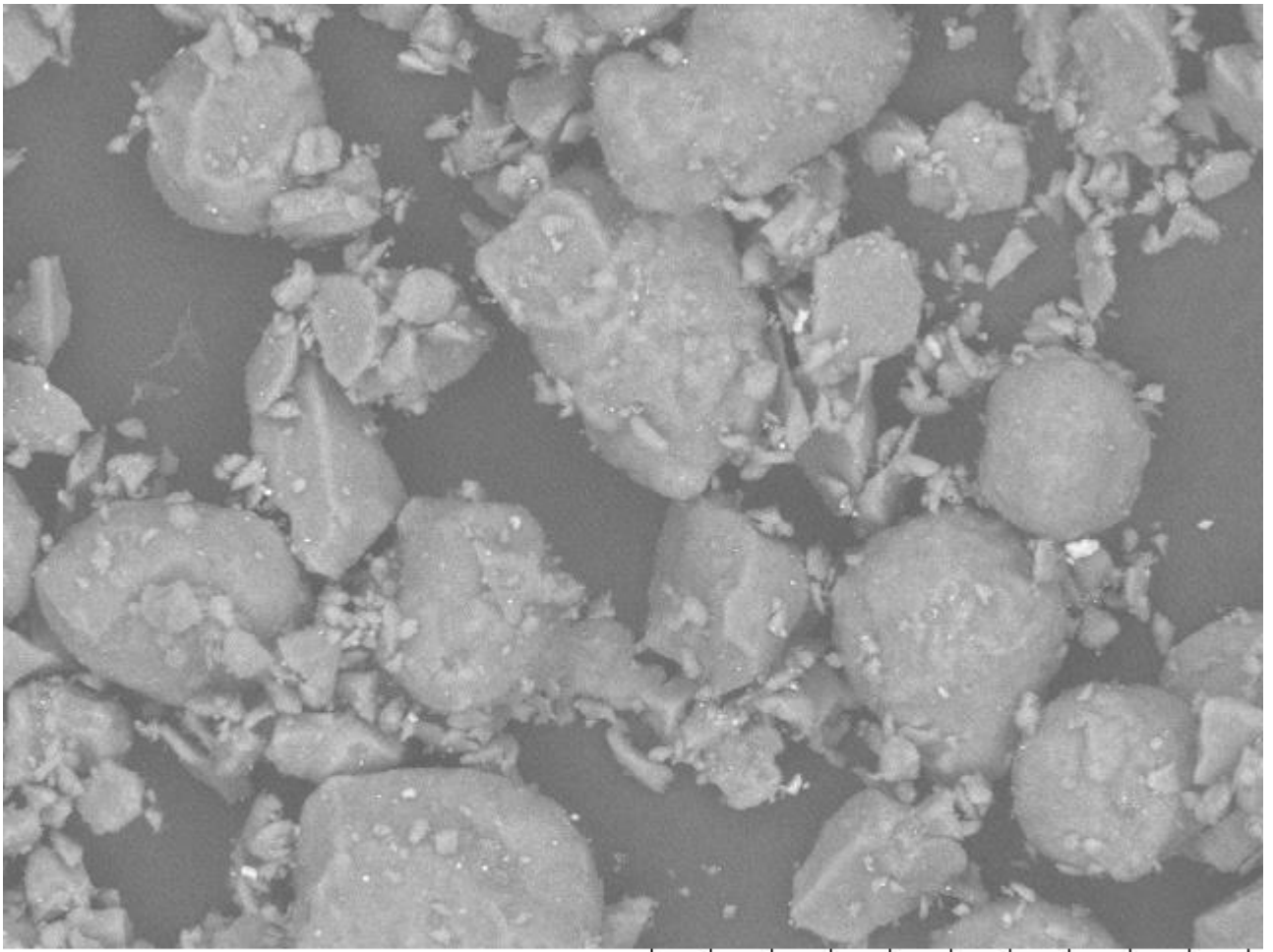


Figura 3.3.10 Centro di Pd su Pd/Al₂O₃. Ingrandimento 10000x



NiAl2O30001

2019/06/03 14:33 HL D9.0 x800 100 um

Figura 3.3.11 Morfologia del catalizzatore Ni/Al₂O₃. Ingrandimento x800

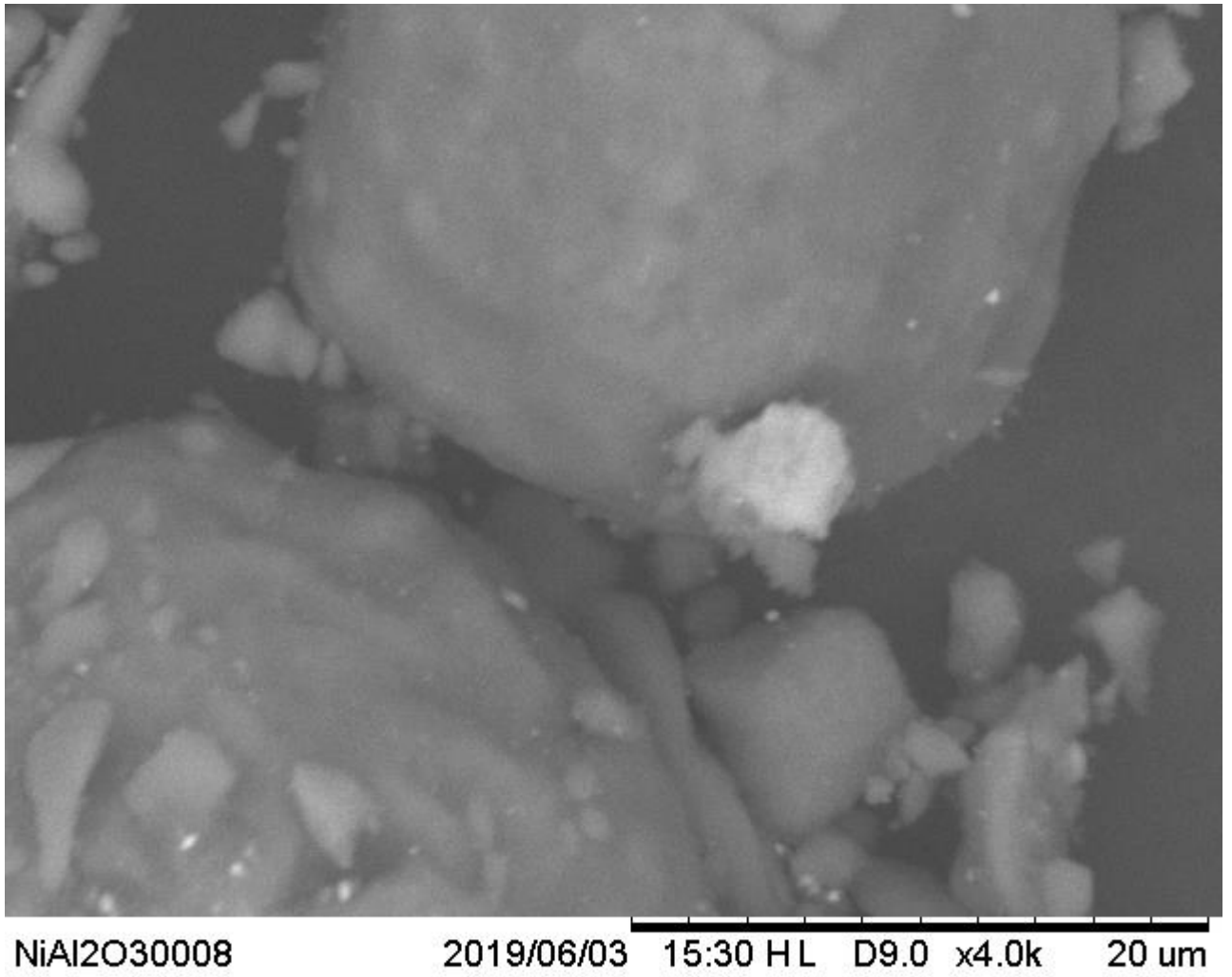


Figura 3.3.12 Ingrandimento di granuli di Ni/Al₂O₃. Ingrandimento 4000x

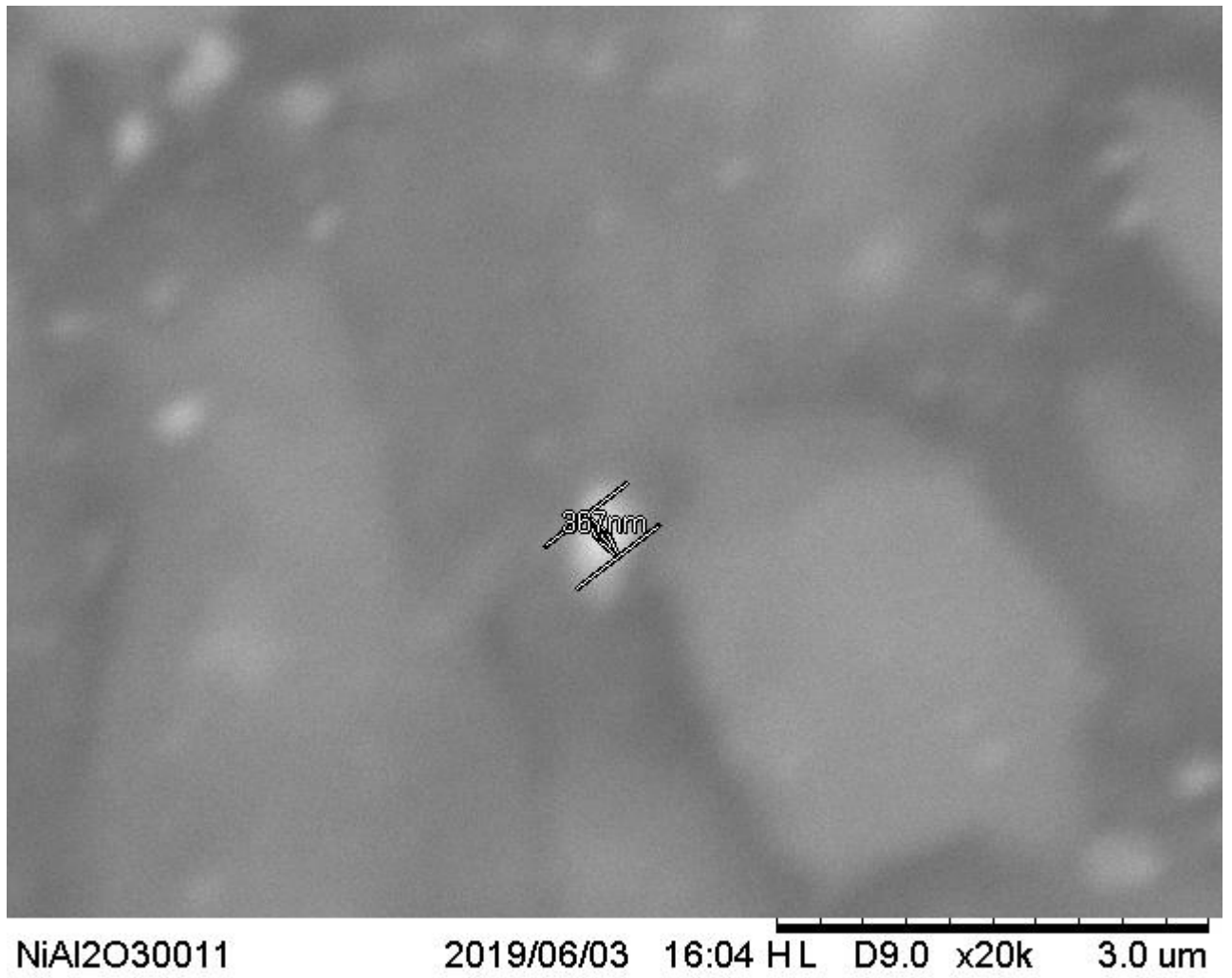


Figura 3.3.13 Centro di Ni su Ni/Al₂O₃. Ingrandimento x10000



Figura 3.3.14 Centro di Ni su Ni/Al₂O₃. Ingrandimento x20000

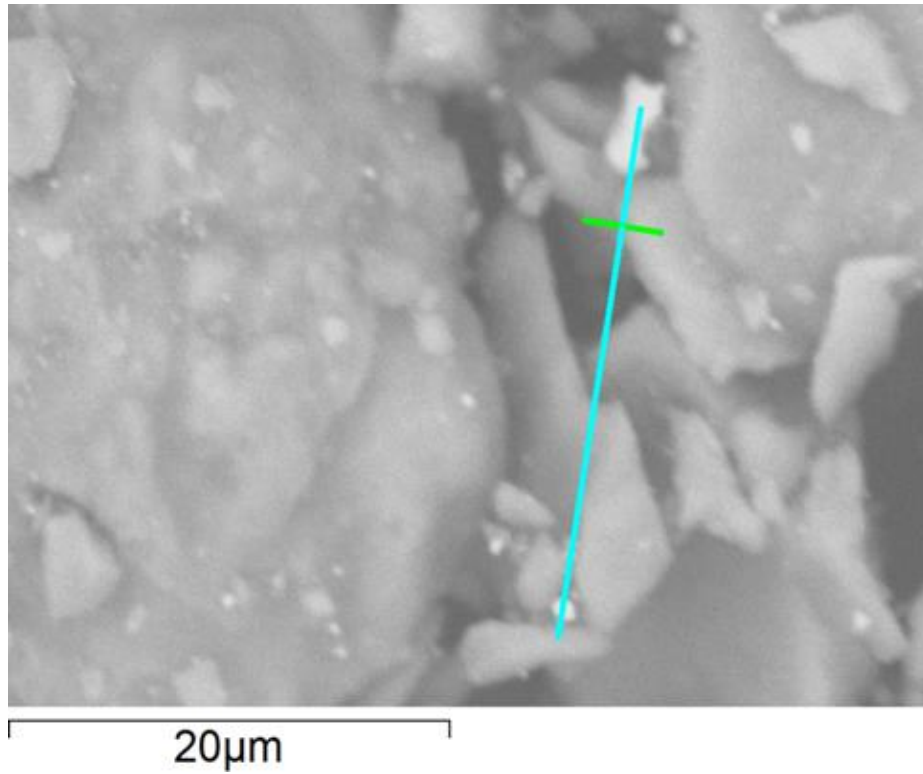


Figura 3.3.15 Traiettorie di profiling condotto su Ni/Al₂O₃. Ingrandimento x4000

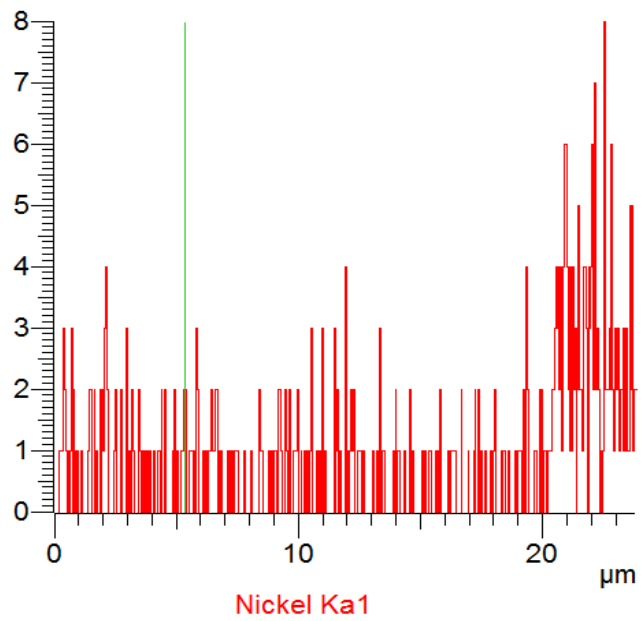
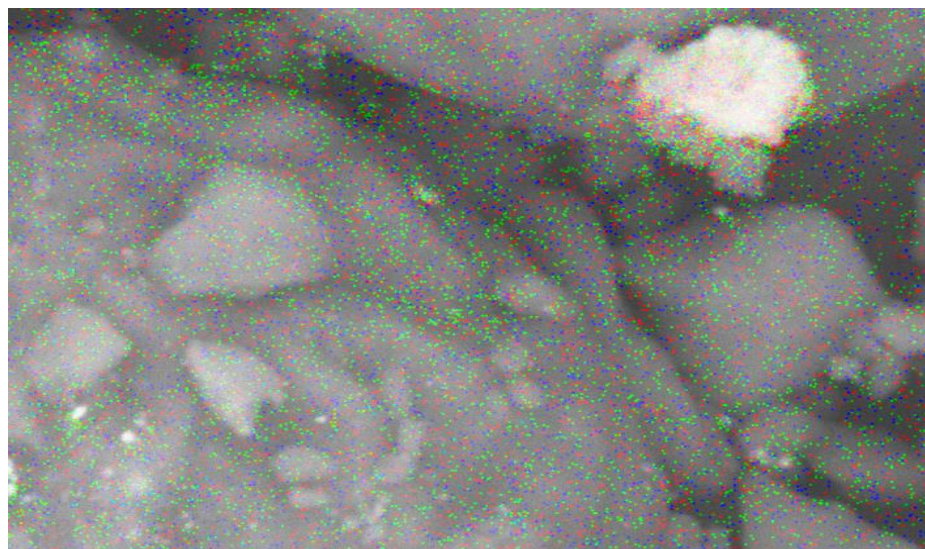


Figura 3.3.16 Risultati del profiling condotto sulla diagonale azzurra di Fig. 3.3.15.



