Università
Ca'Foscari
Venezia

Corso di Laurea
magistrale

In Chimica e
Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea

Sintesi ed applicazioni di catalizzatori eterogenei mono e bimetallici a basso contenuto di metalli

Relatore
Prof. Stefano Paganelli

Correlatore
Dr. Oreste Piccolo

Laureando
Alessio Angi
Matricola 842425

Anno Accademico
2019 / 2020

Indice

Capitolo 1: Introduzione……..4

1.1 Chimica Industriale……..4

1.2 I Catalizzatori……5

1.2.1 Classifica dei catalizzatori e parametri operativi……6

1.3 Principi generali della catalisi eterogenea……8

1.4 Preparazione di catalizzatori eterogenei……12

1.5 Caratterizzazione dei catalizzatori eterogenei……14

1.6 Idrogenazione nella chimica industriale……17

1.7 Idrogenazione parziale di alchini……20

1.7.1 Idrogenazione parziale con catalizzatori a basso contenuto di metallo……23

1.7.2 Idrogenazione parziale con catalizzatori bimetallici……24

2. Scopo della tesi ……27

3. Risultati e discussione ……28

3.1 Preparazione catalizzatori…… 28

3.1.1 Preparazione Pd/Al2O……28

3.1.2 Preparazione Pd-Cu/Al2O3 ……29

3.2 Caratterizzazione catalizzatore……30

3.2.1 Determinazione del contenuto di palladio in Pd/Al_2O_3 ottenuto con preparativa *one pot* e in Pd/Al_2O_3 ottenuto con preparativa *two pots*……30

3.2.2 Determinazione del contenuto di palladio e di rame in $Pd\text{-}Cu/Al_2O_3$ ottenuto con preparativa *one pot*……32

3.2.3 Determinazione del contenuto di palladio e di rame in $Pd\text{-}Cu/Al_2O_3$ ottenuto con preparativa *one pot* post CoViD……34

3.3 Analisi dei campioni con microscopia elettronica a scansione……37

3.3.1 Pd *two* pots ……37

3.3.2 Pd-Cu 1 % di metalli……39

3.3.3 Pd *one* pot ……41

3.3.4 Pd *two pots* post CoViD……43

3.3.5 Pd-Cu 0.3 % di metalli……45

3.4 Prove di reattività……47

4 Conclusioni……..64

5 Parte sperimentale……65

5.1 Reagenti e solventi impiegati……65

5.2 Metodi analitici impiegati……66

5.3 Preparazione catalizzatori……..68

5.4 Riduzione del 3-esin-1-olo: procedura generale ……70

6 Bibliografia……72

1. Introduzione

1.1 Chimica Industriale

Lo scopo della chimica industriale è quello di portare le reazioni chimiche studiate in laboratorio su una scala più grande, in modo da ottenere prodotti che possano migliorare la vita quotidiana delle persone. La nascita della moderna industria chimica si deve alla rivoluzione industriale di inizio 1800, dovuta alle richieste di soda caustica per i saponi, sbiancanti per cotone e carbonato di sodio per il vetro [1].

L'uso del carbon fossile come materia prima per la produzione di derivati diede inizio alle prime fasi della chimica organica industriale: la carbochimica. Il carbone veniva usato per produrre syngas (gassificazione) ed idrocarburi (distillazione a secco). Con il sempre più crescente utilizzo del petrolio, il carbone venne man mano soppiantato da quest'ultimo, dando vita all'industria petrolifera ed alla petrolchimica. Il petrolio, più facile da estrarre e da trattare rispetto al carbone, è ancora oggi al centro di moltissime lavorazioni: da quelle di base (distillazione delle frazioni petrolifere) ad opera dell'industria petrolifera a quelle più incentrate alla valorizzazione di queste frazioni (isomerizzazione, cracking, reforming, ecc.) e al loro uso per produzioni di grande importanza (polimerizzazione, solventi, detergenti, ecc.) ad opera della petrolchimica.

Ad oggi la chimica industriale ha un'importanza fondamentale per la vita di tutti i giorni: dalle fibre tessili ai carburanti, dai pesticidi ai fertilizzanti, passando per i farmaci ed i coloranti, tutto può essere collegato ad una delle industrie più diffuse al mondo.

Nel corso degli anni la chimica tutta ha riscontrato molta impopolarità, dovuta principalmente all'inquinamento causato ed agli incidenti occorsi negli anni. I danni dovuti agli sversamenti incontrollati nell'ambiente di sostanze quali mercurio, vinil-cloruro monomero e cromo hanno avuto pesanti conseguenze su molte industrie, tali da farne arrivare alcune alla chiusura. Inoltre, incidenti avvenuti a Bhopal [2] e Seveso [3] sono ancora oggi ricordati per i gravi danni causati alla popolazione e al territorio. Per questi ed altri problemi sono state adottate sempre più misure di sicurezza per gli impianti e di prevenzione all'inquinamento: inoltre verso la fine degli anni Ottanta si è cominciato a parlare di *Green Chemistry* [4]. Questa nuovo modo di vedere la chimica propone 12 principi per migliorare l'impatto sull'ambiente e sulla salute, tra cui minimizzare gli scarti, utilizzare materie prime da fonti rinnovabili, usare sostanze meno tossiche, lavorare in condizioni più blande e cercare di ricorrere sempre più all'uso di catalizzatori, che devono essere sempre più

attivi e selettivi [5]. La *Green Chemistry* ha riscontrato sempre maggior consenso, e negli ultimi decenni si sono viste moltiplicate le pubblicazioni riguardanti nuovi catalizzatori sempre più innovativi, l'uso di solventi alternativi (quali acqua, liquidi ionici, DES, solventi supercritici e perfluorurati, solventi derivati da biomasse), l'impiego di catalisi enzimatica, ecc.

1.2 I catalizzatori

I catalizzatori sono specie chimiche che promuovono le reazioni, rendendole più veloci e permettendo di avvenire in condizioni più blande. I catalizzatori abbassano l'energia di attivazione di una reazione, ma non modificano l'equilibrio della reazione: per questo viene detto che un catalizzatore modifica la cinetica, ma non il suo equilibrio termodinamico. Oltre ad accelerare le reazioni, un altro pregio dei catalizzatori è che possono influenzarne la selettività. Ciò significa che si possono ottenere prodotti differenti partendo dagli stessi reagenti, semplicemente cambiando catalizzatore [6]. Una delle caratteristiche più importanti dei catalizzatori è il fatto che agiscono ciclicamente: durante la reazione essi non si consumano, ma interagiscono con i reagenti generando una specie intermedia che, una volta avvenuta la trasformazione prevista dalla reazione, genererà il prodotto finale restituendo la specie catalitica nella sua forma iniziale pronta per eseguire un nuovo ciclo.

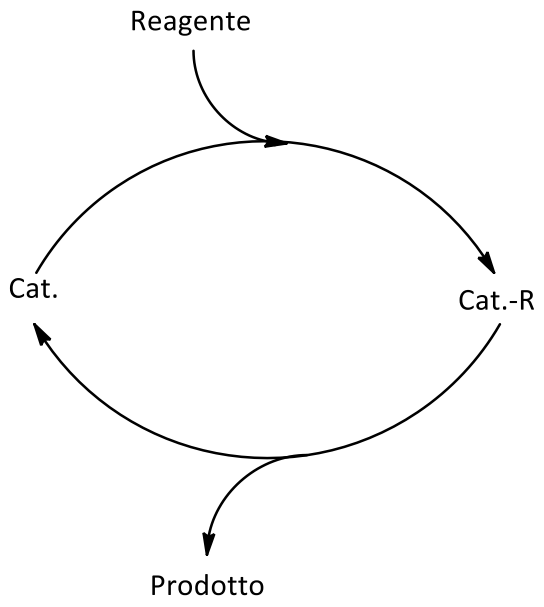


Figura 1 Ciclo catalitico

Questo fatto è di estrema importanza, in quanto permette di utilizzare il catalizzatore in quantità molto inferiori rispetto ai reagenti, risparmiando così sui costi. Molto spesso infatti i catalizzatori

sono costituiti da metalli di transizione, alcuni molto costosi, ma anche da leganti organici chirali o supporti particolarmente complessi che alzano il costo del materiale. Una perdita o degradazione del catalizzatore porta ad una perdita economica difficilmente accettata in industria. La catalisi è diventata di fondamentale importanza nel mondo moderno: ad oggi più del 90 % dei processi nell'industria chimica sfrutta i catalizzatori, e molti processi sarebbero inattuabili senza di essi [7].

1.2.1 Classificazione dei catalizzatori e parametri operativi

Esistono vari modi per classificare un catalizzatore (struttura, composizione, area di applicazione ecc.), ma in genere si preferisce suddividerli in base allo stato di aggregazione che hanno all'interno dell'ambiente di reazione. Si parla quindi di catalizzatori omogenei se sono in omogeneità di fase, oppure eterogenei se non vi è questa omogeneità. I catalizzatori omogenei sono generalmente composti chimici come acidi minerali od organici, o complessi di coordinazione, come ioni di metalli di transizione coordinati da composti organici. I catalizzatori eterogenei sono in genere composti solidi, come reti metalliche o dispersioni di metalli su supporti inerti.

Esempi di processi industriali omogenei sono:

1. Idroformilazione, conosciuta anche come processo oxo od oxosintesi. L'idroformilazione prevede la reazione tra olefine e gas di sintesi per ottenere aldeidi. Un esempio è la produzione di butanale per idroformilazione del propene, utile poi per ottenere butanolo (solvente) e 2-etilesan-1-olo, usato come plasticizzante per il PVC. Come catalizzatore si usa del rodio complessato con fosfine, ad esempio $HRhCO(PPh_3)_3$, a 120 °C e 30 atmosfere di pressione [8];
2. Oligomerizzazione dell'etilene, reazione facente parte del processo SHOP, con cui si producono olefine terminali con catene C_{10} – C_{20}. Questi prodotti vengono poi trasformati per ottenere alcoli grassi (produzione di detergenti) o oli lubrificanti. La reazione sfrutta come catalizzatore un complesso di nichel con legante acido fosfinocarbossilico a 80 – 120 °C e 100 atmosfere di pressione di etilene [8].