10 μ m

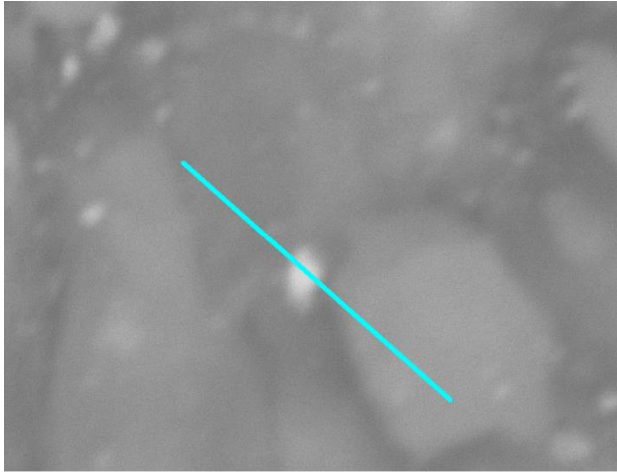
Mixed



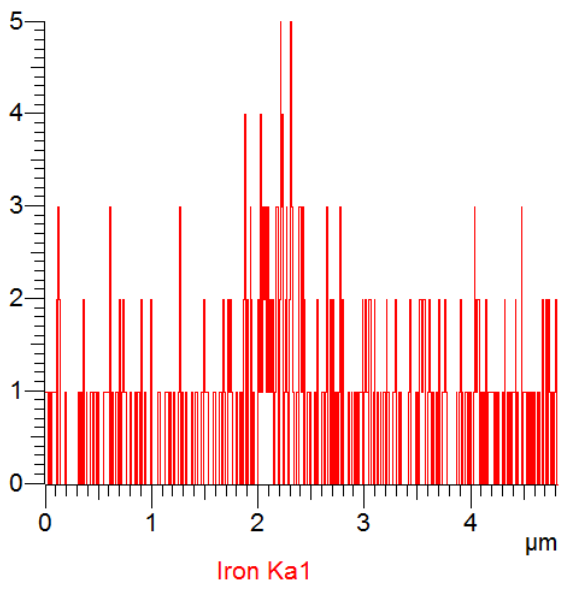
10 μ m

Nickel Ka1

Figura 3.3.17 Evidenza dei centri metallici sulla matrice di allumina.



4 μ m



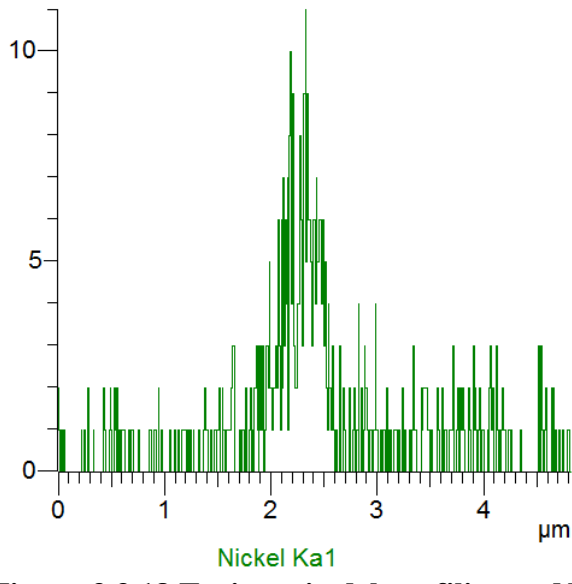
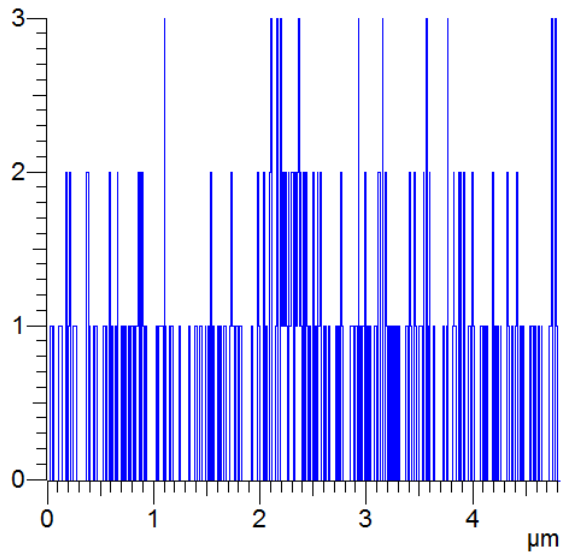


Figura 3.3.18 Traiettorie del profiling su Ni/Al₂O₃ e risultati dell'analisi quantitativa.

3.4 Caratterizzazione dei catalizzatori via fisisorbimento di N_2

La Fig. 3.4.1, di referenza, riporta gli andamenti tipici delle sei isoterme BET di adsorbimento – desorbimento secondo la classificazione IUPAC. È possibile distinguere quattro tipi di isoterme, tipo II, IV, I e VI, rispettivamente caratteristici di solidi macroporosi, mesoporosi, microporosi e ultramicroporosi.

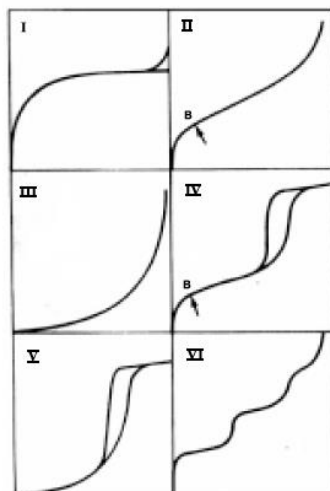


Figura 3.4.1 Andamenti tipici delle possibili isoterme BET.

Tutti i campioni sono stati analizzati alla temperatura di 77,35 K previa pretrattamento a 200°C per 2 ore in vuoto. In media, sono stati analizzati circa 200 mg per ogni tipo di catalizzatore.

L'area specifica è stata calcolata mediante l'equazione BET, mentre il diametro dei pori è stato ottenuto mediante BJH.

L'isoterma per la γ -allumina è riportata in Fig. 3.4.2, ed è tipo IV: dopo un iniziale adsorbimento monolayer si osserva un ciclo di isteresi per valori di p/p_0 compresi tra 0,7 e 1. La distribuzione dei pori è uninodale e stretta, centrata sui 10 nm. Questa è raffigurata in Fig. 3.4.3.

L'isoterma per Pd/Al_2O_3 è riportata in Fig. 3.4.4, ed è tipo IV: dopo un iniziale adsorbimento monolayer si osserva un ciclo di isteresi per valori di p/p_0 compresi tra 0,7 e 1. La distribuzione dei pori è uninodale e stretta, centrata sui 10 nm. Questa è raffigurata in Fig. 3.4.5.

Le Figg. 3.4.6 e 3.4.7 riportano infine l'analisi di Ni/Al_2O_3 . L'isoterma è di tipo IV: dopo un iniziale adsorbimento monolayer si osserva un ciclo di isteresi per valori di p/p_0 compresi tra 0,7 e 1. La distribuzione dei pori è uninodale e stretta, centrata sui 10 nm. Si osserva un

leggero “scodamento” che distingue minimamente la curva di questo catalizzatore rispetto alle precedenti.

Considerandole tutte e tre le isoterme è evidente che nel corso dei trattamenti di impregnazione della matrice non si osservano sostanziali modificazioni.

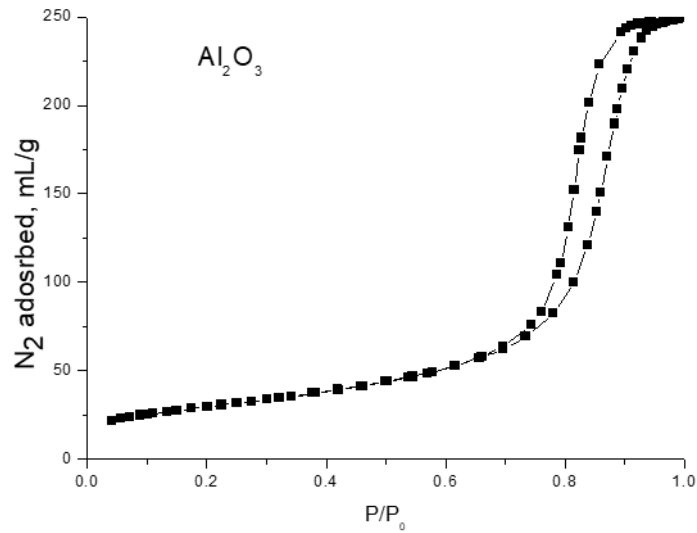


Figura 3.4.2 Isotherma BET della γ -allumina.

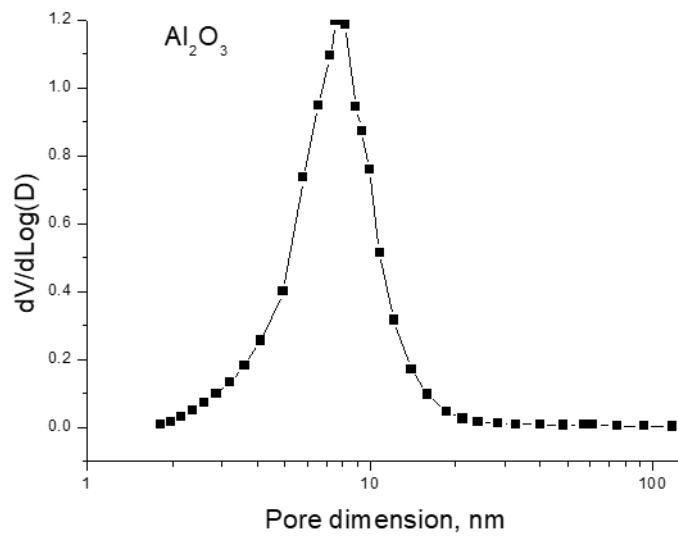


Figura 3.4.3 Distribuzione del diametro dei pori della γ -allumina.

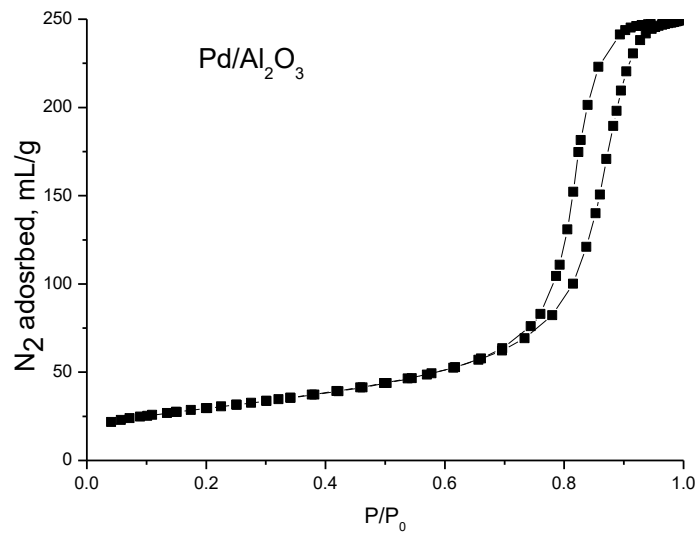


Figura 3.4.4 Isotherma BET di Pd/Al₂O₃.

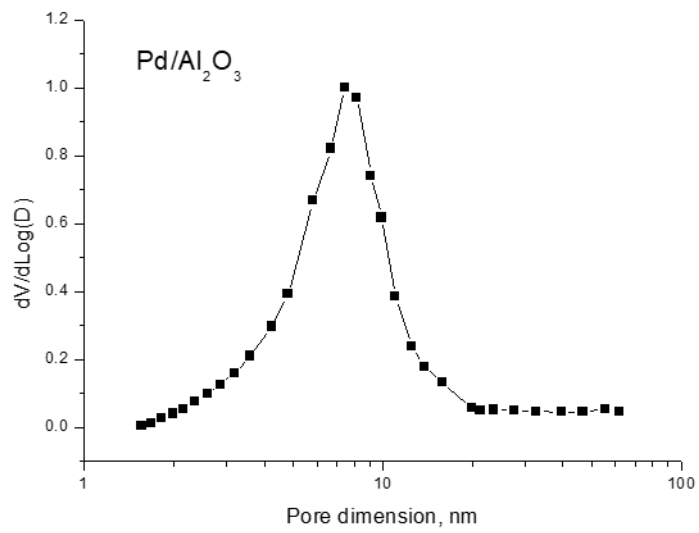


Figura 3.4.5 Distribuzione del diametro dei pori di Pd/Al₂O₃.

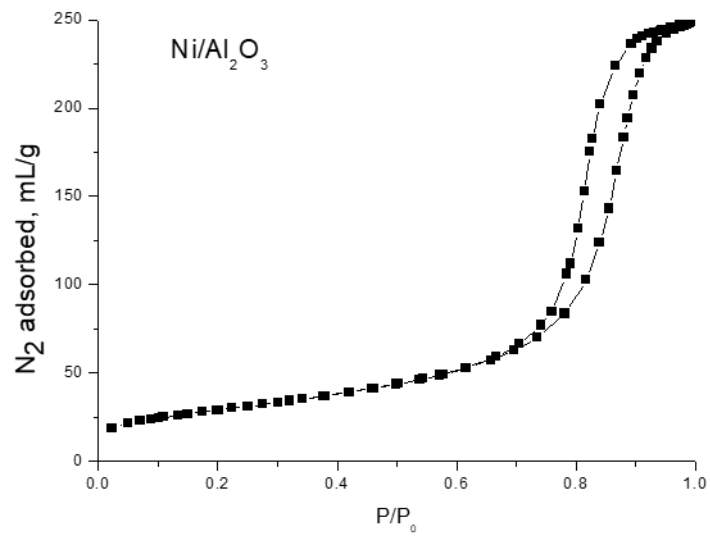


Figura 3.4.6 Distribuzione del diametro dei pori di Ni/Al₂O₃.

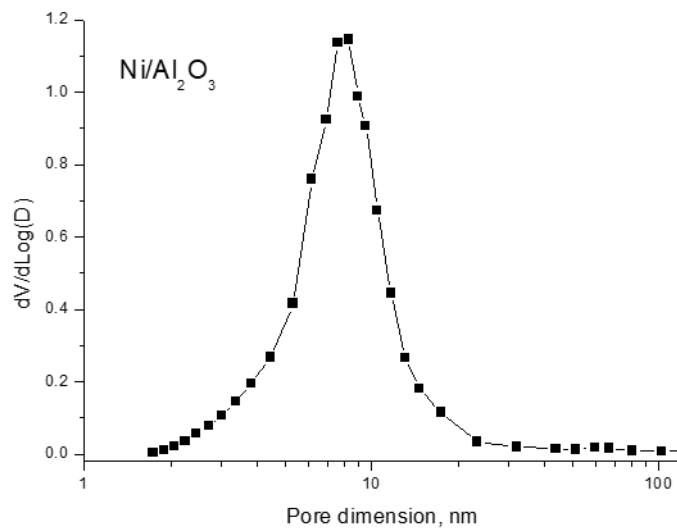
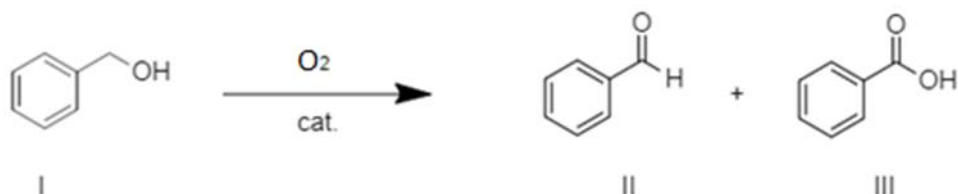


Figura 3.4.7 Distribuzione del diametro dei pori di Ni/Al₂O₃.

3.5 Prove catalitiche

3.5.1 Ossidazione dell'alcol benzilico



Le reazioni di ossidazione, al pari delle riduzioni, hanno larghissime applicazioni su scala industriale e permettono l'ottenimento di composti come alcoli, aldeidi, chetoni ed acidi carbossilici. Su scala di laboratorio vengono impiegati come agenti ossidanti il bicromato di potassio, il permanganato di potassio o il piridinio clorocromato (anidride cromica in acido cloridrico e piridina); queste procedure sono tutt'altro che convenienti su scala industriale. Gli aspetti che giustificano quest'affermazione sono principalmente due: la richiesta di quantità ingenti di reagenti e la produzione di una serie di scarti che abbassano l'*environmental factor E* e l'*atom economy* del processo, rendendo questa via sintetica tutt'altro che *green* e *sostenibile*. Su larga scala è preferito l'impiego dell'ossigeno, sia come gas puro che sotto forma d'aria comune. Esso viene usato soprattutto nei processi di ossidazione in fase liquida, dove è insufflato all'interno del reattore in cui avviene la reazione. È caratterizzato da un'elevata efficienza atomica e, come sottoprodotto della redox, porta all'ottenimento di acqua: questi due fattori fanno sì che l'ossigeno venga considerato come l'agente ossidante *green* per eccellenza. [28] I processi ossidativi con ossigeno sono attivati da catalizzatori metallici e vengono regolati da una serie di complessi meccanismi ai quali, ancora oggi, non si riesce a dare un'esatta spiegazione.

Date le proprietà catalitiche del palladio per le reazioni di ossidazione, ed essendo stata studiata in precedenza, presso il laboratorio dove si è svolto questo lavoro di tesi, l'ossidazione dell'alcol benzilico, s'è deciso di riprovare a studiarne la reattività impiegando sia il catalizzatore prodotto in CPME che quello prodotto in THF, dato che i risultati precedentemente ottenuti erano diversi fra di loro. [21] Il substrato **I** viene aggiunto ad una dispersione di catalizzatore in CPME ed il tutto è posto a reagire in autoclave per 24 ore a 50°C e 0,5 MPa di O₂. A fine reazione viene valutata la conversione per via gascromatografica.

I risultati sono riportati nella tabella seguente, Tab. 3.5.1

Prova	Conversione (%)	II resa (%)	III resa (%)
1 ^a	100%	76%	24%
2 ^{a,c}	100%	89%	11%
3 ^b	14%	14%	0%
4 ^{b,c}	25%	25%	0%

Risultati ottenuti per via gascromatografica: i picchi sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione e la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno.

Rapporto molare substrato : catalizzatore 500 : 1; 100 mg di catalizzatore (0,0028 mmol di Pd) CPME = 4 mL; 0,152 g di alcol benzilico (0,0014 mol); T = 50°C; t = 24 h; p(O₂) = 0,5 MPa

^a con Pd/Al₂O₃, rapporto substrato : catalizzatore 500 : 1, con catalizzatore prodotto in CPME;

^b con Pd/Al₂O₃, rapporto substrato : catalizzatore 500 : 1, con catalizzatore prodotto in THF;

^c prova di riciclo

Pd/Al₂O₃ preparato in CPME risulta essere un efficace catalizzatore per l'ossidazione di I, portando ad una conversione totale; dai risultati in tabella si osserva si può evincere una maggiore selettività per la formazione del prodotto aldeidico (II) rispetto a quello carbossilico (III), presente in quantità decisamente inferiore. Nella prova di riciclo si osserva un aumento di selettività per la formazione del prodotto aldeidico, pur mantenendo la conversione di I totale. L'aumento di selettività verso il prodotto aldeidico potrebbe essere dovuto a:

- 1) minore contenuto di acqua (umidità) del catalizzatore che prima di essere riciclato viene lavato con CPME e seccato sotto vuoto;
- 2) parziale perdita di attività del catalizzatore riciclato e quindi minore formazione del prodotto di ulteriore ossidazione rispetto all'aldeide.

Rispetto a quanto osservato per Pd/Al₂O₃ da CPME, il catalizzatore ottenuto in THF mostra una reattività completamente differente portando a conversioni decisamente basse. Nel caso precedente la selettività verso il prodotto aldeidico II non era massima, in questo caso si ha formazione esclusiva dell'aldeide. A seguito dell'operazione di riciclo si osserva inoltre un aumento della conversione, pur mantenendo sempre una selettività totale per il prodotto II.

Volendo giustificare questo fenomeno, si è supposto che, essendo il catalizzatore poco attivo non si forma la specie di ossidazione totale, nonostante l'eventuale presenza di acqua all'interno del catalizzatore. In alternativa la maggiore selettività è dovuta alla bassa conversione. Andranno fatti ulteriori esperimenti aumentando il tempo di reazione per verificare il risultato a completa conversione dell'alcool benzilico

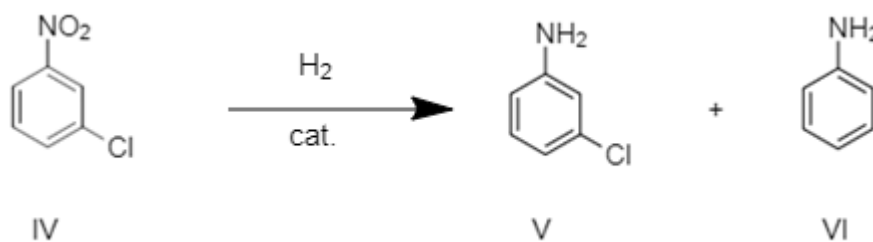
3.5.2 Riduzione di nitrocomposti: 3-cloro nitrobenzene e nitrobenzene

I nitrocomposti di maggior interesse industriale sono il nitro benzene e suoi derivati. Questi vengono solitamente trasformati in composti amminici che rappresentano il punto di partenza per una serie di produzioni industriali di *fine chemicals* di varia natura, dai pigmenti organici (grazie alle reazioni di diazotazione e copulazione) ed i coloranti, alle gomme sintetiche, le resine ed i farmaci. [29,30]

Se la catalisi tradizionale richiede l'impiego di ferro e solfuri, oggi sono preferiti processi con metalli di transizione supportati dato che, oltre al permettere di ottenere maggiori rese, sfavoriscono la formazione di composti azossi-derivati o azo- altamente tossici [31-35]. Tipicamente viene impiegato come metallo cataliticamente attivo il palladio per condurre questa classe di reazioni: sia sotto forma di complessi omogenei, anche in ambiente bifasico acquoso, che sotto forma di metallo supportato sia su matrici tradizionali, che su polimeri. [36-39]

L'attività catalitica dei catalizzatori qui preparati a basso contenuto di metallo, Pd/Al₂O₃ e Ni/Al₂O₃, è stata sperimentata nella riduzione di nitrobenzeni monosostituiti con specie alogeniche, in particolare il 3-cloro nitrobenzene. I catalizzatori eterogenei a base di palladio hanno solitamente anche la tendenza, oltreché ad idrogenare i nitrogruppi, a causare anche la dealogenazione di alo-composti eliminando il sostituente alogenico sotto forma di idracido. Questo risulta essere un aspetto negativo che dovrebbe essere soppresso nel corso delle reazioni, permettendo di mantenere sul nucleo aromatico tutti i sostituenti presenti precedentemente.

L'attenzione è dunque stata posta sulla riduzione del 3-cloro nitrobenzene (IV). Questo è un composto cristallino a scaglie dal leggero odore di mandorle.



L'elevata elettronegatività del cloro rispetto a quella del bromo e dello iodio fanno sì che esso risulti essere più difficilmente rimovibile in condizioni di riduzione; ci si ripromette quindi, nel corso di indagini future, di sperimentare questi catalizzatori per l'idrogenazione degli altri alo-nitrobenzeni (4-bromo/iodo nitrobenzene).

La reazione è stata effettuata in toluene per 24 ore sotto 5 MPa di idrogeno alla temperatura di 80°C. Sia il catalizzatore a base di palladio che a base di nichel sono stati impiegati, anche per valutare l'eventuale presenza di deidroalogenazione. I risultati vengono riportati nella tabella seguente, tabella 3.5.2.1.

Tab. 3.5.2.1 riduzione del 3-cloro nitrobenzene			
prova	Conversione (%)	V resa (%)	VI resa (%)
1 ^a	60	52	8
2 ^{a,b}	58	52	6
3 ^c	0	0	0

Risultati ottenuti per via gascromatografica: i picchi sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione e la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno.

^a Rapporto substrato : catalizzatore 500 : 1, 100 mg di catalizzatore (0,0028 mmol di Pd), toluene = 4 mL; 0,222 g di 3-cloro nitrobenzene (0,0014 mol); t = 24 h; T = 80°C; p(H₂) = 5 MPa

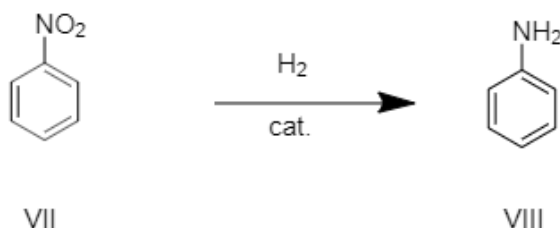
^b prova di riciclo;

^c Rapporto substrato : catalizzatore 280 : 1, 100 mg di catalizzatore (0,005 mmol di Ni), toluene = 4 mL; 0,221 g di nitrobenzene (0,0014 mol); t = 24 h; T = 80°C; p(H₂) = 5 MPa

Nel caso di Pd/Al₂O₃ si osserva una discreta attività per la riduzione del 3-cloro nitrobenzene, con conversione del 60% nel caso della prima reazione, che poi si abbassa leggermente, al 58%, in seguito ad un riciclo. Nel caso di questa reazione, è interessante notare che sebbene sia presente una leggera attività dealogenante, come testimoniato dalla presenza dell'anilina, questa è marginale se viene considerato in toto l'insieme dei prodotti di reazione: solo l'8%. Questo risultato può essere molto interessante ai fini della chimica di sintesi, qualora si

volesse impiegare il catalizzatore per riduzione di cloro-nitrobenzeni. Volendo studiare come ottimizzare la reazione, si potrebbe cercare di intensificare le condizioni di reazione, con temperature superiori.

Nelle stesse condizioni di quelle impiegate per Pd/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃ non ha fornito nessun risultato interessante. Si è dunque voluto vedere se il catalizzatore si dimostrava attivo nella reazione di riduzione del semplice nitrobenzene (**VII**) ad anilina (**VIII**).



Ni/Al₂O₃ è stato disperso in ciclopentil metil etere ed al sistema è stato aggiunto IV con rapporto molare substrato : Ni 280 : 1 ed il tutto è stato posto in autoclave per 24 ore, alla temperatura di 50°C sotto 2 MPa di idrogeno. La scelta di un rapporto substrato : catalizzatore così superiore, se raffrontato alle prove condotte solitamente con il palladio, è imputata all'inferiore attività catalitica del nichel, se raffrontata a quella del palladio.

Ottenendo una conversione nulla s'è deciso di aumentare sia la temperatura che la pressione, arrivando ad 80°C e 5 MPa. I risultati della reazione così condotta sono riportati nella tabella seguente, Tab. 3.5.2.2.

Tab. 3.5.2.2 riduzione del nitrobenzene		
prova	Conversione (%)	VIII resa (%)
1	45	45
2 ^a	85	85
3 ^a	90	90

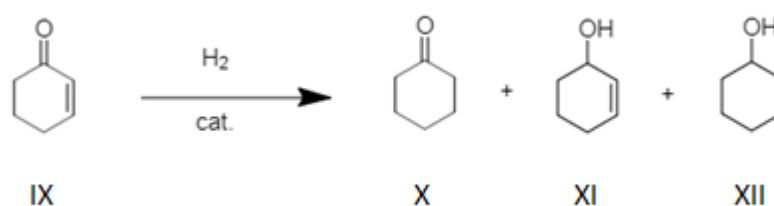
Risultati ottenuti per via gascromatografica: i picchi sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione e la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno.

Rapporto substrato : catalizzatore 280 : 1, 100 mg di catalizzatore (0,005 mmol di Ni), CPME = 4 mL; 0,172 g di nitrobenzene (0,0014 mol); t = 24 h; p(H₂) = 5 MPa

^a prova di riciclo del catalizzatore usato nella prova precedente.

Interessanti sono stati i risultati ottenuti: se nella prima prova si osserva una conversione del 45%, con selettività totale per il prodotto amminico, questo dato viene a cambiare nel corso delle reazioni successive, aumentando sempre di più ed arrivando, al termine del secondo riciclo, al 90%, pur sempre mantenendo la selettività totale. Volendo trovare una giustificazione a questo fenomeno s'è pensato in primis ad un eventuale processo di attivazione del catalizzatore. Per dimostrare l'eventuale veridicità di tale ipotesi, ossia dell'attivazione di Ni/Al₂O₃, sarebbe stata necessaria un'analisi XPS. Quest'ultima avrebbe dimostrata l'eventuale presenza di nichel(II) sotto forma di ossido, che si sarebbe poi potuto ridurre generando altro nichel metallico che avrebbe giustificato l'incremento di attività. Altra possibilità per giustificare l'incremento di attività, e che ci si ripropone di investigare in studi futuri, è la valutazione di un possibile formazione di specie colloidali di nichel in fase organica o come nanoparticelle che poi si ridepongono sul supporto al termine della reazione.

3.5.3 Riduzione del 2-cicloesen-1-one



Il 2-cicloesen-1-one (**IX**) è un intermedio di largo impiego su scala industriale per la produzione di molti *fine chemicals* grazie alla sua notevole reattività dovuta al doppio legame in posizione 2 rispetto al carbonile. Industrialmente viene ottenuto per *riduzione di Birch* (riduzione dell'anello aromatico con sodio in alcol ed ammoniaca) a partire dal fenolo [40]

Come prima accennato, essendo VI un composto bifunzionale caratterizzato sia dalla presenza di un gruppo carbonilico che di un doppio legame, tre sono i possibili prodotti di idrogenazione: quella al carbonile, che fornisce un alcol α,β -insaturo, il cicloes-2-en-1-olo (**XI**), quella sul doppio legame, a dare cicloesanone (**X**), fondamentale nella produzione della sua ossima (*cicloesanoneossima*), reagente di partenza per ottenere il caprolattame (monomero per l'ottenimento del nylon 6), e quella che fornisce l'alcol saturo, cicloesanol (**XII**).

Si è valutata l'attività di Pd/Al₂O₃0,3% nei confronti del substrato conducendo a T costante ma variando la pressione e la tipologia di catalizzatore: quello preparato in CPME e quello in

THF. Negli esperimenti è sempre stata mantenuta la stessa temperatura (80°C) e rapporto molare substrato : Pd 500:1. I risultati sono riportati nella tabella seguente, Tab. 3.5.3

Tab. 3.5.3 riduzione del 2-cicloesen-1-one				
Prova	P (Mpa)	Conversione (%)	X resa (%)	XII resa (%)
1 ^a	5	100	100	-
2 ^{a,b}	5	100	100	-
3 ^a	2	99	99	-
4 ^{a,b}	2	97	97	-
5 ^c	2	100	85	15
6 ^{c,b}	2	100	75	25

Risultati ottenuti per via gascromatografica: i picchi sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione e la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno.

Rapporto molare substrato : catalizzatore 500 : 1; 100 mg di catalizzatore (0,0028 mmol di Pd) CPME = 4 mL; 0,134 g di 2-cicloesen-1-one (0,0014 mol); T = 50°C; t = 24 h; p(H₂) = 2 Mpa

^a con Pd/Al₂O₃ da ciclopentil metil etere;

^b prova di riciclo

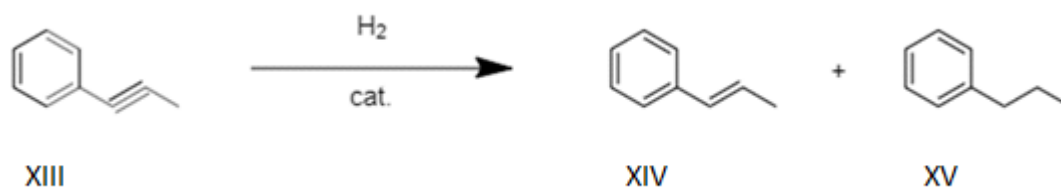
^c con Pd/Al₂O₃ da tetraidrofurano.

I risultati ottenuti nelle prove 1 e 2 dimostrano l'efficienza del catalizzatore a base di palladio per la conversione totale del reagente nel prodotto carbonilico saturo (**X**), tuttavia la pressione impiegata è stata elevata. S'è dunque pensato di provare a ridurre la pressione, pur mantenendo costanti temperatura e rapporto molare substrato : catalizzatore. Come testimoniato dai risultati degli esperimenti 3 e 4, il catalizzatore mantiene un'elevata attività, con conversioni pressoché totali, nonché selettività completa per il prodotto (**X**) non portando all'idrogenazione ulteriore ad alcol. Cambiando la natura del solvente impiegato per preparare il catalizzatore, utilizzando Pd/Al₂O₃ ottenuto in THF, i risultati cambiano. Se la conversione è sempre del 100%, a testimonianza dell'elevata reattività del sistema, questo non si osserva in termini di selettività, avendo una quantità rilevante di prodotto di idrogenazione ulteriore del sistema ad alcol (**XII**). S'è pensato di imputare questa tendenza alla formazione dell'alcol all'eventuale presenza di acqua nel catalizzatore che, come risaputo, aumenta la reattività del gruppo carbonilico alla riduzione. Si pensa che non ci sia attacco diretto al legame C-O ma

prima un'isomerizzazione acido-catalizzata del sistema a dare 2-cicloesenolo che viene poi idrogenato. Come nel caso dell'ossidazione dell'alcol benzilico, la presenza d'acqua con il catalizzatore prodotto in THF è dovuta all'elevata igroscopicità del solvente che, anche se anidrificato di fresco, tende ad assorbire umidità dall'aria.