Esempi di processi industriali eterogenei sono:

1. Sintesi dell'acido solforico, una *commodity* utilizzata per la produzione di fertilizzanti, come elettrolita nelle batterie o molto semplicemente come acido. Il processo sfrutta il solfuro di idrogeno derivante dalla desolforazione del petrolio, che attraverso vari stadi viene

convertito poi nel prodotto finale. Come catalizzatore si usa pentossido di vanadio V_2O_5 a 450 °C e 1 – 2 atmosfere di pressione [8];

2. Sintesi dell'ammoniaca di Haber – Bosch- Mittasch. L'ammoniaca è un prodotto di partenza utile per produrre fertilizzanti, acido nitrico, fibre sintetiche, ecc. ma si può usare anche come sbiancante per carta, per produrre bicarbonato, come disinfettante ed altro. Si parte da una miscela azoto-idrogeno e si usano catalizzatori a base di ferro, come ad esempio ossidi che poi vengono parzialmente ridotti con i gas di reazione. Si lavora tra i 400 – 500 °C con pressioni che variano da 140 e 220 atmosfere [9].

Catalizzatori eterogenei ed omogenei hanno vantaggi e svantaggi nei loro utilizzi: i catalizzatori omogenei sono in genere più attivi, selettivi, riproducibili e sfruttano la totalità degli atomi di fase attiva in fase di catalisi, ma sono più difficili da recuperare, mediamente costano di più e resistono di meno agli stress termici. I catalizzatori eterogenei invece sono più stabili alla temperatura, più facili da maneggiare, da riciclare e da rigenerare, ma sono meno riproducibili e meno attivi.

Per valutare le performance di un catalizzatore si studiano le seguenti 3 proprietà:

- Attività
- Selettività
- Stabilità

L'<u>attività</u> misura quanto velocemente procedono le reazioni in presenza del catalizzatore. Questo parametro può essere definito in termini cinetici con la velocità di reazione r:

$$r = \frac{quantità\ di\ reagente\ convertito}{quantità\ di\ catalizzatore\ (massa\ o\ volume) * tempo\ di\ reazione}$$

Da un punto di vista pratico si preferisce misurare l'attività di un catalizzatore in termini di *Turnover Number (TON)*, ovvero il numero di cicli che il catalizzatore riesce a portare a termine prima di disattivarsi completamente. Industrialmente un parametro molto importante, in quanto permette di capire quanto si può sfruttare un catalizzatore prima che debba essere riattivato o, in casi estremi, sostituito.

Altro parametro importante legato all'attività è il *Turnover Frequency (TOF)*, che rappresenta il numero di cicli catalitici effettuati dal centro attivo (ossia l'atomo o la molecola che compie il lavoro) nell'unità di tempo. TOF e TON sono legati tra loro dall'equazione:

$$TON = TOF * tempo\ di\ vita\ del\ catalizzatore$$

La selettività rappresenta la frazione di reagenti che vengono convertiti in prodotti desiderati. Viene espressa come percentuale di prodotti desiderati rispetto ai prodotti totali ottenuti dalla reazione.

$$Selettività = \frac{quantità\ prodotto\ desiderato}{quantità\ prodotti\ totali} * 100$$

La selettività è un parametro importante in chimica industriale, visto che rappresenta quanto si riesce a sfruttare una determinata reazione in modo da ottenere il prodotto che dovrà poi essere commercializzato. Cambiando catalizzatore è infatti possibile ottenere prodotti diversi dagli stessi materiali di partenza: un esempio sono i possibili utilizzi del gas di sintesi, una miscela di monossido di carbonio ed idrogeno [10].

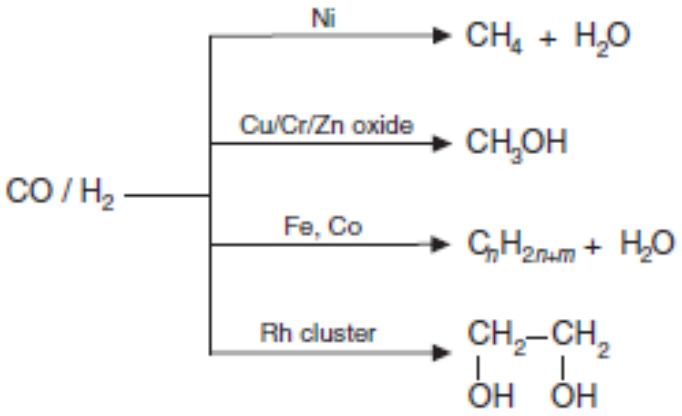


Figura 2 Reazioni del gas di sintesi

La stabilità rappresenta invece la resistenza termica, chimica e meccanica di un catalizzatore alle alterazioni, e determina il suo tempo di vita all'interno del reattore. La stabilità è influenzata da fattori quali la decomposizione, l'avvelenamento, la sinterizzazione, ecc. La disattivazione comporta una perdita di attività e/o selettività del catalizzatore nel corso del tempo, e misurando questi due parametri è possibile capire quanto sia ancora utilizzabile. È possibile riattivare un catalizzatore per aumentarne il tempo di vita, fattore importante per l'economia dei processi industriali [9].

1.3 Principi generali della catalisi eterogenea

Si consideri una generica reazione in fase gas coadiuvata da un catalizzatore poroso. Durante la reazione catalitica all'interno dei pori, reagenti e prodotti devono sottostare ad una serie di step:

1. Diffusione dei reagenti attraverso uno strato che circonda la particella catalitica verso l'interno (film);

2. Diffusione dei reagenti attraverso i pori del catalizzatore e verso i siti attivi;
3. Adsorbimento dei reagenti sui siti attivi;
4. Reazioni sulla superficie del sito attivo, che coinvolgono la formazione di intermedi adsorbiti;
5. Desorbimento dei prodotti dai siti attivi;
6. Diffusione dei prodotti attraverso i pori del catalizzatore;
7. Diffusione dei prodotti attraverso lo strato che circonda la particella catalitica verso l'esterno.

La velocità di reazione è data dallo step più lento di quelli sopra indicati, il *rate determining step*. Ognuno di questi passaggi può essere quello che influenza la velocità di reazione: si parla di (1) controllo di diffusione nel film se l'effettiva reazione (step 4) è veloce comparata agli step 1 – 7, (2) controllo di diffusione nei pori se la reazione è veloce comparata agli step 2 – 6, (3) controllo cinetico se la reazione è più lenta rispetto alle diffusioni. Per fare in modo che il *rate determining step* sia solo quello della reazione, si aumenta la velocità di mescolamento per sopprimere la resistenza alla diffusione nel film, e si cerca di ottenere particelle di catalizzatore più piccole possibile per limitare la diffusione nei pori.

Nella catalisi eterogenea l'adsorbimento dei reagenti ed il desorbimento dei prodotti è di fondamentale importanza, per cui la reazione chimica è dipendente dagli step 3 e 5. È importante distinguere tra due tipologie di adsorbimento: quello fisico (fisisorbimento) e quello chimico (chemisorbimento). Il fisisorbimento è il risultato di legami deboli, quali forze di Van der Waals, ed il calore di adsorbimento è comparabile con quello di evaporazione dell'adsorbato. È un processo rapido e che raggiunge l'equilibrio velocemente anche a basse temperature, e si possono avere più strati di adsorbato sulla superficie del catalizzatore (*multilayer,* o multistrato). Il chemisorbimento invece è il risultato di legami chimici covalenti, con calori di adsorbimento comparabili a quelli di una reazione chimica, ed avviene con la formazione di un solo strato (*monolayer* o monostrato). A differenza del fisisorbimento, è un processo lento che richiede alte energie di attivazione, ed ha una velocità crescente al crescere della temperatura. Entrambi i gli adsorbimenti sono favoriti da alte pressioni di lavoro con equilibrio sfavorito ad alte temperature.

Un modo per descrivere matematicamente l'adsorbimento di un gas è l'equazione di Freundlich:

$$[A] = Kp_A^n$$

Dove [A] è la concentrazione del gas adsorbito, K è la costante di adsorbimento empirica, p_A è la pressione parziale del gas adsorbito ad equilibrio raggiunto ed n è un numero compreso tra 0 e 1. Secondo questa equazione la concentrazione del gas adsorbito dipende in maniera lineare dalla sua pressione parziale. Sperimentalmente si è visto che la quantità di gas adsorbito da un solido aumenta con la pressione totale P. Langmuir propose un metodo più dettagliato per descrivere questi fenomeni, assumendo che:

1. L'adsorbimento si considera sempre monostrato;
2. Ogni sito attivo in cui si adsorbe il gas è equivalente a tutti gli altri in termini di reattività;
3. Il coefficiente di attività delle specie è considerato unitario, per cui concentrazione ed attività coincidono;
4. Le molecole di gas adsorbito non interagiscono tra loro, ma solo con la fase attiva;
5. L'adsorbimento è considerato un processo reversibile.

Espresse così la concentrazione del gas come funzione della pressione parziale p_A e di due costanti empiriche a e b:

$$[A] = \frac{abp_A}{(1 + bp_A)}$$

Il problema di quest'equazione sta negli assunti fatti da Langmuir: nei casi reali spesso questi assunti non sono validi, per cui l'espressione non è valida nella pratica reale. Una descrizione più realistica dal fenomeno dell'adsorbimento è stata data da Brunauer, Emmet e Teller. Secondo questi tre ricercatori, si ha un adsorbimento strato dopo strato e non monostrato, con la superficie di adsorbimento che viene considerata energeticamente omogenea. In ognuno di questi strati le particelle non interagiscono lateralmente tra di loro, ma interagiscono con gli strati (detti anche livelli) vicini. Queste interazioni hanno energie uguali dal livello successivo al primo, con valori simili al calore di liquefazione dell'adsorbato. L'equazione ottenuta, denominata BET dal cognome degli scopritori, risulta essere:

$$\frac{1}{V(\frac{p}{p_0} - 1)} = \frac{1}{VmC} + \frac{C - 1}{VmC} * \frac{p}{p_0}$$

Dove Vm è la quantità adsorbita sul monostrato subito sopra la superficie del solido, V è il volume totale adsorbito, p è la pressione parziale dell'adsorbato all'equilibrio, p_0 è la pressione di vapore all'equilibrio e C è la costante BET [11].