In tutte le prove di riciclo (2, 4 e 6) si osserva il mantenimento dell'attività del catalizzatore: questo sta a testimoniare la robustezza del catalizzatore preparato con la metodologia sviluppata nel gruppo di ricerca in cui è stata condotta l'attività di tesi.

3.5.4 Riduzione del 1-fenil propino



Una reazione molto interessante è la riduzione parziale di un triplo legame carbonio-carbonio a doppio legame. In particolare, uno degli scopi primari di questo lavoro di tesi, era la riduzione selettiva del 3-esin-1-olo a 3-esen-1-olo, una fragranza di interesse industriale. Prima di passare allo studio della riduzione dell'alchinolo d'interesse, il 3-esin-1-olo, per valutare la fattibilità della reazione sono state condotte delle prove preliminari indicative dell'efficienza dei catalizzatori sul 1-fenil-propino, reagente impiegato in molti lavori di letteratura per analizzare la reazione di idrogenazione di alchini.

La letteratura testimonia la possibilità di condurre questa reazione in diverse condizioni: sia omogenee, che eterogenee, con particolare riguardo a nuove tecnologie come le reazioni fotocatalizzate. [41-44]

Disponendo sia di un catalizzatore a base di palladio che di nichel, s'è dapprima cercato di studiare la reazione in presenza di Pd/Al₂O₃, più attivo, poi con Ni/Al₂O₃. L'interesse principale è quello di condurre questa reazione in condizioni blande di temperatura e pressione e, soprattutto, di valutare l'eventuale selettività per il prodotto olefinico.

Non conoscendo la reattività di VIII nei confronti di Pd/Al₂O₃, ma sapendo che gli alchini sono molto più reattivi dei corrispondenti alcheni, s'è deciso di impiegare già dalle prime prove una bassa pressione d'idrogeno (0,1 MPa). Le idrogenazioni sono state condotte con una procedura messa a punto nel corso del lavoro di tesi, all'interno di un pallone sottoposto a tre cicli di vuoto – azoto, con una sospensione di catalizzatore e reagente nel solvente opportuno.

L'idrogeno veniva fornito al sistema mediante una vescica caricata col gas, facendo sì che la pressione all'interno del sistema fosse dell'ordine dell'atmosfera.

La prima prova ha avuto luogo a 40°C, usando un rapporto molare substrato : Pd 500 : 1. Per mantenere la temperatura, il pallone è stato inserito all'interno di un bagno termostato. I risultati sono riportati di seguito, nella Tab.3.5.4.1.

Prova	Tempo (min)	Conversione (%)	XIV resa (%)	XV resa (%)
1 ^a	30	83	30	53
	60	100	0	100

Risultati ottenuti per via gascromatografica: i picchi sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione e la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno.

Rapporto molare substrato : catalizzatore 500 : 1; 100 mg di catalizzatore (0,0028 mmol di Pd) CPME = 4 mL; 0,162 g di 1-fenil-propino (0,0014 mol); T = 40°C; p(H₂) = 0,1 MPa.

L'efficienza del catalizzatore è elevata: già dopo 30 minuti di reazione la conversione è dell'83%, per poi arrivare al 100% dopo un'ora. Per quel che concerne la natura dei prodotti, come prima si accennava l'interesse maggiore è rivolto all'ottenimento dei composti olefinici, a partire dagli alchini, tuttavia le condizioni impiegate non conducono ad un'elevata selettività per **XIV** rispetto a **XV** e, addirittura, dopo un'ora si ottiene la conversione completa a **XV**. S'è dunque pensato di studiare la reazione a temperatura ambiente e di vedere anche che cosa accadesse a tempi brevi di reazione (10 minuti). I risultati sono riportati nella tabella seguente, Tab. 3.5.4.2

prova	Tempo (min)	Conversione (%)	XIV resa (%)	XV resa (%)
2 ^a	10 min	87	78	9
	30 min	92	10	82
	60 min	99	1	98

Risultati ottenuti per via gascromatografica: i picchi sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione e la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno.

Rapporto molare substrato : Pd 500 : 1; 100 mg di catalizzatore (0,0028 mmol di Pd) CPME = 4 mL; 0,162 g di 1-fenil-propino (0,0014 mol); T = 25°C; p(H₂) = 0,1 Mpa

A tempi brevi (10 minuti) la conversione è già molto elevata (87%) con un'elevata selettività per la formazione del prodotto insaturo **XIV** (90%). Incrementando il tempo di reazione si ottiene un aumento della conversione (prima 92% poi 99%, rispettivamente a 30 e 60 minuti) tuttavia la spiccata selettività mostrata all'inizio della reazione scompare, favorendo la formazione del prodotto saturo **XV**. Altro risultato interessante fornito da questa prova è relativo alle condizioni di funzionamento del catalizzatore: pur diminuendo la temperatura di reazione, dopo 60 minuti di reazione si ottengono risultati giustamente comparabili a quelli ottenuti a 40°C, dopo lo stesso tempo di reazione, come testimoniato nella prova 1.

Spinti dal risultato ottenuto a 10 minuti di reazione della prova 2, che mostrava elevata selettività per **XIV**, s'è pensato di provare a ridurre il rapporto molare substrato : Pd, passando da 500 : 1 a 1000 : 1 pur mantenendo la stessa temperatura e pressione d'idrogeno impiegate nella prova precedente. I risultati vengono riportati di seguito in Tab. 3.5.4.3:

prova	Tempo (min)	Conversione (%)	XIV resa(%)	XV resa (%)
3 ^a	10	39	35	4
	30	94%	72	22
	60	97%	24	73

Risultati ottenuti per via gascromatografica: i picchi sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione e la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno.

Rapporto molare substrato : Pd 1000 : 1; 50 mg di catalizzatore (0,0014 mmol di Pd) CPME = 4 mL; 0,162 g di 1-fenil-propino (0,0014 mol); T = 25°C; p(H₂) = 0,1 Mpa

Risultati comparabili in termini di conversione con la prova precedente si hanno dopo 30 e 60 minuti di reazione; la selettività per il prodotto dopo 10 minuti è del 90%, come anche nella prova precedente, mentre passando a 30 minuti si abbassa al 77%. Aumentando il tempo di reazione a 60 minuti essa si abbassa ulteriormente al 24%. Il risultato ottenuto dopo 10 minuti di reazione, in termini di conversione, è probabilmente imputabile alla diminuzione del rapporto molare substrato : Pd: disponendo di meno catalizzatore la reazione s'è fatta più

lenta. Accettando quest'ipotesi trovano giustificazione anche i risultati a 30 minuti: la formazione del prodotto saturo **XV** non è che la conseguenza della sovra-idrogenazione del prodotto **XIV**, riducendo quindi la velocità del processo di idrogenazione con una minor quantità di catalizzatore, si ridurrà anche la probabilità di arrivare al prodotto di reazione completa. Aumentando ulteriormente il tempo di reazione, comunque, l'olefina presente comincerà ad idrogenarsi anch'essa giustificando i risultati ottenuti dopo 60 minuti di reazione.

Dati i buoni risultati ottenuti con una diminuzione del rapporto molare substrato : catalizzatore, s'è deciso di diminuire ancora questo valore, scendendo a 5000 : 1. La reazione è stata condotta inizialmente a temperatura ambiente ottenendo però una conversione praticamente nulla anche dopo 60 minuti. Dunque s'è pensato di aumentare la temperatura, tornando a 40°C, come nella prova 1. I risultati vengono riportati di seguito, in Tab. 3.5.4.4:

prova	Tempo (min)	Conversione (%)	XIV resa (%)	XV resa (%)
4 ^a	10	1	1	0
	30	3	3	0%
	60	11	11	0%

Risultati ottenuti per via gascromatografica: i picchi sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione e la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno.

Rapporto molare substrato : Pd 1000 : 1; 50 mg di catalizzatore (0,0003 mmol di Pd) CPME = 4 mL; 0,162 g di 1-fenil-propino (0,0014 mol); T = 40°C; p(H₂) = 0,1 Mpa

La conversione è bassa, anche dopo 60 minuti, tuttavia questo può trovare giustificazione nella ridotta quantità di catalizzatore presente nell'ambiente di reazione ed anche, forse, come prima si accennava, alla riduzione della solubilità dell'idrogeno in ciclopentil metil etere. La selettività del 100% per il prodotto olefinico è imputabile alla bassa attività idrogenante del sistema in queste condizioni, facendo sì che quantità apprezzabili di **XIV** non riuscissero a formarsi e, quindi, ad idrogenarsi ulteriormente.

Al termine di queste prove s'è dunque deciso di sperimentare anche l'attività catalitica di Ni/Al₂O₃ per questa reazione a bassa pressione. Il rapporto molare substrato : catalizzatore impiegato è stato superiore: 350 : 1. Questa scelta è stata imputata principalmente alla nota

inferiore attività catalitica del nichel, se raffrontata a quella del palladio. Le condizioni scelte per la reazione sono state le stesse della prova 1: 40°C di temperatura ed 1 atm di pressione di idrogeno. I risultati sono riportati in Tab. 3.5.4.5.

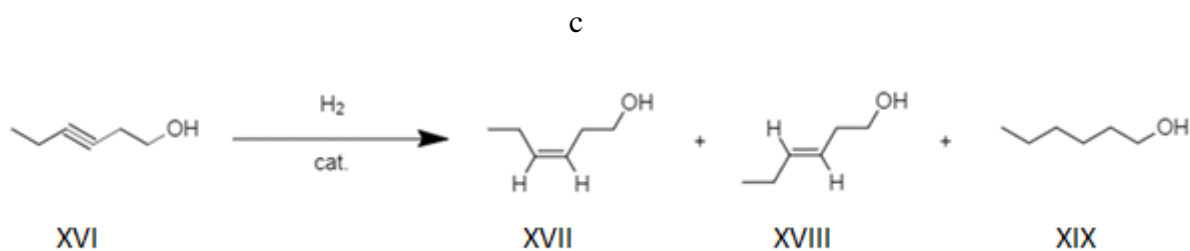
Tab. 3.5.4.5 riduzione dell'1-fenil propino (5)				
prova	Tempo (min)	Conversione (%)	XIV resa (%)	XV resa (%)
4 ^a	10 min	4	4	-
	30 min	15	14	1
	60 min	37	30	7
	120 min	61	54	7
	240 min	93	76	17

Risultati ottenuti per via gascromatografica: i picchi sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione e la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno.

Rapporto molare substrato : Ni 280 : 1; 100 mg di catalizzatore (0,0050 mmol di Ni) CPME = 4 mL; 0,162 g di 1-fenil-propino (0,0014 mol); T = 40°C; p(H₂) = 0,1 Mpa

I tempi di reazione richiesti per arrivare ad accettabili valori di conversione sono molto alti se paragonati a quelli richiesti da Pd/Al₂O₃, come anche il rapporto substrato : catalizzatore qui impiegato. È tuttavia interessante il risultato ottenuto a 240 minuti di reazione che testimonia una elevata selettività (82%) per il prodotto olefinico rispetto a quello saturo. Sebbene la quantità di centri attivi presenti nel sistema catalitico sia qui aumentata, la maggiore inerzia all'adsorbimento dell'idrogeno su di essi non permette un'idrogenazione tanto rapida quanto quella garantita da Pd/Al₂O₃. Questo potrebbe anche essere attribuibile alla presenza di specie nichelose, risultanti da una non completa riduzione della fase metallica nel processo di preparazione del catalizzatore. Come nel caso della riduzione dei nitrocomposti, per avvalorare quest'ipotesi sarebbe necessaria un'analisi XPS di Ni/Al₂O₃; ci si propone di eseguire queste analisi quanto prima possibile.

3.5.5 Riduzione del 3-esin-1-olo



Particolare interesse è stato posto allo studio della riduzione del 3-esin-1-olo a dare cis-3-esen-1-olo che, essendo una fragranza dall'odore di erba fresca tagliata, ha una notevole importanza su scala industriale come “*green note*”.

I primi studi condotti sul 3-esen-1-olo risalgono al 1935, grazie al lavoro di Takei, Imaki e Tada, che supponevano che l'odore caratteristico di erba fresca appena tagliata fosse attribuibile in realtà all'isomero *trans*, non riuscendo però a sintetizzarlo.[45] Nel 1938 Stoll e Rouvé misero a punto una procedura sintetica per il prodotto *cis* e smentirono quanto supporto dai giapponesi.[46] Questa sintesi era alquanto complessa e partiva dal metil-etil chetone che veniva convertito in 3-esin-1-olo e poi idrogenato.

Inoltre, Stoll e Rouvé, sottolinearono nel loro lavoro che, sebbene il loro esenolo avesse un odore simile a quello del prodotto naturale, esso possedeva una nota completamente diversa rispetto al prodotto naturale, imputabile alla presenza di impurità influenzanti il profumo. Al giorno d'oggi, l'alchinolo è un prodotto commercialmente disponibile e su di esso è basata la produzione del cis 3-esen-1-olo.

L'approccio tradizionale per la riduzione di tripli legami a legami doppi *cis* è quello che impiega il catalizzatore di Lindlar, palladio su carbonato di calcio drogato con piombo e chinolina. [47,48] Tuttavia, data la tossicità del piombo e della chinolina, e del fatto che questi potrebbero poi inquinare i prodotti di reazione [49], è interessante trovare catalizzatori, o sistemi di reazione, alternativi. La letteratura sulla riduzione del 3-esin-1-olo non è molto abbondante, tuttavia si trovano diversi esempi di reazioni condotte su *bench-scale*. Si considerino due dei lavori più recenti. Steinhaus e coll., hanno ottenuto il cis 3-esin-1-olo riducendo l'alchinolo disciogliendolo in pentano ed idrogenandolo con un catalizzatore Lindlar modificato al manganese sempre in presenza di chinolina. [50,51] Hilton e collaboratori, invece, volendo ottenere il *cis*-3-esen-1-olo deuterato, hanno impiegando sodio boro idruro deuterato e deuterio, in presenza di acetato di nichel, in ambiente acqua-metanolo deuterati, con resa del 48%. [52] Né la prima via, che vede l'impiego di un catalizzatore più

sostenibile ma a richiede sempre l'impiego della chinolina e sfrutta un solvente come il pentano, né la seconda, che richiede sodio boro idruro, possono considerarsi valide e perseguibili industrialmente per motivi economici e di tossicità.

Dato che i catalizzatori preparati nel presente lavoro di tesi hanno un basso tenore di metallo, sia nel caso del nichel che del palladio, si è pensato di sperimentarli nella riduzione del 3-esin-1-olo. È quindi stato condotto nel case del catalizzatore a base di Pd uno screening di solventi ed usato diversi rapporti molari substrato : Pd. Si è anche valutata la presenza di una base più accettabile industrialmente.

In Tab. 3.5.5.1 sono riportati i risultati di conversione per l'idrogenazione del 3-esin-1-olo impiegando Pd/Al₂O₃. Le reazioni sono state condotte sotto 1 atm di pressione.

prova	Tempo (min)	Conversione (%)	XVIII resa (%)	XVII resa (%)	XIX resa (%)
1 ^a	10	50	0	50	0
	60	100	0	0	100
2 ^b	10	50	0	50	0
	30	100	40	40	20
	60	100	10	10	80

Risultati ottenuti per via gascromatografica: i picchi sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione e la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno.

^a Rapporto molare substrato : Pd 500 : 1; 100 mg di catalizzatore (0,0028 mmol di Pd) CPME = 4 mL; 0,134 g di 3-esin-1-olo (0,0014 mol); T = 25°C; p(H₂) = 0,1 MPa;

^b Rapporto molare substrato : Pd 1000 : 1; 50 mg di catalizzatore (0,0014 mmol di Pd) CPME = 4 mL; 0,134 g di 3-esin-1-olo (0,0014 mol); T = 25°C; p(H₂) = 0,1 MPa.

Dopo 10 minuti di reazione non è stata ottenuta un'alta conversione per la formazione dell'alchenolo (prova 1). Nel caso del catalizzatore di Lindlar, famoso per le riduzioni selettive ad alcheni di alchini, oltreché impiegare un supporto dal carattere basico, il carbonato di bario, viene sfruttata anche la chinolina, composto eterociclico aromatico. Questa serve a sfavorire il processo di idrogenazione successiva, favorendo anche la formazione del prodotto cis. Si è dunque pensato di introdurre una base nell'ambiente di

reazione per vedere se, così facendo, si riusciva a ridurre la quantità di sottoprodotti. Si è preferito evitare l'impiego della chinolina in virtù della sua tossicità.

A seguito di uno screening di varie basi organiche si è pensato di impiegare l'acetato d'ammonio al loro posto in virtù del fatto che quest'ultimo neutralizza solamente l'acidità delle specie palladio-idruro senza avvelenare il catalizzatore.

La riduzione del 3-esin-1-olo con Pd/Al₂O₃ è stata eseguita in presenza di acetato di ammonio in quantità stechiometrica rispetto al substrato. I risultati sono riportati in Tab. 3.5.5.2. La reazione è stata studiata ad 1 atm di pressione.

Tab. 3.5.5.2 riduzione del 3-esin-1-olo (2)					
prova	Tempo (min)	Conversione (%)	XVIII resa (%)	XVII resa (%)	XIX resa (%)
3 ^a	10	3	0	3	0
	30	39	1	38	0
	60	83	3	80	0

Risultati ottenuti per via gascromatografica: i picchi sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione e la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno.

Rapporto molare substrato : Pd 500 : 1; 100 mg di catalizzatore (0,0028 mmol di Pd) CPME = 4 mL; 0,134 g di 3-esin-1-olo (0,0014 mol), 0,108 g di acetato di ammonio (0,0014 mol); T = 25°C; p(H₂) = 0,1 MPa.

Interessante, in questo caso, è stato osservare la selettività per la formazione del prodotto cis: ci è legittimo pensare, in questo caso, che questo sia dovuto all'aggiunta della base. Quest'ultima, evidentemente, oltreché sfavorire l'isomerizzazione, riduce anche la sovra-idrogenazione a dare il prodotto saturo: l'1-esanolo.

Si è dunque deciso di provare a condurre la reazione riducendo il rapporto molare substrato catalizzatore rispetto alla prova 3. I risultati sono riportati nella tabella che segue, Tab. 3.5.5.3.

Tab.3.5.5.3 riduzione del 3-esin-1-olo (3)					
prova	Tempo (min)	Conversione (%)	XVIII resa (%)	XVII resa (%)	XIX resa (%)
4 ^a	10	2	0	2	0
	30	72	2	69	1
	60	97	6	85	6
5 ^a	10	1	0	1	0
	30	36	1	35	0
	60	90	6	82	2
6 ^a	10	2	0	2	0
	30	59	2	57	0
	60	94	9	85	3

Risultati ottenuti per via gascromatografica: i picchi sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione e la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno.

Rapporto molare substrato : Pd 1000 : 1; 50 mg di catalizzatore (0,0014 mmol di Pd) CPME = 4 mL; 0,134 g di 3-esin-1-olo (0,0014 mol), 0,108 g di acetato di ammonio (0,0014 mol); T = 25°C; p(H₂) = 0,1 MPa.

Nelle suddette prove si osserva un'attività simile a quella della prova 3; interessante è l'osservare che sebbene si sia ridotto il rapporto molare substrato : Pd, l'attività del catalizzatore risulta essersi preservata. Se raffrontate queste prove con la 1 e la 2 è evidente che i problemi di bassa conversione e formazione del sottoprodotto indesiderato sembrano essere risolti. La conversione che si osserva è sempre pressoché totale dopo un'ora di reazione.

Alla stregua delle prove fatte con il catalizzatore a base di palladio, si è pensato di utilizzare anche Ni/Al₂O₃ per queste reazioni. Questo catalizzatore è stato sperimentato nelle stesse condizioni del catalizzatore di palladio, facendo avvenire la reazione in palloncino con pressione di una atmosfera di idrogeno. I risultati sono riportati di seguito, in Tab. 3.5.5.4. Preliminarmente l'acetato di ammonio non è stato impiegato e, per quanto concerne la temperatura, s'è pensato di scaldare il sistema a 40°C, per favorire l'attività del catalizzatore, essendo risaputo che il nichel è meno efficace se paragonato al palladio.

Tab.3.5.5.4 riduzione del 3-esin-1-olo (4)					
prova	Tempo (min)	Conversione (%)	XVIII resa (%)	XVII resa (%)	XIX resa (%)
7 ^a	10	0	0	0	0
	30	0	0	0	0
	60	0	0	0	0

Risultati ottenuti per via gascromatografica: i picchi sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione e la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno.

Rapporto molare substrato : Ni 280 : 1; 100 mg di catalizzatore (0,0050 mmol di Ni) CPME = 4 mL; 0,134 g di 3-esin-1-olo (0,0014 mol), 0,108 g di acetato di ammonio (0,0014 mol); T = 40°C; p(H₂) = 0,1 MPa.

Ottenendo una conversione nulla, anche dopo un'ora di reazione, si è deciso di incrementare pressione e temperatura, sempre non impiegando l'acetato di ammonio come base. Le condizioni scelte, con i rispettivi risultati, sono riportati nella Tab. 3.5.5.5. In questo caso, oltreché osservare una buona selettività per il prodotto **XVII** impiegando 2 MPa di pressione di idrogeno e 50°C di temperatura, si nota che con 5 MPa di pressione si ottiene unicamente il composto saturo. Quest'ultimo dato, comunque, mette in luce il fatto che sebbene il catalizzatore abbia un basso tenore di nichel, è comunque in grado di dare i prodotti di reazione.

Tab.3.5.5.4 riduzione del 3-esin-1-olo (4)					
prova	p (MPa)	Conversione (%)	XVIII resa (%)	XVII resa (%)	XIX resa (%)
8 ^a	1	0	0	0	0
9 ^a	2	85	10	70	5
10 ^{a,b}	2	97	24	73	0
11 ^a	5	100	1	1	98
12 ^{a,b}	5	100	1	0	99

Risultati ottenuti per via gascromatografica: i picchi sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione e la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno.

^a Rapporto molare substrato : Ni 280 : 1; 100 mg di catalizzatore (0,0050 mmol di Ni) CPME = 4 mL; 0,134 g di 3-esin-1-olo (0,0014 mol); T = 50°C; t = 24 h.

^b prova di riciclo

Volendo cercare di implementare la resa della reazione s'è pensato di impiegare un altro tipo di solvente: il 2-propanolo. In quest'ultimo la solubilità dell'idrogeno è molto superiore rispetto a quella nel ciclopentil metil etere ed il suo punto di ebollizione risulta distante da quello dell'alchenolo di interesse, favorendone quindi la rimozione. [53] Inoltre, per favorire l'efficacia della reazione, è stato aggiunto l'acetato di ammonio, sia stechiometrico rispetto al reagente (prove 13 e 14) che in quantità sovrastechiometrica (prova 15). I risultati sono riportati nella Tab. 3.5.5.6.

prova	p (MPa)	Conversione (%)	XVIII resa (%)	XVII resa (%)	XIX resa (%)
13 ^a	1	100	4	88	8
14 ^{a,b}	2	94	9	75	10
15 ^c	2	30	2	25	3

Risultati ottenuti per via gascromatografica: i picchi sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione e la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno.

^a Rapporto molare substrato : Ni 280 : 1; 100 mg di catalizzatore (0,0050 mmol di Ni) 2-propanolo = 4 mL; 0,134 g di 3-esin-1-olo (0,0014 mol), 0,108 g di acetato di ammonio (0,0014 mol); T = 50°C; t = 24 h.

^b prova di riciclo;

^c Rapporto molare substrato : Ni 280 : 1; 100 mg di catalizzatore (0,0050 mmol di Ni) CPME = 4 mL; 0,134 g di 3-esin-1-olo (0,0014 mol), 0,216 g di acetato di ammonio (0,0028 mol); T = 50°C; t = 24 h.

Da questo set di dati è interessante osservare che il catalizzatore sembra mantenere la sua attività anche in prove di riciclo e che una quantità stechiometrica di base sia preferibile rispetto ad un eccesso. Tale eccesso non sembra che comportare una riduzione dell'attività del catalizzatore: raffrontando la prova 13 con la prova 15 la differenza è ben chiara. Se nel primo caso la conversione è totale, nel secondo non supera il 30%.

Dato che nelle riduzioni del 3-esin-1-olo con Pd/Al₂O₃ si sono ottenuti interessanti risultati in termini di conversione anche con bassi rapporti molari substrato : Pd, e l'attività dimostrata da Ni/Al₂O₃ è stata decisamente elevata (si vedano le prove 13 e 14), si è investigata la possibilità di ridurre il rapporto molare substrato : Ni. S'è deciso d'impiegare inizialmente una pressione decisamente elevata, 5 MPa, per poi scendere via via, sino ad arrivare a 1 MPa. Anche in questo caso, s'è cercata di studiare l'influenza dell'acetato d'ammonio sulla resa dei prodotti di reazione.

I risultati sono riportati nella tabella seguente, Tab. 3.5.5.7:

prova	p (MPa)	Conversione (%)	XVIII resa (%)	XVII resa (%)	XIX resa (%)
16 ^a	5	82	4	67	11
17 ^b	5	15	-	14	1
18 ^a	1	68	16	44	9
19 ^b	1	79	26	26	27
20 ^c	2	87	27	38	22

Risultati ottenuti per via gascromatografica: i picchi sono stati assegnati grazie ai tempi di ritenzione e la quantificazione è stata svolta impiegando il dodecano come standard interno.

^a Rapporto molare substrato : Ni 1400 : 1; 20 mg di catalizzatore (0,0010 mmol di Ni) CPME = 4 mL; 0,134 g di 3-esin-1-olo (0,0014 mol), 0,108 g di acetato di ammonio (0,0014 mol); T = 50°C; t = 24 h.

^b Rapporto molare substrato : Ni 1400 : 1; 20 mg di catalizzatore (0,0010 mmol di Ni) CPME = 4 mL; 0,134 g di 3-esin-1-olo (0,0014 mol), 0,216 g di acetato di ammonio (0,0028 mol); T = 50°C; t = 24 h.

^c Rapporto molare substrato : Ni 2800 : 1; 10 mg di catalizzatore (0,0005 mmol di Ni) CPME = 4 mL; 0,134 g di 3-esin-1-olo (0,0014 mol), 0,108 g di acetato di ammonio (0,0014 mol); T = 50°C; t = 24 h.

Riducendo il rapporto molare substrato catalizzatore si osserva, confrontando i risultati con quelli delle prove 13 e 14, la diminuzione della conversione. Questo è probabilmente imputabile alla minore attività del nichel, quando presente in quantità così ridotte. Grazie a questi dati è inoltre confermato dalle prove 17 e 19 che la formazione del prodotto di

idrogenazione desiderato, il cis 3-esin-1-olo, è sfavorita dalla presenza di un eccesso di acetato di ammonio.

La reazione è anche stata effettuata in presenza di due catalizzatori prodotti e messi in commercio da BASF, precisamente 0,5% Pd / TiSiP M/R e 0,6% Pd / CP M/R, specifici per la riduzione di alchini ad alcheni cis, ma nelle nostre condizioni operative non si sono dimostrati attivi.

CAPITOLO 4

Conclusioni

4.1 Preparazione e caratterizzazione dei catalizzatori

Nel corso del presente lavoro si è riusciti a preparare il catalizzatore eterogeneo a basso contenuto di palladio, **Pd/Al₂O₃ [0,3% di Pd]**, precedentemente studiato dal gruppo di ricerca in cui è stata svolta l'attività di tirocinio, riprovando la validità della metodica messa a punto. Questo, per la prima volta, è stato caratterizzato mediante microscopia SEM e fisisorbimento di azoto, tecniche che hanno permesso di delucidarne la morfologia, l'area superficiale e la distribuzione dei pori. Non si sono osservate modificazioni morfologiche del supporto pre e post trattamento di dispersione dei centri metallici. Questi sono caratterizzati da diametri variabili e presentano una struttura che potrebbe far imputare la loro genesi ad un processo di riduzione del precursore metallico a dare particelle che poi sinterizzano dando centri di maggiori dimensioni. Ci si ripropone, per lavori futuri, di condurre uno studio più approfondito di quest'ultimo processo e di delucidare meglio l'azione dell'agente disperdente, la triottilammina. Inoltre, sfruttando tecniche come il chemisorbimento, potrà essere maggiormente indagata la natura della fase attiva sul metallo.

La procedura di sintesi di Pd/Al₂O₃ è stata estesa anche alla preparazione di un nuovo catalizzatore eterogeneo a basso contenuto di nichel, **Ni/Al₂O₃ [0,3% di Ni]**. Le condizioni di reazione impiegate sono state più spinte, data l'inerzia del metallo al processo di riduzione. Ni/Al₂O₃ è stato caratterizzato analogamente a Pd/Al₂O₃ e si suppone che il processo di formazione delle particelle metalliche sia lo stesso. Per questo catalizzatore, oltre a quanto detto per Pd/Al₂O₃, verrà effettuata anche una caratterizzazione mediante XPS per confermare che sulla sua superficie siano presenti soli centri di Ni(0).

Infine, in un futuro prossimo, si pensa inoltre di impiegare la procedura da noi messa a punto per la preparazione di catalizzatori bimetallici (come Pd/Ru o Fe/Ni) da poter impiegare oltre che nei processi di ossidazione e riduzione, anche per altre reazioni.

4.2 Prove catalitiche

4.2.1 Reazioni catalizzate da Pd/Al₂O₃

Il catalizzatore a base di palladio è stato impiegato inizialmente per ribattere dei risultati precedentemente ottenuti per l'ossidazione dell'alcol benzilico. Pd/Al₂O₃ si è riconfermato

come selettivo per il prodotto aldeidico dando però, in presenza d'acqua, anche tracce di acido carbossilico.

Successivamente, si è rivolta l'attenzione allo studio della riduzione del 3-cloro nitrobenzene, osservando una conversione pressoché totale del gruppo nitro in amminico e con parziale dealogenazione. Alla luce di ciò, ci si ripropone di investigare la reazione in condizioni più blande e con altri alo-nitrobenzeni, con sostituenti meno elettronegativi e con maggior tendenza alla dealogenazione, come il 4-iodo nitrobenzene ed il 4-bromo nitrobenzene.

S'è poi sperimentata la riduzione del 2-cicloesen-1-one, ottenendo ottimi risultati in termini di conversione e selettività per il cicloesenone, anche nelle prove di riciclo. Si suppone di estendere, in questo caso, l'indagine a condizioni di reazione ancor più blande.

Si sono studiate infine le riduzioni specifiche di substrati acetilenici ai corrispettivi derivati olefinici: prima l'1-fenil propino poi il 3-esin-1-olo. Si è quindi riusciti ad ottimizzare il processo di idrogenazione del 3-esin-1-olo, in termini di pressione, temperatura, rapporto molare substrato : catalizzatore e solvente, arrivando ad una conversione pressoché totale del substrato di partenza con elevata selettività per il cis 3-esin-1-olo, prodotto dall'alto valore aggiunto e di interesse per l'industria dei profumi. Si pensa, in questo caso, di sottoporre la miscela dei prodotti ottenuti al termine di questa reazione all'attenzione di profumieri per vedere se risulta avere caratteristiche confrontabili con i prodotti in commercio ottenuti però usando catalizzatori più costosi o meno efficienti.

4.2.2 Reazioni catalizzate da Ni/Al₂O₃

Ni/Al₂O₃ è stato impiegato inizialmente per condurre uno studio comparativo con Pd/Al₂O₃ nella riduzione del 3-cloro nitrobenzene, tuttavia i risultati sono stati scarsi nelle condizioni in cui è stata svolta la reazione. Ci si ripropone, a questo scopo, di cercare di ottimizzare il processo variando la natura del solvente e dei parametri di temperatura e pressione della reazione.

Si è poi sperimentata la riduzione del nitrobenzene ad anilina, per vedere se almeno questa reazione, in condizioni non troppo spinte, fosse possibile; i risultati sono stati interessanti, portando ad elevati valori di conversione. Prove di riciclo hanno portato a conversioni ancora maggiori e pertanto si rende necessario condurre in futuro sia delle analisi per valutare l'eventuale formazione di specie colloidali che passano in fase organica dal catalizzatore favorendo quindi l'attività, sia di condurre analisi XPS per verificare l'eventuale presenza di

centri di Ni(II) che, nelle condizioni di reazione vengono ridotti a Ni(0) e che quindi favoriscono l'avvenire della reazione al seguito del riciclo.

Ni/Al₂O₃ è stato utilizzato infine per studiare il processo di idrogenazione degli stessi substrati acetilenici usati col catalizzatore a base di palladio, per poter fare poi un confronto. In questo caso, sono stati richiesti o tempi più lunghi (nel caso del 1-fenil propino) o condizioni di reazione più spinte (nel caso del 3-esin-1-olo) per arrivare a risultati comparabili con quelli di Pd/Al₂O₃. Questo è giustificabile considerando la minor attività del nichel rispetto a quella del palladio.