Per descrivere il meccanismo delle reazioni in fase gas catalizzate da un catalizzatore eterogeneo sono i meccanismi Langmuir – Inshelwood ed Eley – Rideal. Si consideri una generica reazione:

$$A_{(g)} + B_{(g)} \rightarrow C_{(g)}$$

Il meccanismo Langmuir – Inshelwood assume che entrambi i reagenti siano adsorbiti senza dissociazione su due differenti siti attivi della superficie catalitica. Segue poi la reazione tra le due specie vicine per dare il prodotto adsorbito, che infine viene desorbito.

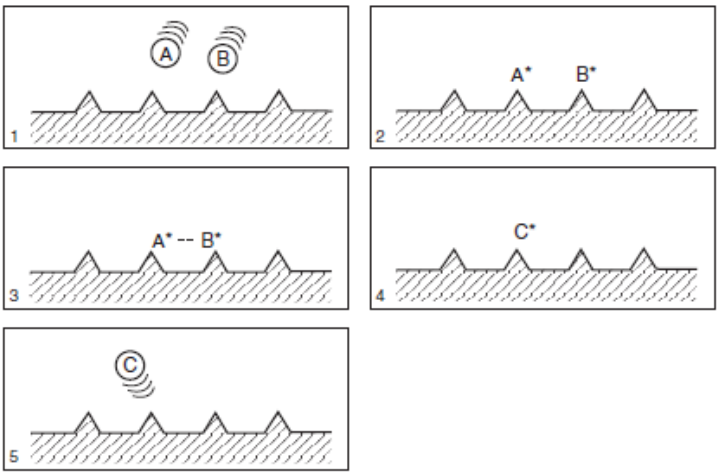


Figura 3 Schema di reazione Langmuir – Inshelwood

Assumendo che il *rate determining step* sia la reazione tra i due reagenti adsorbiti, è possibile definire la seguente equazione per la velocità di reazione:

$$r = \frac{dp_c}{dt} = k\theta_A\theta_B = \frac{kK_Ap_AK_Bp_B}{(1 + K_Ap_A + K_Bp_B)^2}$$

Dove θ_A e θ_B sono i gradi di copertura dei reagenti, K_A e K_B sono le costanti di equilibrio. Questo meccanismo risulta valido per reazioni quali: (1) ossidazione del CO con catalizzatori di platino, (2) sintesi del metanolo con ZnO, (3) idrogenazione dell'etilene con rame, (4) riduzione di N_2O ad opera di H_2 con platino o oro, ed infine (5) ossidazione dell'etilene ad acetaldeide con palladio.

Il meccanismo di Eley – Rideal prende in considerazione l'adsorbimento di uno solo dei due reagenti, con il secondo che si avvicina al primo per dare il prodotto adsorbito che poi desorbe.

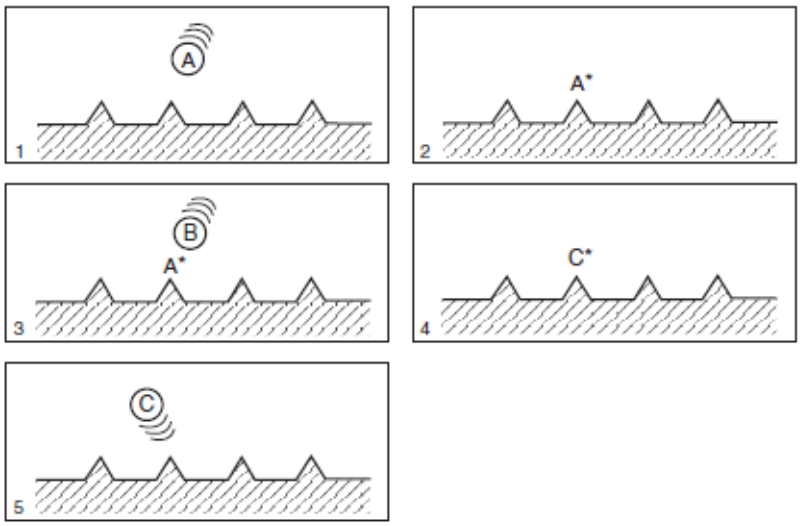


Figura 4 Schema di reazione Eley – Rideal

In questo caso, assumendo che il reagente adsorbito sia solo A, l'equazione è:

$$r = k\theta_A p_B = k\frac{K_A p_A}{(1 + K_A p_A)} p_B$$

Questo meccanismo risulta valido per reazioni come: (1) ossidazione dell'etilene a etilene ossido, (2) riduzione di CO_2 con H_2, (3) ossidazione dell'ammoniaca su catalizzatore di platino, (4) idrogenazione del cicloesene e (5) idrogenazione selettiva dell'acetilene ad etilene con catalizzatori di Fe o Ni [11].

1.4 Preparazione di catalizzatori eterogenei

La preparazione di un catalizzatore eterogeneo è un processo delicato. Ogni step deve essere eseguito con la massima cura e attenzione, in quanto anche piccoli cambiamenti possono influire sulle caratteristiche finali. È importante distinguere tra due tipologie di catalizzatori eterogenei: i *bulk* e i supportati. I primi sono metalli o loro ossidi resi altamente porosi per aumentarne l'area superficiale e sono formati interamente da fase attiva, mentre i secondi sono metalli finemente dispersi su un supporto poroso inerte alle reazioni.

I catalizzatori *bulk* si preparano principalmente in 3 modi:

1. Fusione ad alte temperature e leaching della lega. Si fondono insieme due metalli dopodiché si rimuove uno dei due, in modo da ottenere un *bulk* poroso e con alta area superficiale, chiamato "*sponge*". L'esempio più famoso riguarda il Nichel Raney: vengono fusi insieme

alluminio e nichel in rapporto 1:1, poi si rimuove parte dell'alluminio per trattamento con una soluzione acquosa di idrossido di sodio. Il risultato è una polvere finissima ad alta area superficiale, catalizzatore ideale per reazioni di idrogenazione;

2. Precipitazione e co-precipitazione. Si prepara una soluzione contenente un precursore del metallo d'interesse (esempio, una soluzione acquosa di un sale) a cui si aggiunge un agente precipitante (tipicamente acidi o basi), che forma il solido desiderato. La co-precipitazione funziona allo stesso modo, ma in questo caso i precursori sono due o più. Il catalizzatore bulk od il supporto così ottenuti vengono invecchiati, filtrati, lavati, seccati e calcinati. Un esempio di co-precipitazione è la preparazione delle magnetiti, usate come supporti o come catalizzatori nella sintesi dell'ammoniaca. Ad una soluzione acquosa di sali di Fe(II) e Fe(III) viene gocciolata della soluzione di ammoniaca fino ad ottenere un precipitato nero [12];
3. Sintesi idrotermale. Si scaldano dei precipitati, flocculati o gel in presenza di acqua all'interno di un'autoclave, con temperature di 100 – 300 °C. Si ha una variazione della struttura del solido: è possibile ottenere strutture ordinate a partire da solidi amorfi, cambi di fasi cristalline, ed altro. Esempi tipici sono la sintesi delle zeoliti, alluminosilicati cristallini utilizzati sia come setacci molecolari che come catalizzatori. Si parte da silicati e alluminati di sodio scaldati in autoclave a 100 – 150 °C [13];

Per preparare un catalizzatore supportato, la preparativa più comune è quella in cinque fasi:

1. Preparazione del supporto. In genere si tratta di precipitazione o co-precipitazione. Esempi di supporti preparati in questo modo sono gli ossidi di metalli quali silicio, titanio o alluminio e gli ossidi misti quali le magnetiti. Alcuni supporti richiedono trattamenti diversi, quali ad esempio il carbone attivo che viene preparato da scarti di materiale organico [14];
2. Impregnazione del supporto. Una soluzione contenente il precursore del metallo (o i precursori di più metalli) viene messa a contatto con il supporto poroso, che la adsorbe. Si differenzia in impregnazione <u>a secco</u>, quando la soluzione contenente il precursore è pari alla massima quantità adsorbibile dal supporto; oppure <u>a umido</u>, quando la soluzione di precursore è invece in largo eccesso;
3. Trattamento post preparazione. Consiste in filtrazione, lavaggio, essiccamento e calcinazione. L'essiccamento è un processo semplice per solidi cristallini, ma problematico per idrogel ed altri supporti precipitati da acqua: bisogna rimuoverne la maggior parte in maniera lenta e costante, altrimenti c'è il rischio che i pori collassino. Il resto del solvente si

allontana per calcinazione (300 – 800 °C), che serve anche a rimuovere i controioni del precursore metallico che non sono sati portati via dal lavaggio. Alla fine del processo, il metallo impregnato nel supporto si trova in forma di ossido;

4. Formatura. Serve a dare al catalizzatore la forma desiderata, in modo che all'interno del reattore abbia le proprietà meccaniche e fisiche richieste dal processo. È possibile che durante queste operazioni venga usato un legante per dare le forme desiderate. Le tipiche operazioni di formatura sono pellettizzazione ed estrusione, da cui è possibile ottenere pellets, cilindri, coni, ecc.;
5. Attivazione. Come detto una volta calcinato il catalizzatore, la fase metallica risulta in forma di ossido. Per riportare quest'ossido in forma metallica si riduce con idrogeno, ottenendo così la fase attiva ed il catalizzatore finale.

1.5 Caratterizzazione dei catalizzatori eterogenei

La caratterizzazione aiuta a determinare le proprietà del materiale. Nel caso dei catalizzatori eterogenei è importante conoscere la quantità di metallo depositata nel supporto, l'area superficiale, la dimensione delle particelle di fase attiva insieme alla loro dispersione e natura, la granulometria delle particelle di supporto ed altre che permettono di conoscere le qualità del catalizzatore finale. In questa sede si analizzeranno alcune tra le tecniche più utilizzate.

Per misurare la porosità e l'area superficiale del supporto si usa il fisisorbimento di azoto. Come dice il nome della tecnica, si fa adsorbire dell'azoto a -196 °C (77 K, la sua temperatura di ebollizione) e pressione nota. L'uso di queste condizioni è standard IUPAC [13]. È possibile avere un'idea dei diametri dei pori del solido tramite delle isoterme di adsorbimento, grafici che mostrano il volume di gas adsorbito sulla superficie del solido in base alla pressione di equilibrio. I grafici ottenuti sono riconducibili a 6 tipologie, da cui è possibile capire se il solido è microporoso (< 2 nm diametro), mesoporoso (tra 2 e 50 nm) o macroporoso (>50 nm) e se dà interazioni forti o deboli col gas sonda.

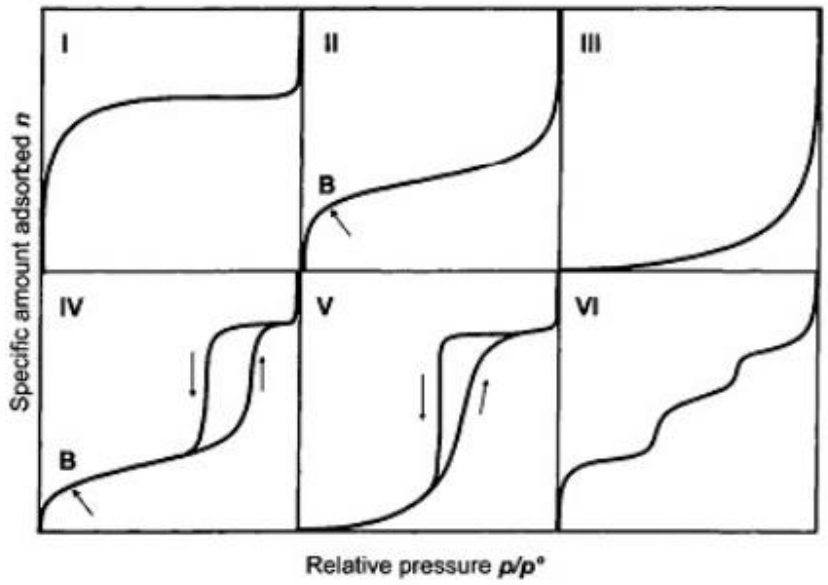


Figura 5 Isoterme di adsorbimento

Utilizzando l'equazione BET è possibile ottenere numericamente il volume del monostrato adsorbito. Dividendo questo valore per il peso del catalizzatore impiegato si ha la copertura del monostrato che, moltiplicata per il volume occupato dalla singola particella di gas ed il numero di Avogadro fornisce l'area superficiale del materiale.

$$A_s = \frac{V_m}{m} A_m N$$

Dove A_s = area superficiale del solido, m = massa del solido, A_m = area molecolare del gas, N = numero di Avogadro [15].

Per misurare la distribuzione della dimensione dei pori invece si usa il metodo BJH (dagli scopritori Barret, Joyner e Halenda). Si basa sull'equazione di Kelvin – Cohan:

$$RTln\frac{p_d}{p_0} = \frac{2\gamma V_l}{r_p - t_d}$$

Dove p_d/p_0 = pressione relativa di desorbimento, γ = tensione di vapore del gas sonda (si considera condensato), V_l = volume molare, t_d = spessore dello strato di adsorbato, r_p = diametro dei pori. Questa equazione correla il diametro dei pori con la pressione relativa. Combinando quest'equazione con un'isoterma di adsorbimento-desorbimento e attraverso calcoli matematici, si riesce ad ottenere il dato d'interesse [16].

Per misurare la reattività del catalizzatore in funzione della temperatura si usano le tecniche in temperatura programmata (TP). Le più comuni sono desorbimento (TPD), ossidazione (TPO) e riduzione a temperatura programmata (TPR). La TPD serve per valutare l'acidità/basicità del catalizzatore tramite l'uso di un gas sonda (CO_2 per basi e NH_3 per acidi). Si ottiene un grafico segnale contro temperatura: se il gas desorbe ad alte temperature ha interazioni forti con il materiale, mentre più è alto il segnale maggiore è il numero di siti acidi o basici. La TPO serve per valutare l'ossidazione del metallo durante la fase di calcinazione e la TPR per valutare la riduzione durante l'attivazione. Altra tecnica importante di questo tipo è la calorimetria a scansione differenziale (DSC), che permette di valutare transizioni di fase, calori di cristallizzazione e, se accoppiata con una bilancia interna, le perdite di peso dovute all'evaporazione di acqua. Per valutare la quantità di metallo depositato sul catalizzatore si utilizza la spettroscopia di assorbimento atomico (AAS) oppure *la Ion-Coupled Plasma* accoppiata con spettroscopia di massa (ICP-MS). Queste tecniche permettono di analizzare la concentrazione di metalli disciolti in una soluzione acquosa: per portare le fasi attive dei catalizzatori in soluzione si usa acqua regia. Il problema di queste tecniche è che, dovendo portare i metalli in soluzione, non si può conoscere lo stato di ossidazione in cui sono presenti nel catalizzatore. Per poterlo fare si usa la spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*).

Questa tecnica permette di identificare gli atomi in una superficie tramite effetto fotoelettrico. I fotoni emessi da una sorgente a raggi X eccitano gli elettroni dei gusci più interni degli atomi. Il campione assorbe la radiazione $h\nu$ ed emette un elettrone con energia cinetica E_{cin}. L'energia di legame E_b, correlata alle altre variabili dall'equazione:

$$E_{cin} = h\nu - E_b - \varphi$$

Varia da atomo ad atomo, e cambia con lo stato di ossidazione degli stessi. φ rappresenta un fattore di correzione dovuto allo strumento.

Caratteristiche quali dimensione, forma e composizione delle particelle supportate vengono analizzate tramite tecniche di microscopia elettronica. Le due tecniche più utilizzate sono la microscopia elettronica a trasmissione (TEM) e quella a scansione (SEM). La TEM invia un fascio di elettroni sul campione: il fascio trasmesso viene allargato da delle lenti elettromagnetiche e raccolto da uno schermo. Gli elettroni che arrivano a questo schermo forniscono un'immagine dettagliata della porzione di campione attraversato ingrandita di 300000 – 1000000 volte. in questa tecnica le fasi attive (metalli) appaiono più scure dei supporti (solitamente ossidi) per via delle differenze di

densità elettronica. La SEM invece prevede che un fascio di elettroni ad alta energia venga inviato su un'area del campione, scannerizzandone la superficie. Se il raggio colpisce il supporto genera elettroni secondari a bassa energia, che vengono raccolti da uno schermo e danno un'immagine tridimensionale del campione. Gli elettroni che colpiscono i nuclei metallici invece vengono detti primari retrodiffusi, e danno informazioni sulle fasi del campione e sul numero atomico medio [13].

1.6 Idrogenazione nella chimica industriale

L'idrogenazione di composti organici rappresenta l'addizione di idrogeno a doppi o tripli legami, con conseguente diminuzione del numero di ossidazione dell'atomo a cui è legato l'idrogeno. In laboratorio si utilizzano come riducenti idruri di metalli alcalini, come sodio boroidruro o litio alluminioidruro, oppure trasferitori di idrogeno, come sali quali ad esempio i formiati od alcoli quali il 2 propanolo [17], per via della loro più facile maneggiabilità. Industrialmente invece si preferisce utilizzare l'idrogeno per via del suo costo inferiore.

Oggigiorno l'idrogeno si ottiene dalla sintesi del syngas (monossido di carbonio e idrogeno molecolare in quantità equimolari), dalla reazione di *water-gas shift* del monossido di carbonio, dalle reazioni di deidrogenazione (ad esempio produzione di acetilene) o dallo *steam reforming* di idrocarburi. In questi anni sta avanzando l'idea dell'elettrolisi dell'acqua tramite elettricità ottenuta da fonti rinnovabili: grazie a questo metodo non si ha emissione di CO_2, e l'idrogeno che si ottiene viene definito "*green hydrogen*" [18].

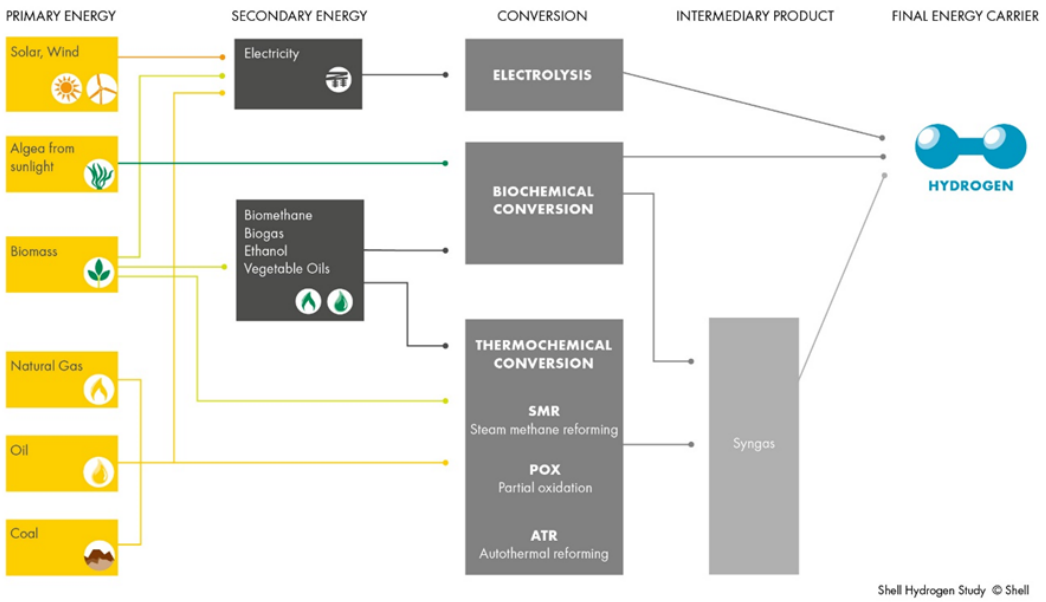


Figura 6 Schema produzione idrogeno (fonte Hydrogen Europe)

Dal punto di vista termodinamico, le reazioni di idrogenazione di alchini e alcheni avvengono a basse temperature in quanto esotermiche, e possono essere eseguite anche a temperatura ambiente. Industrialmente si preferisce comunque alzare la temperatura (anche fino a 400 °C) per velocizzare ulteriormente la reazione, ma è necessario porre attenzione in quanto temperature troppo elevate possono favorire invece la deidrogenazione, che invece è esotermica [19]. Un modo per aumentare invece la resa in prodotti è quello di alzare la pressione di H_2, in quanto la reazione avviene con diminuzione del numero di moli.