Si pensa, infine, di proseguire il lavoro con questo catalizzatore estendendo la ricerca a nuovi substrati precursori di prodotti della chimica fine.

CAPITOLO 5

Parte Sperimentale

5.1 Reagenti e solventi impiegati

Acido cloridrico fumante > 37% (Fluka);

Acido nitrico fumante > 65% (Sigma-Aldrich);

Acqua deuterata (Sigma-Aldrich);

Acqua distillata;

Alcol benzilico (Sigma-Aldrich);

Allumina 49 (Chimet);

Anilina (Carlo Erba);

Carbonato di potassio (Fluka);

Cicloesanololo (Fluka);

Cicloesanone (Sigma-Aldrich);

2-Cicloesen-1-one (Sigma-Aldrich);

Ciclopentil metil etere anidro (Sigma-Aldrich);

3-Cloro-nitrobenzene (Carlo Erba);

Cloroformio (AnalaR Normapur);

Cloruro di metilene (AnalaR Normapur);

Cloruro di nichel anidro (Alfa Aesar);

Cloruro di palladio (Sigma-Aldrich);

Deidro-Ivabradine idrocloruro (Cambrex);

3-Esin-1-olo (Sigma-Aldrich);

cis 3-Esen-1-olo (Cambrex);

trans 3-Esen-1-olo (Cambrex);

Esanololo (Fluka);

Etanololo (AnalaR Normapur);

1-Fenil-propano (Sigma-Aldrich);

1-Fenil-prop-1-ino (Sigma-Aldrich);

Idrogeno molecolare (SIAD);

Idrossilammina idrocloruro (Fluka);

Idrossido di sodio (Carlo Erba);

Idruro di litio ed alluminio (Sigma-Aldrich);
1-Iodo-4-nitro benzene (Sigma-Aldrich);
2-Metil-tetraidrofurano (Sigma-Aldrich);
N-benzilnortropinone idrocloruro (Chemieliva Pharmaceutical Co.);
Nitrato di nichel x-idrato (Sigma-Aldrich);
Nitrobenzene (Carlo Erba);
Ossigeno molecolare (SIAD);
Propan-2-olo (Fluka);
Sodio metallico (Sigma-Aldrich);
Solfato di sodio (Carlo Erba);
Soluzione standard di palladio 1 g/L (Sigma-Aldrich);
Toluene (AnalaR Normapur);
Tetraidrofurano (AnalaR Normapur);
Triottilammina (Sigma-Aldrich);

5.2 Metodi analitici impiegati

Analisi gascromatografiche

L'analisi qualitativa e quantitativa dei prodotti di reazione è stata condotta mediante analisi gascromatografiche, impiegando un gascromatografo Agilent 6850 equipaggiato con colonne HP-5 e FAP. Il rivelatore è a *ionizzazione di fiamma*.

In generale, per lo studio delle riduzioni è stato impiegato una colonna HP-5. La programmata è stata:

- temperatura iniziale: 60°C;
- tempo iniziale: 5 minuti;
- rampa di riscaldamento: 20°C/min;
- temperatura iniettore: 250°C;
- pressione iniettore: 0,689 bar;
- flusso d'azoto (carrier): 7,2 mL/min.

Per lo studio delle riduzioni dei nitro-composti aromatici, è stata utilizzata una colonna HP-5.

La programmata è stata:

- temperatura iniziale: 120°C;
- tempo iniziale: 5 minuti;

- rampa di riscaldamento: 15°C/min;
- temperatura iniettore: 240°C;
- pressione iniettore: 0,689 bar;
- flusso d'azoto (carrier): 7,2 mL/min.

La riduzione del 3-esin-1-olo, è stata analizzata impiegando una colonna FFAP, con la programmata seguente:

- temperatura iniziale: 100°C;
- tempo iniziale: 0 minuti;
- rampa di riscaldamento: 0,5°C/min;
- temperatura iniettore: 280°C;
- pressione iniettore: 0,689 bar;
- flusso d'azoto (carrier): 7,2 mL/min.

Analisi GC-MC

Le analisi GC-Massa, sono state effettuate utilizzando un gascromatografo Agilent Technologies (7820A GC System) fornito di una colonna HP5-MS, accoppiato a uno spettrometro di massa a quadrupolo Agilent Technologies (5977B MSD). Le condizioni di lavoro dello strumento sono le seguenti:

- colonna capillare: HP5-MS;
- temperatura iniziale: 50°C;
- tempo iniziale: 5 minuti;
- rampa di riscaldamento: 15°C/min fino a 240°C;
- temperatura iniettore: 250°C
- flusso d'elio (carrier): 1 mL/min;
- mass range: 50-500 u.m.a.;
- voltaggio detector: 70 eV;
- temperatura d'interfaccia: 300°C;
- temperatura della sorgente: 300°C.

Analisi AAS

Le analisi all'assorbimento atomico sono state condotte impiegando uno spettrometro Perkin Elmer AAnalyst 100 equipaggiato con lampada a catodo cavo mono-elemento (Pd).

Analisi ICP

Le analisi ICP Massa sono state condotte usando uno spettrometro ICP MS NEXION 350 X; le masse standard impiegate per nichel e palladio sono state 58 e 105.

Analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM)

Il microscopio a scansione elettronica (SEM) impiegato per fare le analisi è stato un TM3000 Hitachi (Tokyo, Japan) accoppiato con un SwiftED3000 Oxford Instruments (Oxford, UK) per l'indagine EDS.

Analisi per fisisorbimento BET

Autoclave

Le reazioni di idrogenazione e di ossidazione sono state condotte in autoclavi di acciaio della capacità di 150 mL.

L'autoclave impiegata è costituita da un corpo provvisto di una camicia esterna (camicia di coibentazione), e da una testa a sua volta munita di due rubinetti (per l'introduzione e lo scarico dei gas) e di un manometro a grande quadrante da 250 bar.

L'autoclave viene chiusa unendo testa e corpo mediante l'uso di sei viti filettate e la tenuta è stata garantita grazie ad una guarnizione di Viton.

All'interno dell'autoclave viene inserito un provettone di vetro da 50 mL, chiuso con tappo a smeriglio forato. All'interno del provettone vengono messi i reagenti, il catalizzatore ed il solvente e l'agitazione è stata effettuata mediante una ancoretta magnetica. La temperatura è stata mantenuta costante mediante la circolazione di glicole etilenico nella camicia di coibentazione, effettuata da un termostato Haake DC 30.

5.3 Purificazione del tetraidrofurano [54]

In un pallone da 250 mL a due colli sono introdotti, sotto atmosfera di azoto, 150 mL di tetraidrofurano (THF) di grado commerciale e 10 g di litio alluminio idruro. Si scalda a riflusso per 3 ore e poi il THF viene distillato e raffreddato a temperatura ambiente. Il solvente così ottenuto è dunque trasferito in un secondo pallone da 250 mL in cui sono aggiunti, cautamente, 5 g di trucioli di sodio metallico. Si scalda nuovamente a riflusso per altre 3 ore, al termine delle quali il THF viene distillato e mantenuto su setacci molecolari in una bottiglia di vetro ambrato. Si ottengono 130 mL di prodotto anidro.

5.4 Preparazione dei catalizzatori

5.4.1 Preparazione del catalizzatore a base di palladio, Pd/Al₂O₃ 0,3% in ciclopentil-metil etere

Un provettone di vetro viene equipaggiato con ancoretta magnetica e sottoposto a tre cicli di vuoto – azoto. Successivamente sono introdotti 25 mg (0,15 mmol) di cloruro di palladio, 5 mL di ciclopentil-metil etere (CPME) e 0,22 mL (0,50 mmol) di triottilammina (TOA). Il sistema è mantenuto sotto agitazione per qualche minuto e poi introdotto in autoclave. Questa viene caricata con 0,5 atm di idrogeno molecolare e collegata con un bagno termostato a 25 °C per 24 h, mantenendo il sistema sotto agitazione grazie ad un agitatore magnetico.

Passato il tempo richiesto, l'autoclave viene raffreddata e scaricata dei gas. La soluzione ottenuta, di colore nero, viene versata in un pallone da 50 mL; il provettone è lavato tre volte con CPME e le acque di lavaggio travasate nel pallone. In quest'ultimo vengono introdotti anche 5 g di γ allumina (Chimet, tipo 49) ed una ancoretta magnetica. Il pallone viene chiuso con un rubinetto e mantenuto sotto atmosfera di idrogeno mediante una vescica caricata con idrogeno. Il sistema è mantenuto sotto agitazione, a temperatura ambiente, per 24 h.

Si ottiene quindi uno *slurry* che viene filtrato su gooch e seccato sotto vuoto. Si ottengono 4,363 g di catalizzatore.

Per determinare il contenuto di Pd sul catalizzatore si è analizzato il campione mediante assorbimento atomico previa dissoluzione della fase metallica come segue.

102 mg di catalizzatore sono introdotti in un palloncino da 50 mL in vetro borosilicato; si aggiungono poi 5 mL di acqua regia e infine 5 mL di acqua distillata. Il tutto viene mantenuto sotto agitazione mediante ancoretta magnetica.

Un refrigerante a bolle è innestato nel pallone ed il sistema è posto a riflusso per 5 ore.

Al termine del tempo, l'apparato è fatto raffreddare a temperatura ambiente ed il contenuto del pallone viene trasferito in un matraccio da 100 mL, che viene poi portato a volume. Dopo aver atteso che il pulviscolo disperso nella soluzione si depositi, una aliquota di essa viene filtrata ed analizzata mediante spettrofotometria di assorbimento atomico.

5.4.2 Preparazione del catalizzatore a base di palladio, Pd/Al₂O₃ 0,3% in tetraidrofurano

Un provettone di vetro viene equipaggiato con ancoretta e sottoposto a tre cicli di vuoto – azoto. Successivamente sono introdotti 25 mg (0,14 mmol) di cloruro di palladio, 5 mL di tetraidrofurano (THF) anidro e 0,22 mL di TOA (0,50 mmol). Il sistema è mantenuto sotto agitazione per qualche minuto e poi introdotto in autoclave. Questa viene caricata con 0,5 atm di idrogeno molecolare e collegata con un bagno termostato a 25 °C per 24 h, mantenendo il sistema sotto agitazione grazie ad un agitatore magnetico.

Passato il tempo richiesto, l'autoclave viene raffreddata e scaricata dei gas. La soluzione ottenuta, di colore nero, viene versata in un pallone da 50 mL; il provettone è lavato tre volte con THF anidro e le acque di lavaggio travasate nel pallone. In quest'ultimo vengono introdotti anche 5 g di γ allumina (Chimet, tipo 49) ed una ancoretta magnetica. Il pallone viene chiuso con un rubinetto e mantenuto sotto atmosfera di idrogeno mediante una vescica caricata con idrogeno. Il sistema è mantenuto sotto agitazione, a temperatura ambiente, per 24 h.

Si ottiene quindi uno *slurry* che viene filtrato su gooch e seccato sotto vuoto. Si ottengono 4,582 g di catalizzatore.

Per determinare il contenuto di Pd sul catalizzatore si è analizzato il campione mediante assorbimento atomico previa dissoluzione della fase metallica come segue.

102 mg di catalizzatore sono introdotti in un palloncino da 50 mL in vetro borosilicato; si aggiungono poi 5 mL di acqua regia e infine 5 mL di acqua distillata. Il tutto viene mantenuto sotto agitazione mediante ancoretta magnetica.

Un refrigerante a bolle è innestato nel pallone ed il sistema è posto a riflusso per 5 ore.

Al termine del tempo, l'apparato è fatto raffreddare a temperatura ambiente ed il contenuto del pallone viene trasferito in un matraccio da 100 mL, che viene poi portato a volume. Dopo aver atteso che il pulviscolo disperso nella soluzione si depositi, una aliquota di essa viene filtrata ed analizzata mediante spettrofotometria di assorbimento atomico.

5.4.3 Preparazione del catalizzatore a base di nichel, Ni/Al₂O₃ 0,3% in ciclopentil-metil etere

Un provettone di vetro viene equipaggiato con ancoretta e sottoposto a tre cicli di vuoto – azoto. Successivamente sono introdotti 74 mg (0,26 mmol) di nitrato di nichel esaidrato precedentemente polverizzato, 5 mL di ciclopentil-metil etere (CPME) e 0,22 mL (0,50 mmol) di TOA. Il sistema è mantenuto sotto agitazione per qualche minuto e poi introdotto in autoclave. Questa viene caricata con 45 atm di idrogeno molecolare e collegata con un bagno termostato a 100 °C per 24 h, mantenendo il sistema sotto agitazione grazie ad un agitatore magnetico.

Passato il tempo richiesto, l'autoclave viene raffreddata e scaricata dei gas. La soluzione ottenuta, di colore nero con riflessi verdastri, viene versata in un pallone da 50 mL; il provettone è lavato tre volte con CPME e le acque di lavaggio travasate nel pallone. In quest'ultimo vengono introdotti anche 5 g di γ allumina (Chimet, tipo 49) ed una ancoretta magnetica. Il pallone viene chiuso con un rubinetto e mantenuto sotto atmosfera di idrogeno mediante una vescica caricata con idrogeno. Il sistema è mantenuto sotto agitazione, a temperatura ambiente, per 24 h.

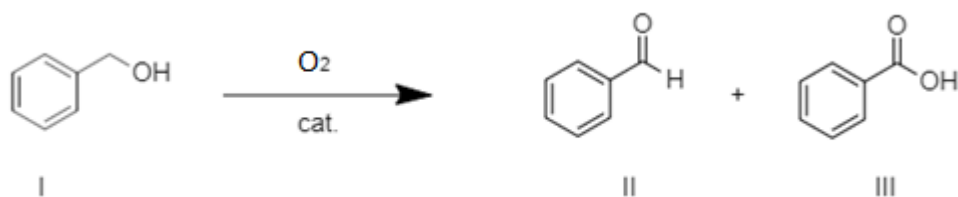
Si ottiene quindi uno *slurry* che viene filtrato su gooch e seccato sotto vuoto. Si ottengono 4,888 g di catalizzatore.

Per determinare il contenuto di Ni sul catalizzatore 100 mg di esso sono introdotti in un palloncino da 50 mL in vetro borosilicato; si aggiungono poi 5 mL di acqua regia e infine 5 mL di acqua distillata. Il tutto viene mantenuto sotto agitazione mediante ancoretta magnetica. Un refrigerante a bolle è innestato nel pallone ed il sistema è posto a riflusso per 5 ore.

Al termine del tempo, l'apparato è fatto raffreddare a temperatura ambiente ed il contenuto del pallone viene trasferito in un matraccio da 100 mL, che viene poi portato a volume. Dopo aver atteso che il pulviscolo disperso nella soluzione si depositi, una aliquota di essa viene filtrata ed analizzata mediante ICP-MS..

5.5 Prove catalitiche con l'alcol benzilico

5.5.1 Ossidazione dell'alcol benzilico catalizzata da Pd/Al₂O₃ 0,3%



A titolo esemplificativo, viene riportata la procedura di ossidazione dell'alcol benzilico impiegando Pd/Al₂O₃ 0,3% da ciclopentil-metil etere (CPME) come catalizzatore. Analoga procedura è stata seguita per l'ossidazione utilizzando il catalizzatore da THF.

Un provettone da 50 mL, contenete un'ancoretta magnetica, viene sottoposto a tre cicli di vuoto – azoto; successivamente, sotto corrente di azoto, vengono introdotti in quest'ordine 100 mg (0,0028 mmol) di Pd/Al₂O₃ 0,3% preparato in CPME, 4 mL di CPME e 0,152 g (0,0014 mol) di alcol benzilico **I**. Il sistema è posto sotto agitazione e tappato con tappo forato in vetro chiuso con parafilm.

Il provettone viene quindi introdotto in un'autoclave rimuovendo il parafilm che ne chiudeva il tappo ed il sistema viene pressurizzato con ossigeno molecolare alla pressione di 5 atm.

L'autoclave viene dunque collegata ad un bagno termostato impostato ad 80°C e mantenuta sotto agitazione mediante agitatore magnetico per 24 ore.

Al termine del tempo il sistema viene depressurizzato, il catalizzatore viene filtrato su gooch e recuperato per eseguire le prove di riciclo. Il filtrato viene analizzato mediante gascromatografia per determinare i prodotti e la resa percentuale di ciascuno d'essi.

5.5.2 Riciclo del catalizzatore Pd/Al₂O₃ 0,3% impiegato nell'ossidazione dell'alcol benzilico

A titolo esemplificativo viene riportata la procedura di riciclo del catalizzatore per l'ossidazione dell'alcol benzilico catalizzata da Pd/Al₂O₃ 0,3% da ciclopentil-metil etere (CPME). Analoga procedura è stata seguita per l'ossidazione utilizzando il catalizzatore da THF.

Il catalizzatore proveniente dalla prova precedente viene lavato su filtro gooch con diverse aliquote di CPME e poi seccato sotto vuoto. Pd/Al₂O₃ 0,3% così recuperato viene utilizzato in una nuova reazione di ossidazione dell'alcol benzilico.