Nonostante questo, le reazioni di idrogenazione sono molto lente se si lavora in assenza di catalizzatore. Industrialmente vengono impiegati principalmente catalizzatori a base di metalli di transizione. Si possono suddividere in metalli nobili quali platino, palladio, rodio, rutenio, iridio annoverati tra i più attivi, oppure non nobili quali nichel, rame, molibdeno e cobalto, meno attivi ma anche meno costosi [20].

Industrialmente per le reazioni di idrogenazione si adoperano sia catalizzatori omogenei che eterogenei. I primi si utilizzano principalmente per ottenere prodotti di chimica fine (quali farmaci e additivi alimentari) ed in particolar modo per eseguire idrogenazioni enantioselettive, mentre i secondi si utilizzano per produrre grandi quantità di prodotti a largo consumo (quali ad esempio ammoniaca, metanolo, ecc.), anche se in alcuni casi anche questi possono essere utilizzati per ottenere prodotti ad alto valore aggiunto. I catalizzatori omogenei sono nella maggior parte dei casi complessi organometallici il cui ciclo catalitico per quella reazione è noto. Uno dei complessi più noti, studiati ed ampiamente commercializzati è il catalizzatore di Wilkinson $Rh^{I}Cl(PPh_3)_3$, utilizzato principalmente per riduzioni di alcheni ad alcani o di alchini ad alcheni cis o misti. Lo schema del ciclo catalitico per questo catalizzatore prevede 4 step: addizione ossidativa di idrogeno al centro metallico; coordinazione dell'olefina/alchino ed eliminazione di una delle fosfine legate; trasferimento del primo atomo di idrogeno al substrato (questo rappresenta *il rate determining step*, quello che definisce la velocità della reazione); ed infine eliminazione riduttiva e rilascio del prodotto, per rigenerare nuovamente il catalizzatore [21].

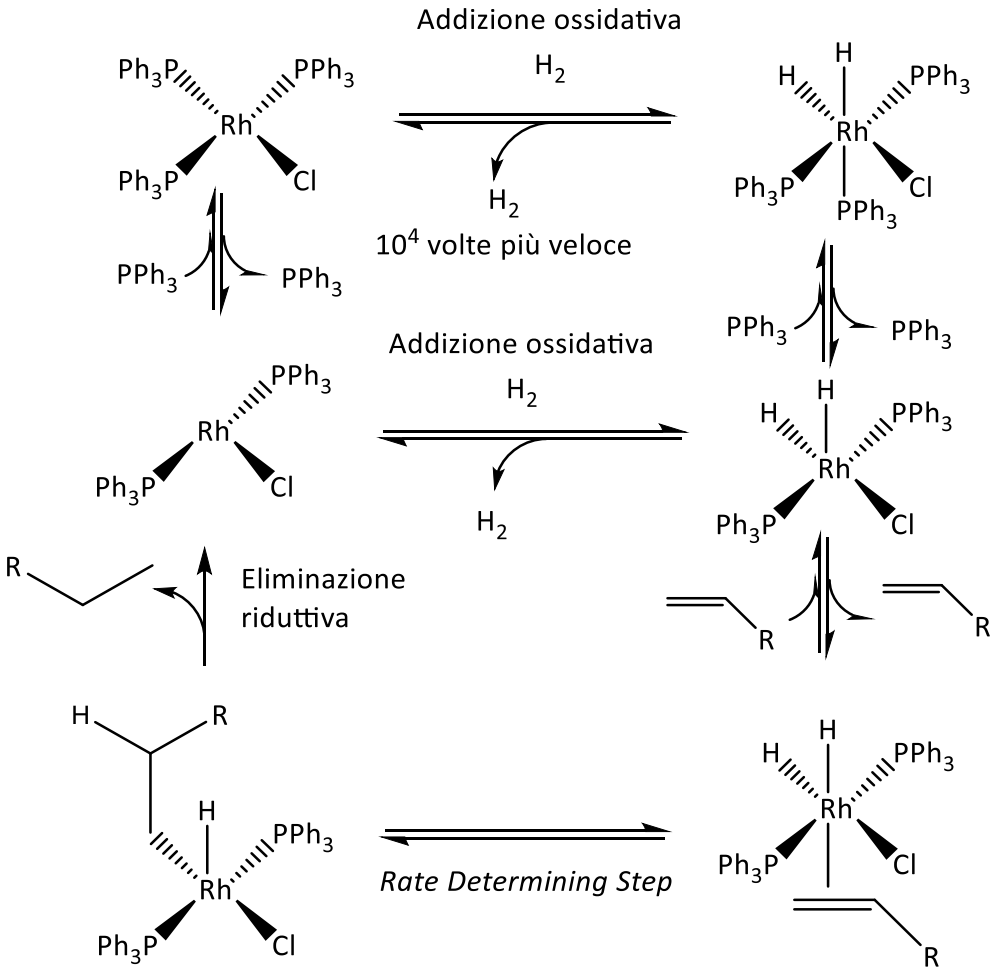


Figura 7 Ciclo Catalitico Catalizzatore di Wilkinson

Alcuni esempi di reazioni di idrogenazione che sfruttano catalizzatori omogenei sono: la produzione di L-DOPA, principio attivo utilizzato per il trattamento del morbo di Parkinson; il processo Monsanto utilizza come catalizzatore Rh-DIPAMP, il cui legante presenta 2 centri chirali negli atomi di fosforo. La produzione di (S)-Citronellolo, un intermedio della vitamina E; il processo ideato da Takasago sfrutta un catalizzatore a base di Ru con legante (R)-BINAP, un legante fosfinico con chiralità di tipo atropoisomerico [22].

Non esiste un meccanismo perfettamente definito per le idrogenazioni con catalizzatori eterogenei, in quanto non è possibile isolare intermedi di reazione. Tuttavia, viene adottata come regola generale quella in cui l'idrogeno viene adsorbito in modo dissociativo sulla fase attiva, poi quello associativo del substrato. Si ha l'attacco di uno degli atomi di idrogeno su uno dei carboni coinvolti nel doppio o triplo legame del reagente, che quindi forma un legame col metallo. Si ha poi l'attacco

del secondo atomo di idrogeno ed il desorbimento del prodotto finale, che rigenera il catalizzatore e finisce il ciclo [23].

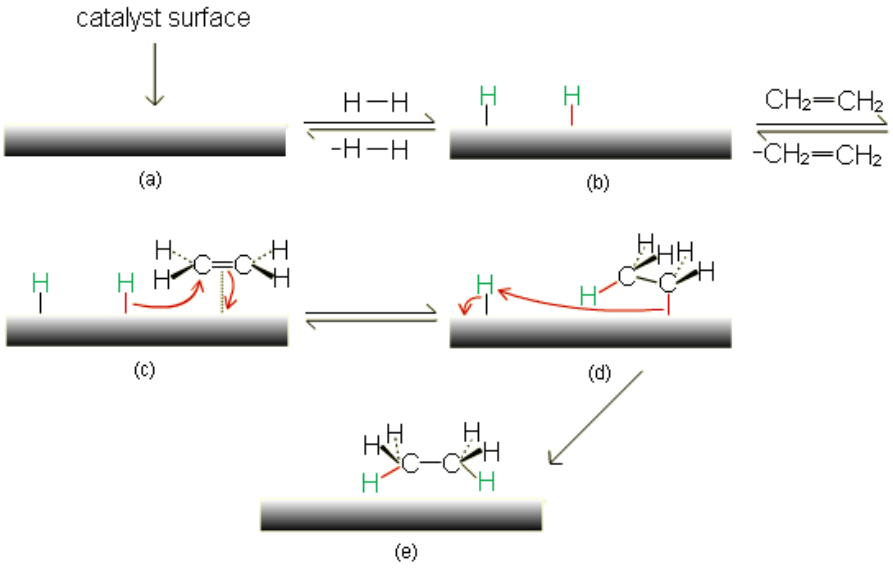


Figura 8 Schema generale catalisi eterogenea

1.7 Idrogenazione parziale di alchini

L'idrogenazione parziale di alchini ad alcheni rappresenta un segmento importante della chimica industriale, in quanti riguarda sia la produzione di *fine chemicals*, come ad esempio vitamine e feromoni di insetti, sia di *bulk chemicals*, come ad esempio la purificazione di olefine utilizzate per la produzione di polimeri [24].

Trattando un alchino con idrogeno in presenza di un catalizzatore eterogeneo a base di metallo, si addizionano 2 moli di idrogeno e si ottiene il corrispettivo alcano. La reazione passa per la formazione dell'alchene, ed è difficile fermarsi a quell'intermedio di reazione. Uno dei primi modi per ottenere alcheni a partire da alchini è utilizzare il catalizzatore di Lindlar: si tratta di palladio metallico disperso su carbonato di calcio, a cui vengono aggiunti dei "veleni" che servono a diminuire l'attività del metallo, quali sali di piombo o chinolina. Un'altra caratteristica del catalizzatore di Lindlar è che fornisce sempre alcheni (Z): ciò è dato dal modo in cui gli atomi di idrogeno adsorbiti sulla superficie metallica attaccano il substrato adsorbito [25].