In un provettone da 50 mL, dotato di ancoretta magnetica, sottoposto a tre cicli di vuoto-azoto, vengono introdotti nell'ordine il catalizzatore recuperato, 4 mL di CPME, la quantità stechiometrica (mantenendo il rapporto substrato : catalizzatore desiderato) di alcol benzilico.

Il sistema è posto sotto agitazione e tappato con tappo in vetro forato chiuso con parafilm.

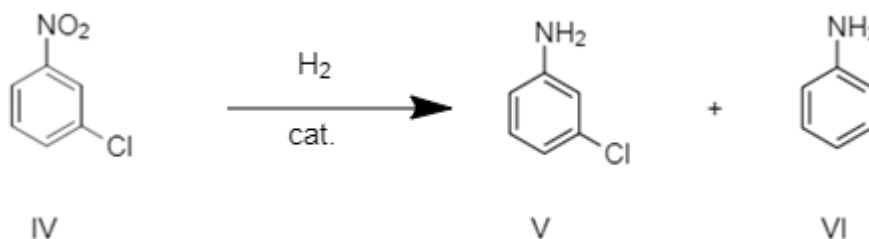
Il provettone viene quindi introdotto in un'autoclave rimuovendo il parafilm che ne chiudeva il tappo ed il sistema viene pressurizzato con ossigeno molecolare alla pressione di 5 atm.

L'autoclave viene dunque collegata ad un bagno termostato impostato ad 80°C e mantenuta sotto agitazione mediante un agitatore magnetico per 24 ore.

Al termine del tempo il sistema viene depressurizzato, il catalizzatore viene filtrato su gooch e recuperato per eseguire un'ulteriore prova di riciclo mentre, mentre la soluzione filtrata viene analizzata mediante gascromatografia per determinare i prodotti e la loro resa percentuale.

5.6 Prove catalitiche con nitrocomposti: 3-cloro nitrobenzene e nitrobenzene

5.6.1 Riduzione del 3-cloro-nitrobenzene catalizzata da Pd/Al₂O₃%



Un provettone da 50 mL, dotato di ancoretta magnetica, viene sottoposto a tre cicli di vuoto – azoto; successivamente, sottocorrente di azoto, vengono introdotti in quest'ordine 100 mg (0,0028 mmol) di Pd/Al₂O₃ 0,3%, 4 mL di toluene e 0,222 g (0,0014 mol) di 3-cloro nitrobenzene **IV**. Il sistema è posto sotto agitazione e tappato con tappo in vetro forato chiuso con parafilm.

Il provettone viene quindi introdotto in un'autoclave rimuovendo il parafilm che ne chiudeva il tappo ed il sistema viene pressurizzato con idrogeno molecolare alla pressione di 5 atm.

L'autoclave viene dunque collegata ad un bagno termostato impostato ad 80°C e mantenuta sotto agitazione mediante un agitatore magnetico per 24 ore.

Al termine del tempo il sistema viene depressurizzato, il catalizzatore viene filtrato su gooch e recuperato per effettuare ulteriori prove di riciclo. Il filtrato viene analizzato mediante gascromatografia per determinare i prodotti e la loro resa percentuale.

5.6.2 Riciclo del catalizzatore Pd/Al₂O₃ impiegato nella riduzione del 3-cloro nitrobenzene

Il catalizzatore proveniente dalla prova precedente viene lavato con diverse aliquote di toluene e seccato sotto vuoto. Il catalizzatore Pd/Al₂O₃ 0,3% così recuperato viene utilizzato in una nuova reazione di riduzione del 3-cloro nitrobenzene.

In un provettone da 50 mL, contenente un'ancoretta magnetica, sottoposto a tre cicli di vuoto-azoto, vengono introdotti nell'ordine il catalizzatore recuperato, 4 mL di toluene e la quantità stechiometrica (mantenendo il rapporto substrato : catalizzatore desiderato) di nitrobenzene. Il sistema è posto sotto agitazione e tappato con tappo in vetro forato chiuso con parafilm.

Il provettone viene quindi introdotto in un'autoclave rimuovendo il parafilm che ne chiudeva il tappo ed il sistema viene pressurizzato con ossigeno molecolare alla pressione di 5 atm.

L'autoclave viene dunque collegata ad un bagno termostato impostato ad 80°C e mantenuta sotto agitazione mediante un agitatore magnetico per 24 ore.

Al termine del tempo il sistema viene depressurizzato, il catalizzatore viene filtrato su gooch e recuperato per effettuare ulteriori prove di riciclo. Il filtrato viene analizzato mediante gascromatografia per determinare i prodotti e la loro resa percentuale.

5.6.3 Riduzione del 3-cloro-nitrobenzene catalizzata da Ni/Al₂O₃ 0,3%

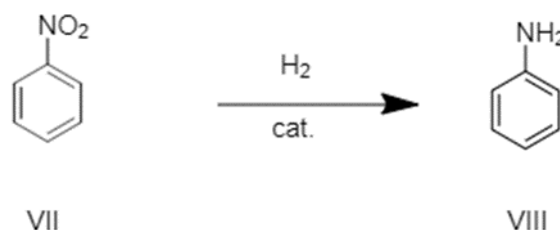
Un provettone da 50 mL, dotato di ancoretta magnetica, viene sottoposto a tre cicli di vuoto – azoto; successivamente, sottocorrente di azoto, vengono introdotti in quest'ordine 100 mg (0,0050 mmol) di Pd/Al₂O₃ 0,3%, 4 mL di toluene e 0,222 g (0,0014 mol) di 3-cloro nitrobenzene **IV**. Il sistema è posto sotto agitazione e tappato con tappo in vetro forato chiuso con parafilm.

Il provettone viene quindi introdotto in un'autoclave rimuovendo il parafilm che ne chiudeva il tappo ed il sistema viene pressurizzato con idrogeno molecolare alla pressione di 5 atm.

L'autoclave viene dunque collegata ad un bagno termostato impostato ad 80°C e mantenuta sotto agitazione mediante un agitatore magnetico per 24 ore.

Al termine del tempo il sistema viene depressurizzato, il catalizzatore viene filtrato su gooch e recuperato per effettuare ulteriori prove di riciclo. Il filtrato viene analizzato mediante gascromatografia per determinare i prodotti e la loro resa percentuale.

5.6.4 Riduzione del nitrobenzene catalizzata da Ni/Al₂O₃ 0,3%



Un provettone da 50 mL, dotato di ancoretta magnetica, viene sottoposto a tre cicli di vuoto – azoto; successivamente, sottocorrente di azoto, vengono introdotti in quest’ordine 100 mg (0,005 mmol) di Ni/Al₂O₃ 0,3%, 4 mL di CPME e 0,172 g (0,0014 mol) di nitrobenzene **VII**. Il sistema è posto sotto agitazione e tappato con tappo in vetro forato chiuso con parafilm. Il provettone viene quindi introdotto in un’autoclave rimuovendo il parafilm che ne chiudeva il tappo ed il sistema viene pressurizzato con idrogeno molecolare alla pressione di 50 atm. L’autoclave viene dunque collegata ad un bagno termostato impostato ad 80°C e mantenuta sotto agitazione mediante un agitatore magnetico per 24 ore. Al termine del tempo il sistema viene depressurizzato, il catalizzatore viene filtrato su gooch e recuperato per effettuare ulteriori prove di riciclo. Il filtrato viene analizzato mediante gascromatografia per determinare i prodotti e la loro resa percentuale.

4.6.5 Riciclo del catalizzatore Ni/Al₂O₃ 0,3% impiegato nella riduzione del nitrobenzene

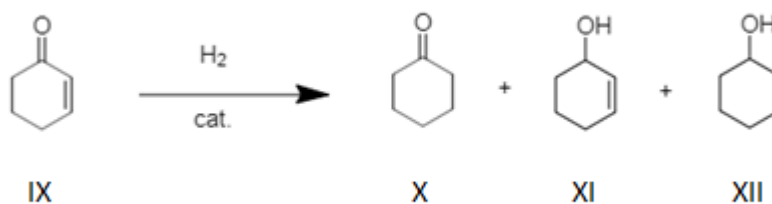
Il catalizzatore proveniente dalla prova precedente viene lavato con diverse aliquote di CPME e seccato sotto vuoto. Il catalizzatore Ni/Al₂O₃ 0,3% così recuperato viene utilizzato in una nuova reazione di riduzione del nitrobenzene. In un provettone da 50 mL, contenente un’ancoretta magnetica, sottoposto a tre cicli di vuoto-azoto, vengono introdotti nell’ordine il catalizzatore recuperata, 4 mL di CPME e la quantità stechiometrica (mantenendo il rapporto substrato : catalizzatore desiderato) di nitrobenzene. Il sistema è posto sotto agitazione e tappato con tappo in vetro forato chiuso con parafilm. Il provettone viene quindi introdotto in un’autoclave rimuovendo il parafilm che ne chiudeva il tappo ed il sistema viene pressurizzato con ossigeno molecolare alla pressione di 5 atm. L’autoclave viene dunque collegata ad un bagno termostato impostato ad 80°C e mantenuta sotto agitazione mediante un agitatore magnetico per 24 ore.

Al termine del tempo il sistema viene depressurizzato, il catalizzatore viene filtrato su gooch e recuperato per effettuare ulteriori prove di riciclo. Il filtrato viene analizzato mediante gascromatografia per determinare i prodotti e la loro resa percentuale.

GC-MS m/z anilina: 93 [M^+]; 76 [$M^+ -NH_2$]; 66 [$M^+ -HCN$].

5.7 Prove catalitiche con il 2-cicloesen-1-one

5.7.1 Riduzione del 2-cicloesen-1-one catalizzata da Pd/Al₂O₃ 0,3%



A titolo esemplificativo, viene riportata la procedura di riduzione del 2-cicloesen-1-one (**IX**) impiegando Pd/Al₂O₃ 0,3% da ciclopentil-metil etere (CPME) come catalizzatore. Analoga procedura è stata seguita per l'ossidazione utilizzando il catalizzatore da THF.

Un provettone da 50 mL, dotato di ancoretta magnetica, viene sottoposto a tre cicli di vuoto – azoto; successivamente, sotto corrente di azoto, vengono introdotti in quest'ordine 100 mg (0,0028 mmol) di Pd/Al₂O₃ 0,3% preparato in CPME, 4 mL di CPME e 0,134 g (0,0014 mol) di cicloesen-2-one (**IX**). Il sistema è posto sotto agitazione e tappato con tappo in vetro forato chiuso con parafilm.

Il provettone viene quindi introdotto in un'autoclave rimuovendo il parafilm che ne chiudeva il tappo ed il sistema viene pressurizzato con idrogeno molecolare alla pressione di 20 atm.

L'autoclave viene dunque collegata ad un bagno termostato impostato ad 50°C e mantenuta sotto agitazione mediante un agitatore magnetico per 24 ore.

Al termine del tempo il sistema viene depressurizzato, il catalizzatore viene filtrato su gooch e recuperato per eseguire le prove di riciclo. Il filtrato viene analizzato mediante gascromatografia per determinare i prodotti e la loro resa percentuale.

5.7.2 Riciclo del catalizzatore Pd/Al₂O₃ 0,3% impiegato nella riduzione del 2-cicloesen-1-one

Il catalizzatore proveniente dalla prova precedente viene lavato con diverse aliquote di CPME e seccato sotto vuoto. Il catalizzatore Pd/Al₂O₃ 0,3% così recuperato viene utilizzato in una nuova reazione di riduzione del 2-cicloesen-1-one. In un provettone da 50 mL, dotato di ancoretta magnetica, sottoposto a tre cicli di vuoto-azoto, vengono introdotti nell'ordine il catalizzatore recuperato, 4 mL di CPME e la quantità stechiometrica (mantenendo il rapporto substrato : catalizzatore desiderato) di 2-cicloesen-1-one. Il sistema è posto sotto agitazione e tappato con tappo in vetro forato chiuso con parafilm.

Il provettone viene quindi introdotto in un'autoclave rimuovendo il parafilm che ne chiudeva il tappo ed il sistema viene pressurizzato con ossigeno molecolare alla pressione di 5 atm.

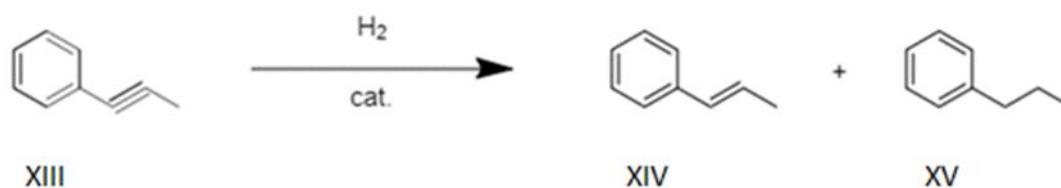
L'autoclave viene dunque collegata ad un bagno termostato impostato ad 80°C e mantenuta sotto agitazione mediante un agitatore magnetico per 24 ore.

Al termine del tempo il sistema viene depressurizzato, il catalizzatore viene filtrato su gooch e recuperato per eseguire le prove di riciclo. Il filtrato viene analizzato mediante gascromatografia per determinare i prodotti e la loro resa percentuale.

GC-MS m/z cicloesanone: 98 [M]⁺; 82 [M-O]⁺; 55 [M-C₂H₃O]⁺; 42 [M-C₄H₈]⁺.

5.8 Riduzioni degli alchinoli: fenil-propino e 3-esin-1-olo

5.8.1 Riduzione del fenil-propino catalizzata da Pd/Al₂O₃ 0,3% da ciclopentil-metil etere



A titolo esemplificativo, viene riportata la procedura di riduzione del fenil-propino impiegando Pd/Al₂O₃ 0,3% da ciclopentil-metil etere (CPME) come catalizzatore.

Un palloncino da 20 mL a due colli, dotato di ancoretta magnetica, viene caricato con 100 mg (0,0028 mmol) di Pd/Al₂O₃, 4 mL di CPME, e posto sotto agitazione. I due colli del pallone sono dunque equipaggiati con due rubinetti: uno connesso alla linea da vuoto, l'altro ad una

vescica caricata con idrogeno molecolare. Il sistema in queste condizioni viene sottoposto a tre cicli di idrogeno – vuoto. Il sistema viene poi lasciato sotto atmosfera di idrogeno.

Il palloncino viene dunque immerso in un bagno ad acqua mantenuta a a 40°C mediante un *Vertex*.

Dopo qualche minuto, necessario per il raggiungimento dell'equilibrio termico tra acqua e soluzione all'interno del palloncino, l'agitazione viene fermata, e sono rapidamente introdotti 0,162 g (0,0014 mol) di fenil-propino **XIII**. Il collo del palloncino viene poi chiuso con un tappo di gomma forabile. Ripristinata l'atmosfera di idrogeno il sistema viene mantenuto sotto agitazione.

Con un cronometro si determinano i vari tempi ai quali fare i prelievi. Per eseguirli l'agitazione viene fermata, il rubinetto chiuso e, mediante una siringa tramite il setto forabile sono prelevate aliquote dell'ordine di 0,2 mL che poi sono introdotte in *vials* contenenti CPME e successivamente analizzate mediante GC. Al termine del prelievo il rubinetto collegato alla vescica di idrogeno viene riaperto, l'agitazione fatta ripartire come anche il tempo al cronometro.

GC-MS m/z 1-fenilpropene: 118 [M]⁺ ; 117 [M-H]⁺ ; 115 [M-H₂]⁺ ; 92 [C₇H₇]⁺ ; 91 [C₇H₆]⁺; 77 [C₆H₅]⁺.

GC-MS m/z 1-fenilpropano: 120 [M]⁺; 91 [M-CH₂CH₃]

4.8.2 Riduzione del fenil-propino catalizzata da Ni/Al₂O₃ 0,3%

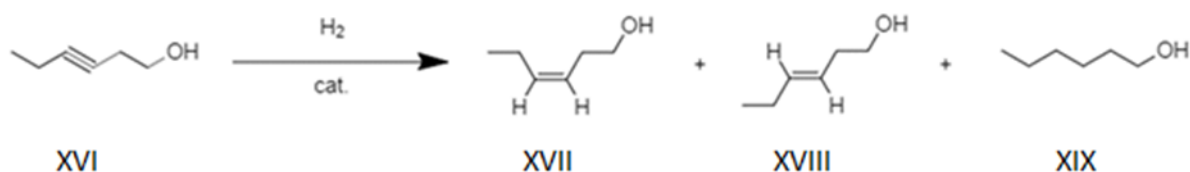
Un palloncino da 20 mL a due colli, dotato di ancoretta magnetica, viene caricato con 100 mg (0,0050 mmol) di Ni/Al₂O₃ e 4 mL di CPME, e posto sotto agitazione. I due colli del pallone sono dunque equipaggiati con due rubinetti: uno connesso alla linea da vuoto, l'altro ad una vescica caricata con idrogeno molecolare. Il sistema in queste condizioni viene sottoposto a tre cicli di idrogeno – vuoto. Il sistema viene poi lasciato sotto atmosfera di idrogeno.