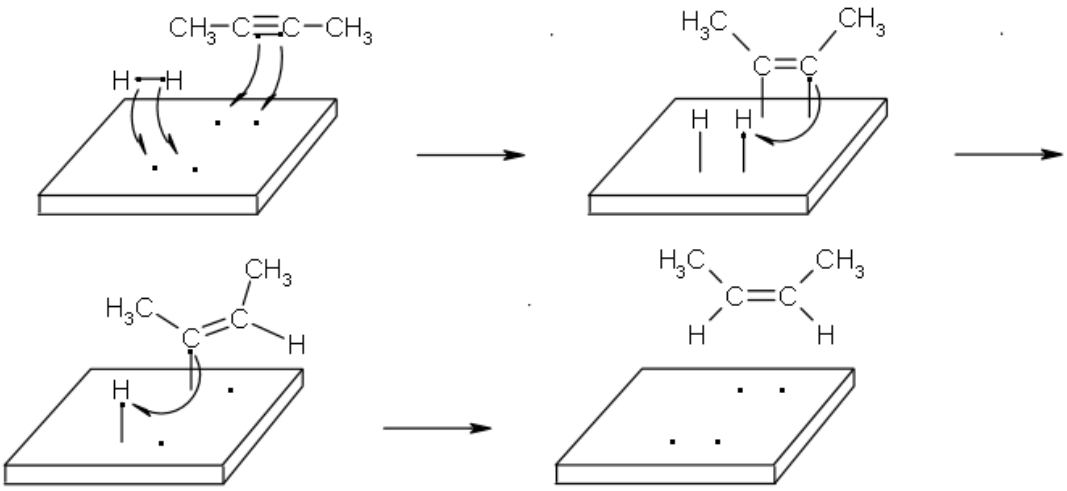


Figura 9 Schema di riduzione parziale

Il catalizzatore di Lindlar veniva utilizzato durante il percorso sintetico della vitamina A, per ridurre la parte acetilenica di uno dei precursori ad un alchene (Z) [26]. Questo catalizzatore può comunque dare problemi di selettività (riduzione completa degli alchini) o reazioni parassite (isomerizzazione Z/E e migrazione doppi legami), funziona solo per alcuni substrati, è poco robusto e scarsamente riutilizzabile in quanto si disattiva facilmente. Inoltre, richiede l'aggiunta di sali di piombo e chinolina, due composti notoriamente tossici sia per la salute che per l'ambiente [27].

Ad oggi è ancora utilizzato, ma si tende a sostituire il piombo e la chinolina con altri composti meno pericolosi: la moderna via sintetica di Arens – van Dorp per ottenere la vitamina A sfrutta sempre un catalizzatore di palladio ma avvelenato con bario solfato [28].

L'idrogenazione parziale degli alchini è un qualcosa di lungamente applicato nel campo dei fine chemicals, in quanto si possono ottenere molti prodotti che riguardano vari campi di applicazione. Uno di questi riguarda la riduzione del 2-butin-1,4-diolo a (Z)-2-buten-1,4-diolo, prodotto di partenza per ottenere insetticidi, vitamina B6 ed endosulfani [29]. Questa reazione è stata studiata utilizzando palladio su bohemite allo 0,78 e allo 0,88 % in peso, e utilizzando come mezzo di riscaldamento le microonde: sono state ottenute conversioni del 100 % con selettività in prodotto (Z) fino al 98 %, con temperatura massima di 50 °C [30].

È stata studiata la riduzione del 2-metil-3-butin-2-olo (MBY) a 2-metil-3-buten-2-olo (MBE), un prodotto successivamente utilizzabile per la sintesi del linalolo, a sua volta un prodotto di partenza per un vasto numero di composti (ad esempio geraniolo, vitamina A e vari sesquiterpeni). La riduzione parziale degli alchini terminali non avviene, o avviene con conversioni molto basse,

utilizzando il catalizzatore di Lindlar [31], così sono stai investigati nuovi tipi di catalizzatori per la riduzione di questo alchinolo. Recentemente sono stati provati dei catalizzatori a base di Pd su polistirene cross-linkato funzionalizzato con amminogruppi. Questi contenevano una percentuale di metallo dello 0,7 % e 1,4 %, ed in particolare il primo dimostrava un'ottima selettività nei confronti dell'alchenolo (tra il 98,0 % e il 98,7 %, con conversioni del 95 %), lavorando in toluene in un range di temperature compreso tra 60 e 95 °C [32].

Non solo il palladio è stato utilizzato per la riduzione parziale; anche il rame riveste un ruolo importante in questo tipo di reazioni. Questo metallo in particolare viene considerato per via della capacità di ridurre il propino a propene [33], rivelandosi potenzialmente un naturale sostituto del catalizzatore di Lindlar, ma anche per il suo basso costo rispetto ai metalli nobili. Un recente catalizzatore sfrutta la silice per supportare nanoparticelle di rame, con una percentuale di metallo del 5,5 %. Si è studiata la riduzione di vari alchini modello, e si sono ottenute conversioni del 100 % e selettività fino all'87 % per molti di essi lavorando in condizioni facilmente raggiungibili (60 °C, 50 bar di H_2 e 24 h in toluene) [34].

Per quanto riguarda l'idrogenazione parziale dei *bulk chemicals*, una delle sfide più importanti dal punto di vista industriale riguarda l'idrogenazione parziale dell'acetilene ad etilene. Questa operazione si rende necessaria per purificare l'etilene proveniente dal cracking della nafta, da inviare successivamente alla produzione di polietilene. L'etilene derivante da questo processo contiene circa lo 0,1 – 1% di acetilene, che deve essere portato a poche parti per milione in modo da ottenere una materia prima di qualità sufficiente per poter essere polimerizzata. Durante la purificazione possono avvenire due reazioni parassite: l'idrogenazione di etilene a etano e la formazione di 1,3-butadiene ed oligomeri successivi [35]. Questi oligomeri, oltre che essere prodotti indesiderati, causano perdite di attività e selettività dei catalizzatori per via del loro deposito sulla superficie catalitica.

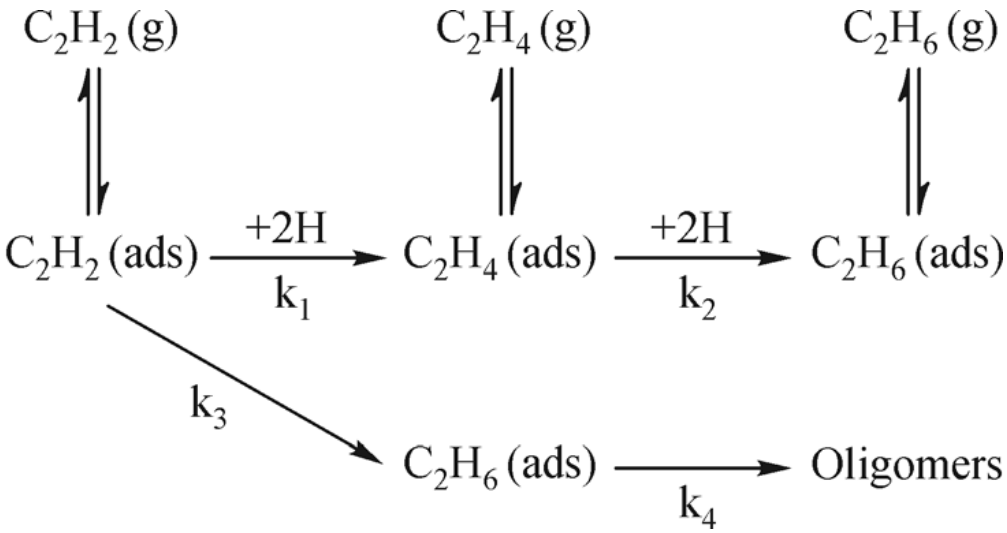


Figura 10 Riduzione acetilene reazioni parassite

Per poter idrogenare selettivamente l'acetilene ad etilene uno dei metalli più utilizzati è il palladio. Questo metallo ha dimostrato la proprietà di adsorbire maggiormente questo alchino rispetto alla controparte alchenica, per via di maggiori entalpie di adsorbimento [36]. Questo significa che l'etilene viene sostituito durante gli equilibri di adsorbimento – desorbimento dall'acetilene, che ne blocca il riadsorbimento. Il fenomeno avviene grazie alle più alte entalpie di adsorbimento sul palladio dell'alchino rispetto all'alchene in questione. Il risultato dovrebbe essere che l'acetilene viene idrogenato, mentre l'alchene no. Tuttavia, si è scoperto che anche ad alte pressioni di acetilene si ha comunque una parziale idrogenazione dell'etilene [37]. Tra le varie scelte effettuate per migliorare le performance dei catalizzatori di palladio nella riduzione dell'acetilene si è scoperto che questi danno maggiore attività e selettività quando il metallo è in forma di nanoparticelle [38]. Per mantenere i centri metallici in tale stato sono stati provati vari supporti: un esempio recente riguarda l'utilizzo di Pd disperso su fibra di vetro. Questo materiale è stato scelto per la capacità di mantenere le nanoparticelle disperse grazie all'ausilio dei gruppi ossidrilici del vetro. I test sono stati condotti utilizzando un catalizzatore contenente tra 0,01 e 0,02 % di Pd in peso, con temperature tra 55 e 75 °C e rapporto acetilene/etilene 1/120. Si sono raggiunte conversioni del 98 % e selettività fino a 70 % [39].

1.7.1 Idrogenazione parziale con catalizzatori a basso contenuto di metallo

La chimica moderna sfrutta molto l'utilizzo di catalizzatori a base di metalli nobili, sia omogenei che eterogenei. Questi metalli sono però una risorsa rara, e molto spesso (soprattutto nel caso di catalisi monofasiche) si tende a perdere il metallo. Il problema non riguarda solo gli sprechi, ma anche il

dover purificare i prodotti ottenuti e smaltire o recuperare gli scarti. L'idea di utilizzare catalizzatori a basso contenuto di metallo (inferiore all'1% in peso rispetto al supporto) si rivela vincente in quanto risultano più economici dei catalizzatori "convenzionali" ma ugualmente attivi e selettivi, anche e soprattutto mantenendo bassi rapporti substrato : catalizzatore

Utilizzando catalizzatori di Pd/C con 1 % in peso di metallo a basse temperature di reazione (25 °C) per la riduzione del 3-esino, si è scoperto che il prodotto principale è lo (Z)-3-esene. Per ottenerlo è necessario lavorare con bassi rapporti molari substrato catalizzatore: ad esempio con rapporti di 2500:1 si ottiene il 98,4 % di prodotto cis, 1,4 % di trans e 0,2 % di saturo [40]. Simili risultati si sono ottenuti lavorando anche utilizzando come supporto la γ-Al_2O_3: nella riduzione dell'1-eptino utilizzando come catalizzatore Pd/γ- Al_2O_3 con 0,3 % di metallo in peso si ottiene la miglior selettività per l'1-eptene (circa 98 %), superando in efficacia il catalizzatore di Lindlar, che invece adopera una quantità di metallo pari al 5 % in peso [41]. Sono stati idrogenati parzialmente anche substrati più pesanti come 3-butin-1-olo, fenilacetilene, 1-ottino e 1-fenil-1-butino, rivelando risultati simili [42]. Molta della letteratura conviene che il prodotto maggiormente desiderato sia lo (Z): infatti si continuano ad utilizzare maggiormente catalizzatori eterogenei a base di palladio, visto che questo metallo dimostra una maggiore selettività per questo isomero. Tuttavia, considerando il fatto che il palladio è un metallo costoso, il catalizzatore finale può risultare antieconomico per la reazione a cui si fa riferimento: per questo si rende necessario utilizzare catalizzatori con un più basso contenuto di metallo [43].

1.7.2 Idrogenazione parziale con catalizzatori bimetallici

L'utilizzo di catalizzatori bimetallici ha dimostrato ottime performance in diverse tipologie di reazioni. Oltre ai miglioramenti in termini di selettività e conversione, si è notato che i catalizzatori risultano più attivi e stabili. In particolare, l'utilizzo di palladio accoppiato a metalli quali argento, nichel, rame, oro ed altri ancora ha mostrato ottimi risultati. L'utilità di accoppiare metalli nobili con altri non nobili risulta nella minor necessità di utilizzare i primi, risparmiando così l'utilizzo di elementi costosi [44]. In più si ha un isolamento dei centri metallici presenti in minor quantità, impedendo reazioni parassite quali saturazione dei prodotti e formazione di oligomeri [45].

I catalizzatori palladio-rame hanno destato particolare interesse nelle reazioni di riduzione parziale. Sono stati testati per reazioni in fase liquida su un substrato modello quale il difenilacetilene (DPA), utilizzando catalizzatori supportati sia su SiO_2 che Al_2O_3. La percentuale di metalli presenti è del 2.2

% totale, con un rapporto palladio : rame di 1:1.2 in peso. La reazione viene condotta in n-esano a 25 °C con 1 MPa di idrogeno. I migliori risultati vengono dati dal Pd-Cu/Al_2O_3: si ottiene il 90 % di difeniletilene (DPE) ed il 10 % di difeniletano (DPET), a differenza del Pd-Cu/SiO_2 in cui servono tempi più lunghi per ottenere risultati simili. Secondo analisi effettuate sui catalizzatori, l'allumina permette di disperdere particelle metalliche più piccole rispetto alla silice. Inoltre, confrontando questi risultati con catalizzatori monometallici di palladio sugli stessi supporti, si nota un miglioramento netto in termini di selettività tra il catalizzatore monometallico Pd/Al_2O_3 e Pd-Cu/Al_2O_3: nel primo, portando la reazione a tempi lunghi, si arriva ad ottenere un 60 % di DPET, mentre nel secondo al massimo un 20 % [46].

Lo stesso gruppo di ricerca ha successivamente gli effetti del rapporto palladio : rame su conversione e selettività del DPA. I catalizzatori sono stati preparati tutti per impregnazione a umido, con rapporti palladio : rame che variano da 2:1 a 1:4. La reazione è stata condotta come descritto precedentemente, ed ha dimostrato che si ottengono migliori risultati quando si usano catalizzatori con maggiori quantità di metallo non nobile. Gli autori hanno spiegato il fenomeno con il minor calore di adsorbimento dell'intermedio alchenico sulla fase attiva per via della formazione di leghe tra i metalli. Essendo che l'alchene viene adsorbito molto più difficilmente, è improbabile che si abbia una successiva idrogenazione ad alcano [47].

L'effetto della dimensione delle particelle nei catalizzatori Pd-Cu è stato approfondito, preparando un catalizzatore nanoparticellare con supporto MCM-48 per la riduzione di una serie di alchini terminali, utilizzati come substrati modello. Il rapporto palladio : rame è 1:5 in peso, con percentuale in peso dello 0.5 % per Pd e 4.7 % per Cu. Le reazioni sono state condotte in toluene a 110 °C per 4 h sotto 0.1 MPa di idrogeno, mostrando selettività tra il 93 % ed il 100 % per la maggior parte dei substrati [48].

Come si può notare, i lavori svolti finora riguardo le idrogenazioni parziali di substrati alchinici si concentrano sull'ottenere quanto più alchene (Z) possibile, ma la selettività non è mai del 100 % verso questo isomero. Si ottengono anche piccole quantità di isomero (E) accompagnate talvolta da ancor minori quantità di prodotto saturo. Questo fa pensare che, in seguito alla riduzione parziale degli alchini a (Z)-alcheni, avvenga un'isomerizzazione ad (E)-alchene ed in seguito l'idrogenazione degli alcheni a prodotti saturi.

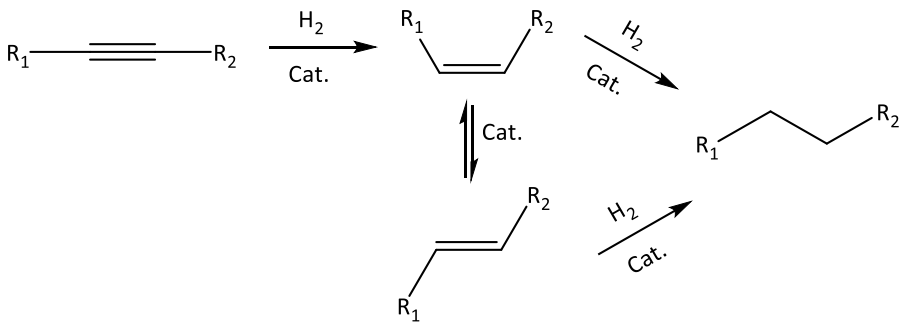


Figura 11 Schema riduzione alchino con isomerizzazione

Questa teoria nasce da osservazioni sperimentali: durante l'idrogenazione di alchini interni C_4 grazie ad analisi eseguite a vari tempi di reazione, si osserva prima la riduzione parziale del substrato alchinico a (Z)-alchene; allungando i tempi comincia a formarsi l'isomero (E) ed, in seguito, anche il prodotto saturo [49].

I problemi riguardanti la formazione di oligomeri e reazioni parassite si riscontrano nella purificazione dell'etilene. In seguito vengono proposti due tra gli studi più interessanti uno riguardante catalizzatori palladio-rame ed uno palladio argento. Il primo [50] ha esplorato la riduzione parziale dell'acetilene ad opera di catalizzatori Pd-Cu supportati su γ-Al_2O_3, preparati per co-impregnazione a umido con rapporti Pd:Cu variabile tra 1:10 e 1:25 ed una percentuale di metallo totale tra lo 0.5 e il 2.25 %. Le prove catalitiche, effettuate mantenendo le reazioni alla temperatura prevista per 12 h, hanno mostrato che i migliori catalizzatori per questa reazione sono quelli con alti rapporti tra metalli, e si hanno migliori risultati con una temperatura di 120 °C. Si ottengono infatti conversioni dell'80 % e selettività quantitative. I catalizzatori palladio-argento [51], supportati su α-Al_2O_3 e preparati per co-impregnazione a umido, hanno rapporto Pd:Ag 7:2 e percentuale di metallo 1 %. Questo catalizzatore è stato confrontati con altri quali Ni-Pd, Ni-Zn e Ni-Ag, dimostrando conversioni e selettività molto superiori. In particolare, a 280 °C si hanno conversioni quantitative e selettività del 90 % utilizzando reattori in continuo a letto fisso.

Visto che i risultati ottenuti con i catalizzatori a basso contenuto di metallo e bimetallici non sono particolarmente soddisfacenti, si è pensato di approcciarsi a questa ricerca per cercare di ottimizzare la reazione di idrogenazione parziale del 3-esin-1-olo per ottenere lo (Z)-3-esen-1-olo.

2. Scopo della Tesi

In questo lavoro di tesi sono stati preparati dei catalizzatori a basso contenuto di metallo sia monometallici che bimetallici, con lo scopo di studiare la riduzione parziale del 3-esin-1-olo a (Z)-3-esen-1-olo. Nel gruppo di ricerca in cui è stato svolto questo lavoro di tesi erano già stati studiati dei catalizzatori a basso contenuto di metallo a base di Pd e a base di Ni: in questa tesi ci si propone di migliorarne le preparative e studiarne di nuove.

Sono stati preparati dei catalizzatori bimetallici a base di palladio e rame: questi sono stati sviluppati con l'idea di ridurre ulteriormente il contenuto di palladio, accoppiando al metallo nobile uno meno nobile che potesse dare effetti sinergici e limitare ulteriormente il costo del catalizzatore.

Tutti i catalizzatori preparati sono stati impiegati per testare la reazione di riduzione parziale del 3-esin-1-olo a (Z)-3-esen-1-olo, una fragranza dall'odore di erba tagliata di fresco. La reazione è stata studiata con lo scopo di ottimizzarla, in modo da ottenere una maggiore quantità di isomero (Z).

Ricapitolando, lo scopo di questa tesi può essere articolato nei seguenti punti:

- Miglioramento della preparativa del catalizzatore eterogeneo a basso contenuto di palladio su allumina Pd/Al_2O_3 precedentemente sviluppata nel gruppo di ricerca;
- Nuovo metodo per produrre il precedentemente nominato catalizzatore Pd/Al_2O_3 utilizzando una preparativa *one pot*;
- Preparazione di un catalizzatore bimetallico a basso contenuto di metalli (rame e palladio) supportato su allumina $Cu\text{-}Pd/Al_2O_3$ tramite modifica della procedura precedentemente utilizzata per produrre il catalizzatore Pd/Al_2O_3;
- Studio della reazione di riduzione del 3-esin-1-olo per ottenere in maggior quantità possibile lo (Z)-3-esen-1-olo, fragranza di interesse industriale.