Il palloncino viene dunque immerso in un bagno ad acqua mantenuta a a 40°C mediante un *Vertex*.

Dopo qualche minuto, necessario per il raggiungimento dell'equilibrio termico tra acqua e soluzione all'interno del palloncino, l'agitazione viene fermata, e sono rapidamente introdotti 0,162 g (0,0014 mol) di fenil-propino **VIII**. Il collo del palloncino viene poi chiuso con un tappo di gomma forabile. Ripristinata l'atmosfera di idrogeno il sistema viene mantenuto sotto agitazione.

Con un cronometro si determinano i vari tempi ai quali fare i prelievi. Per eseguirli l'agitazione viene fermata, il rubinetto chiuso e, mediante una siringa tramite il setto forabile sono prelevate aliquote dell'ordine di 0,2 mL che poi sono introdotte in *vials* contenenti CPME e successivamente analizzate mediante GC. Al termine del prelievo il rubinetto collegato alla vescica di idrogeno viene riaperto, l'agitazione fatta ripartire come anche il tempo al cronometro.

5.8.3 Riduzione del 3-esin-1-olo catalizzata da Pd/Al₂O₃ 0,3%



A titolo esemplificativo, viene riportata la procedura di riduzione del 3-esin-1-olo impiegando Pd/Al₂O₃ 0,3% da ciclopentil-metil etere (CPME) come catalizzatore. La stessa procedura viene anche svolta con differente rapporto substrato : catalizzatore variando la quantità di catalizzatore introdotto.

Un palloncino da 20 mL a due colli, dotato di ancoretta magnetica, viene caricato con 100 mg (0,0028 mmol) di Pd/Al₂O₃ e 4 mL di CPME, e posto sotto agitazione. I due colli del pallone sono dunque equipaggiati con due rubinetti: uno connesso alla linea da vuoto, l'altro ad una vescica caricata con idrogeno molecolare. Il sistema in queste condizioni viene sottoposto a tre cicli di idrogeno – vuoto. Il sistema viene dunque lasciato col rubinetto connesso alla vescica aperto.

Il palloncino viene dunque immerso in un bagno ad acqua mantenuta a 40°C mediante un *Vertex*.

Dopo qualche minuto, necessario per il raggiungimento dell'equilibrio termico tra acqua e soluzione all'interno del palloncino, l'agitazione viene fermata, e sono rapidamente introdotti 0,134 g di 3-esin-1-olo **XVI** (0,0014 mol) e, nei casi in cui è stato impiegato l'acetato di ammonio, 0,108 g di quest'ultimo (0,0014 mol). Il collo del palloncino viene poi chiuso con un tappo di gomma forabile. Ripristinata l'atmosfera di idrogeno il sistema viene mantenuto sotto agitazione.

Con un cronometro si determinano i vari tempi ai quali fare i prelievi. Per eseguirli l'agitazione viene fermata, il rubinetto chiuso e, mediante una siringa tramite il setto forabile

sono prelevate aliquote dell'ordine di 0,2 mL che poi sono introdotte in *vials* contenenti CPME e successivamente analizzate mediante GC. Al termine del prelievo il rubinetto collegato alla vescica di idrogeno viene riaperto, l'agitazione fatta ripartire come anche il tempo al cronometro.

cis 3-esin-1-olo: 100 [M]⁺; 82 [M-H₂O]⁺; 68 [M-CH₂]⁺; 55 [M-CH]⁺; 41 [M-CH₂]⁺;

esanolo: 102 [M]⁺; 84 [M-H₂O]⁺; 69 [M-CH₃]⁺; 56 [M-CH]⁺; 43 [M-CH]⁺

5.8.4 Riduzione del 3-esin-1-olo con Ni/Al₂O₃ 0,3% (procedura a bassa pressione)

Un palloncino da 20 mL a due colli viene caricato con 100 mg di Ni/Al₂O₃ (0,0050 mmol), 4 mL di CPME, una ancoretta e viene posto sotto agitazione. I due colli del pallone sono dunque equipaggiati con due rubinetti: uno connesso alla linea da vuoto, l'altro ad una vescica caricata con idrogeno molecolare. Il sistema in queste condizioni viene sottoposto a tre cicli di idrogeno – vuoto. Il sistema viene dunque lasciato col rubinetto connesso alla vescica aperto.

Il palloncino viene dunque immerso in un bagno ad acqua a 40°C; per avere un miglior controllo sulla temperatura dell'acqua viene impiegata un dispositivo *Vertex* a termocoppia per regolare il riscaldamento della piastra elettrica.

Dopo qualche minuto, necessario per il raggiungimento dell'equilibrio termico tra acqua e soluzione all'interno del palloncino, l'agitazione viene fermata, il rubinetto diretto alla linea da vuoto è disinserito, sono rapidamente introdotti 0,134 g di 3-esin-1-olo **XVI** (0,0014 mol), 0,108 g di acetato di ammonio (0,0014 mol), quando richiesto, ed infine è innestato un giunto forabile per chiudere il collo palloncino. Il rubinetto viene momentaneamente chiuso.

La vescica viene nuovamente ricaricata con dell'idrogeno e riinserita, il rubinetto viene riaperto e l'agitazione fatta partire.

Con un cronometro si determinano i vari tempi ai quali fare i prelievi. Per eseguirli l'agitazione viene fermata, il rubinetto chiuso e, mediante una siringa tramite il setto forabile sono prelevate aliquote dell'ordine di 0,2 mL che poi sono introdotte in *vials* contenenti CPME e successivamente analizzate. Al termine del prelievo il rubinetto collegato alla vescica di idrogeno viene riaperto, l'agitazione fatta ripartire come anche il tempo al cronometro.

5.8.5 Riduzione del 3-esin-1-olo catalizzata da Ni/Al₂O₃ 0,3% (procedura ad alta pressione)

A titolo esemplificativo, viene riportata la procedura di riduzione del 3-esin-1-olo impiegando Ni/Al₂O₃ 0,3% da ciclopentil-metil etere (CPME) come catalizzatore.

Un provettone da 50 mL, dotato di ancoretta magnetica, viene sottoposto a tre cicli di vuoto – azoto; successivamente, sotto corrente di azoto, vengono introdotti in quest'ordine 100 mg (0,0050 mmol) di Ni/Al₂O₃ 0,3% preparato in CPME, 4 mL di CPME e 0,134 g di 3-esin-1-olo **XVI** (0,0014 mol) e, nei casi in cui è stato impiegato l'acetato di ammonio, 0,108 g di quest'ultimo (0,0014 mol). Il sistema è posto sotto agitazione e tappato con tappo in vetro forato chiuso con parafilm.

Il provettone viene quindi introdotto in un'autoclave rimuovendo il parafilm che ne chiudeva il tappo ed il sistema viene pressurizzato con idrogeno molecolare alla pressione di 20 atm.

L'autoclave viene dunque collegata ad un bagno termostato impostato ad 50°C e mantenuta sotto agitazione mediante un agitatore magnetico per 24 ore.

Al termine del tempo il sistema viene depressurizzato, il catalizzatore viene filtrato su gooch e recuperato per eseguire le prove di riciclo. Il filtrato viene analizzato mediante gascromatografia per determinare i prodotti e la loro resa percentuale.

CAPITOLO 6

Bibliografia

- [1] Mangini A. “Quaderni di Chimica Industriale” vol. 11 *Distillazione del carbone*, Seconda Edizione, Pàtron Editore, Bologna, 1958.
- [2] Mangini A. “Quaderni di Chimica Industriale” vol. 12 *Catrame di carbon fossile e prodotti primi*, Pàtron Editore, Bologna, 1947.
- [3] Giavarini C. “Guida allo studio dei processi di raffinazione e petrolchimici” Edizioni Efesto, Roma, 2018.
- [4] “Chimica e potere, a Marghera il processo del secolo” *La Repubblica*, 2 novembre 2001.
- [5] “Processo per il petrolchimico, tutti assolti i 24 imputati” *La Repubblica*, 2 novembre 2001.
- [6] “Un intero quartiere di Seveso gravemente inquinato dai gas tossici” *Corriere della sera*, 17 luglio 1976.
- [7] Direttiva europea 82/501/CEE, recepita in Italia con il DPR 17 maggio 1988, n. 175 nella sua prima versione.
- [8] Bond G.C. “Heterogeneous catalysis”, Oxford University Press, Oxford, 1987.
- [9] Stocchi E. “Chimica industriale” vol.1 *Inorganica*, Edisco Editore, Torino, 2012.
- [10] Arpe J. “Industrial Organic Chemistry”, quinta edizione, Wiley VCH, Weinheim, 2010.
- [11] Moore W.J. “Chimica Fisica” Seconda Edizione italiana, Piccin Editore, Padova, 1979.
- [12] Berti L, Calatozzolo M., di Bartolo R. “Chimica/Industria” vol. *Processi petroliferi e petrolchimici*, Casa editrice G. D’Anna, Messina, 1980.
- [13] Andrisano A., “Chimica organica industriale”, Pàtron Editore, Bologna, 1974.
- [14] Paganelli S., appunti del corso *Metodologie catalitiche innovative*, Anno Accademico 2017/2018.
- [15] Berti L, Calatozzolo M., di Bartolo R. “Chimica/Industria” vol. *Processi di carbonilazione, ossidazione, idrogenazione e idratazione*, Casa editrice G. D’Anna, Messina, 1980.
- [16] Parshall G.W., Ittel S.D. “Homogeneous catalysis” seconda edizione, Wiley, Weinheim, 1992.
- [17] Rothenberg G., “Catalysis: concepts and green applications”, Wiley VCH, Weinheim, 2008.

- [18] Cotton F. A., Wilkinson G. “Chimica inorganica” terza edizione italiana, Casa Editrice Ambrosiana, Milano, 1980.
- [19] Peloso A., “Analisi chimica qualitativa inorganica” vol. 1 *Le reazioni inorganiche in soluzione acquosa*, Edizioni Libreria Cortina, Padova, 1991.
- [20] Piccolo O., Verrazzani A., US US7087548.
- [21] Bardella N., tesi di laurea triennale, Università Ca’ Foscari di Venezia, A.A. 2015-2016.
- [22] Tassini R., tesi di dottorato Università Ca’ Foscari di Venezia, Anno Accademico 2013-2014 e Rathod V., tesi di dottorato Università Ca’ Foscari di Venezia, Anno Accademico 2014-2015.
- [23] Prat D., Wells A., Hayler J., Sneddon H., McElroy C.R., Abou-Shehadad S., Dunn P.J., *Green Chem.*, 18 (2016) 288–296.
- [24] Catalogo Sigma Aldrich.
- [25] Dati provenienti da “Statista Research Department” (<https://www.statista.com/statistics/388081/global-nickel-consumption-projection/>).
- [26] Dati provenienti da “Marketinsider” (<https://markets.businessinsider.com/commodities/nickel-price>).
- [28] Xu C., Zhang C., Li H., Zhao X., Song L., Li X., *Catal. Surv. Asia*, 20 (2016) 13-22.
- [29] Vogt P.F., Gerulis J.J. “Ullmann’s encyclopedia of industrial chemistry”, Wiley VCH, Weinheim, 2005.
- [30] Roughley S.D, Jordan A.M., *J. Med. Chem.*, 54 (2011) 3451-3479.
- [31] H.U. Blaser, U. Siegrist, H. Steiner, M. Studer, “Fine chemicals through heterogeneous catalysis” Wiley VCH, Weinheim, 2001.
- [32] Zhao F., Zhang R., Chatterjee M., Ikushima Y., Araib M., *Adv. Synth. Catal.*, 346 (2004) 661-668.
- [33] Li C.H., Yu X.Z., Yao K.F., Jib S.F., Liang J., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 226 (2005) 101-105.
- [34] Gao Y., Wang F., Liao S., Yu D., *Reac. Kin. Catal. Lett.* 64 (1998) 351-357.
- [35] Jiang H., *J. Mol. Catal. A: Chem.* 142 (1999) 147-152.
- [36] Dell’Anna M.M., Gagliardi M., Mastroilli P., Suranna G.P., Nobile C.F., *J. Molec. Catal. A: Chem.* 15 (2000) 515-520.
- [37] Paganelli S., Tassini R., La Sorella G., Piccolo O., Baldi F., Rathod V.D., *New Biotech.* 32 (2015) 313-317.
- [38] Abdullaev M.G, Nasibulin A.A., Klyuev M.V, *Russ. J. Org.* 33 (1997) 1676 – 1677.

- [39] Zhang G., Yu H., Guiping Q.; Huang H., *Chemical Communications* 50 (2014). 4331 – 4334.
- [40] Szmant H.H., “Organic Building Blocks of the Chemical Industry”, Wiley VCH, Weinheim, 1990.
- [41] Fukui M.F., Omori Y., Kitagawa S.Y.; Tanaka A., Hashimoto K, Kominami H. *J. Catal.*, (2019) 36 – 42.
- [42] Choudary B.M., Sharma G.V.M., Bharathi P. *Angew, Chem.* 101 (1989) 506 – 507.
- [43] Li J., Hua R., Liu T. , *J. Org. Chem.* 75 (2010) 2966 – 2970.
- [44] Gallois P., Brunet J.J., Caubere P. *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 1946 – 1950.
- [45] Takei S., Imaki, T. Tada, Y., *Chem. Ber.*, 68 (1935) 953.
- [46] Stroll M., Rouvé A., *Helv. Chim. Acta*, 21 (1938) 1542 – 1547.
- [47] Lindlar H., *Hel. Chim. Acta* 34 (1952) 446 – 450.
- [48] Lindlar H., Dubuis R., *Org. Synth.*, 46 (1966) 89 – 92.
- [49] Protasova L.N., *Catal. Sci. Technol.*, 1 (2011) 768 – 777.
- [20] Steinhaus M., Sinuco D., Polster J., Osorio C., Schieberle P., *J. Agric. Food Chem.*, 57 (2009) 2882 – 2888.
- [51] Rajaram J., Narula A.P.S., Chawla H.P.S., Sukh D., *Tetrahedron* 39 (1983) 2315 – 2322.
- [52] Hilton M.J., Xu L.P, Norrby P.O., Wu Y.D., Wiest O., Sigman M.S., *J. Org. Chem.*, 79 (2014) 11841 – 11850.
- [53] Katayama T., Nitta T., *J.Chem. Eng. Data* 21 (1976) 194 – 196.
- [54] W.L.E. Armarego, Perrin D.D., “Purification of laboratory chemicals”, ottava edizione, 2017.

Ringraziamenti

Giungendo al termine di questa seconda esperienza di tesi presso l'Università di Ca' Foscari di Venezia ringrazio le meravigliose persone che mi sono state vicine nell'ultimo periodo.

Gratitudine, stima ed ammirazione vanno al mio Maestro, il Prof. Stefano Paganelli, che oltre ad avermi insegnato molto di quello che ora so ed avermi permesso di crescere come "chimico" all'interno del suo laboratorio, è sempre stato disponibile al dialogo e pronto a venirmi incontro nelle difficoltà con cordialità e simpatia. Ringrazio Barbara Vicentini, per le conversazioni, le risate, la gentilezza, la bontà e la grande amicizia. Un meritato e sentito riconoscimento al Dott. Oreste Piccolo per i suoi consigli da esperto nell'ambito della Chimica nell'industria e la gentile revisione della tesi.

La mia gratitudine va poi a quanti mi hanno aiutato nella realizzazione di questa tesi sperimentale: la Dott.ssa Angela Maria Stortini che oltre ad aver permesso la realizzazione delle immagini SEM dei catalizzatori mi è stata con affetto più volte vicina in varie circostanze. Sono grato anche alla Dott.ssa Elena Ghedini per le analisi condotte con il fisisorbimento di N₂, ed alla Signora Flavia Visin, che ha permessa l'analisi ICP-MS del catalizzatore a base di nichel.

Ringrazio poi Vanessa, Silvia e Noemi, per il loro supporto emotivo che hanno rallegrato qualche giorno grigio e con me hanno condiviso le piccole e le grandi gioie.

Crescere non è semplice e la vita universitaria sicuramente con i suoi alti e bassi che si alternano freneticamente rafforza lo spirito. Sono molto fortunato ad avere una famiglia nella quale trovo sempre conforto quando mi sento giù: c'è sempre qualcuno che si preoccupa e mi viene in aiuto. Per questo ci tengo a ringraziare di cuore mia madre, Michela, mio padre, Marco, e mio fratello, Jacopo: vi voglio bene.

Infine, ma non ultima per importanza, ci tengo ad esprimere la mia gratitudine agli amici, oggi qui o in giro per il mondo, che rendono ancor più bella la mia esistenza.

Nicolò Pajer