3. Risultati e discussione

3.1 Preparazione catalizzatori

3.1.1 Preparazione Pd/Al_2O_3

Per il catalizzatore a basso contenuto di metallo Pd/Al_2O_3 sono stati seguiti due metodi di preparazione: uno in due stadi, precedentemente sviluppato nel gruppo di ricerca, ed uno in uno stadio (*one pot*) messo a punto in questa attività di tesi con lo scopo di velocizzare il metodo precedente, facendo avvenire la riduzione del sale metallico e la contemporanea deposizione del metallo così ottenuto sul supporto. In entrambi i casi è stato utilizzato il cloruro di palladio (II). Per il metodo di preparazione in due stadi, successivamente denominato (*two pots*), si è ridotto il precursore salino sotto 0,1 MPa di idrogeno per 24 ore. Come solvente di reazione si è utilizzato il ciclopentil-metil etere (CPME): questa scelta è dovuta al fatto che, in lavori precedenti interni al gruppo di ricerca, si è scoperto che questo solvente risulta ottimo per ridurre i precursori metallici a metallo zero-valente ed è considerato un solvente green per la sua bassa tossicità e minore o nulla facilità a formare perossidi a differenza, ad esempio, del THF [52].

Durante la riduzione si è lavorato in presenza di triottilammina. Questa ha il duplice scopo di neutralizzare l'acido cloridrico che si forma nell'ambiente di reazione e di tenere separate le particelle di palladio così ottenute, in modo da evitare la sinterizzazione dei centri metallici e la formazione di aggregati metallici. Questo grazie alla presenza delle catene alifatiche che creano ingombro sterico repellendo tra loro le particelle.

Una volta passato il tempo richiesto, si è osservata la colorazione della soluzione ottenuta: se questa risulta nera, si ha un'ottima indicazione riguardo la formazione di *palladium black*, ossia il palladio in forma zero-valente. Si è passati quindi alla fase di impregnazione del supporto: tutti i catalizzatori preparati in questo lavoro di tesi utilizzano la γ-allumina Chimet tipo 49. L'impregnazione è stata eseguita aggiungendo il supporto alla dispersione di palladio zero-valente e mantenendo il sistema sotto agitazione in atmosfera di idrogeno per altre 24 ore. Il catalizzatore solido così ottenuto è stato poi filtrato, lavato con altro CPME ed essiccato sotto vuoto.

Nel caso della preparativa ad un solo stadio (*one pot*) la procedura è identica: l'unica differenza è che il supporto è stato aggiunto insieme al precursore di palladio (II) da ridurre. In questo caso non si riesce ad osservare la formazione di *palladium black* in quanto si passa direttamente dalla soluzione di precursore con il supporto in sospensione al catalizzatore da filtrare ed essiccare.

Come si può notare la procedura non coinvolge né la calcinazione né l'attivazione della fase metallica, due step solitamente presenti nella preparazione a cinque fasi dei catalizzatori eterogenei. La calcinazione è un processo che sfrutta alte temperature e atmosfera ossidante per rimuovere i controioni del precursore, decomponendoli. Si ottiene in questo modo l'ossido del metallo disperso sul supporto: il processo deve essere eseguito attentamente, altrimenti si rischia di sinterizzare i centri metallici ed ottenere così un catalizzatore meno attivo. Per ottenere il metallo zero-valente si rende poi necessaria l'attivazione, eseguita anch'essa ad alte temperature ed in atmosfera di idrogeno.

Con questa procedura si passa direttamente da Pd(II) a Pd(0), evitando di passare per l'ossido e risparmiando energia, ossigeno e idrogeno.

3.1.2 Preparazione Pd-Cu/Al_2O_3

È ben noto che i catalizzatori a base di palladio siano efficaci nell'idrogenazione di alcheni ed alchini ad alcani, grazie alla loro elevata attività ed all'affinità che possiede il metallo nei confronti dell'idrogeno. Tuttavia, questi catalizzatori risultano problematici nel caso in cui sia necessario ridurre un triplo legame carbonio-carbonio ad un doppio legame, in quanto l'alta capacità idrogenante del palladio porta quasi sempre ad avere prodotti saturi. Per ovviare a questo problema è necessario ricorrere a catalizzatori meno attivi, utilizzando quindi metalli non nobili quali ad esempio il nichel, oppure avvelenando i catalizzatori di palladio, come fece Lindlar [53]. Questi due metodi non risultano sempre l'idea migliore: i catalizzatori a base di metalli non nobili sono generalmente più sensibili a fattori che possano limitarne l'attività (ossidazione, avvelenamento, ecc.), mentre i "veleni" possono essere composti tossici o inquinanti.

Per poter ottenere un catalizzatore che fosse più selettivo nella riduzione di alchini ad alcheni si è pensato di utilizzare un sistema bimetallico, accoppiando il palladio con un metallo non nobile. La scelta è ricaduta sul rame in quanto ha un basso costo, lega bene con il palladio e soprattutto tra i due metalli si instaura una sinergia per la quale i siti metallici di rame adsorbono idrogeno dai vicini siti di palladio, aumentando le performance del catalizzatore per questa reazione [50].

Per la preparazione del catalizzatore di Pd-Cu/Al_2O_3 si è pensato di adoperare la stessa metodica utilizzata per Pd/Al_2O_3 *one pot*, introducendo insieme al precursore di palladio anche del cloruro rameoso. Il potenziale standard di riduzione della coppia Cu(I)/Cu(0) è di 0,52 mV, mentre la coppia Pd(II)/Pd(0) è 0,99: per cui si rende necessario incrementare la temperatura e la pressione per poter

ridurre entrambi. Sono stati condotti 2 tentativi: uno a 50 °C e 5 MPa di idrogeno ed un secondo a 100 °C e 2,5 MPa di idrogeno, entrambi per 24 h. Entrambe le condizioni risultano valide per la riduzione del rame, in quanto si osserva al colorazione nerastra dovuta alle particelle di metallo zero-valente in sospensione nel solvente organico, ed inoltre una volta filtrato il solvente risulta incolore, a dimostrazione del fatto che non vi sono sali sciolti.

Sono stati preparati in totale 2 batch di catalizzatore bimetallico: uno con la percentuale di metalli totale teorica pari all'1 % con rapporto Pd/Cu 1/4, individuato come uno dei migliori secondo la letteratura [54], ed uno allo 0,3 % con rapporto Pd/Cu 3/7.

3.2 Caratterizzazione catalizzatori

I catalizzatori sono stati caratterizzati determinandone la quantità di metalli adsorbiti sul supporto tramite assorbimento atomico (AA) e osservandone la morfologia mediante microscopia a scansione elettronica (SEM).

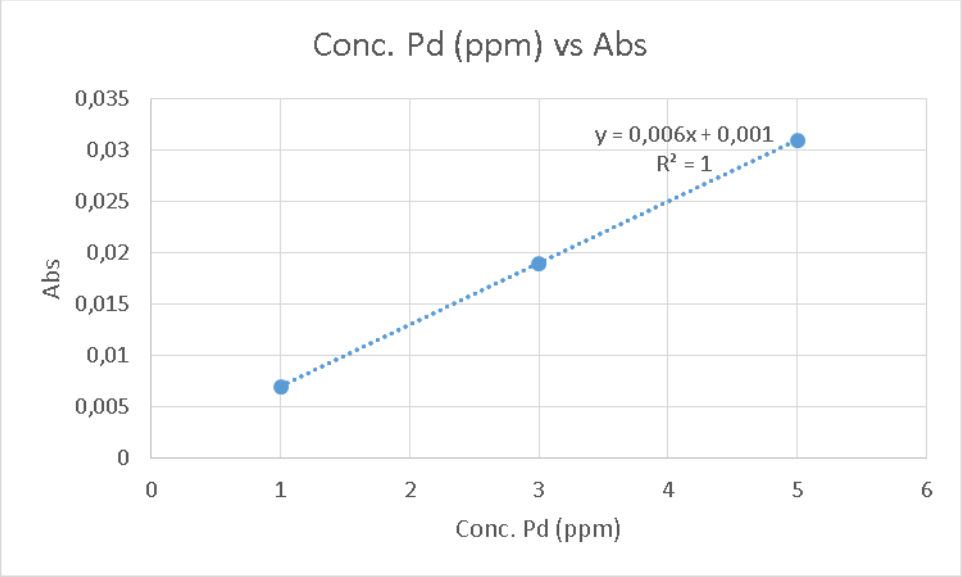
Per preparare i campioni di catalizzatore da analizzare in assorbimento atomico è stata eseguita la seguente procedura: in un pallone da 50 mL dotato di ancoretta si pongono 100 mg di catalizzatore e 8 mL di acqua regia preparata di fresco. Si pone il refrigerante a bolle e si scalda a riflusso, tramite bagno ad olio, per 5 h. La soluzione viene introdotta in un matraccio tarato, lavando il pallone ed il refrigerante con altra acqua distillata, e portata a volume.

3.2.1 Determinazione del contenuto di palladio in Pd/Al_2O_3 ottenuto con preparativa *one pot* ed in Pd/Al_2O_3 ottenuto in preparativa *two pots*

La retta di taratura per il Pd è stata costruita preparando 3 standard a concentrazione nota di 1, 3 e 5 ppm a partire da una soluzione madre con contenuto in Pd di 1000 ppm. Come bianco è stata impiegata l'acqua deionizzata utilizzata per portare a volume campione e standard. La lampada dello strumento lavora ad una lunghezza d'onda λ=244.8 nm. Vengono riportati in seguito i risultati delle assorbanze medie, calcolate su 3 misurazioni eseguite per ogni standard e campione:

Misurazioni standard e campione Pd	
Concentrazione (ppm)	Assorbanza
0	0
1	0,007
3	0,019
5	0,031
Campione *one pot*	0,020
Campione *two pots*	0,016

In seguito, si riporta la retta di taratura costruita con le misurazioni degli standard:



Catalizzatore *one pot*

In base all'equazione della retta di taratura $Abs = 0{,}006[Pd] + 0{,}001$ si ricava una concentrazione di palladio per il catalizzatore pari a 3,17 ppm, equivalenti a 3,17 mg/L. Per portare a volume il campione disciolto è stato utilizzato un matraccio da 100 mL, per cui risulta una quantità di metallo nel campione pari a 0,316 mg. Essendo partiti da 100 mg di catalizzatore, risulta che la percentuale di metallo rispetto al catalizzatore sia 0,32 %.

Catalizzatore *two pots*

In base all'equazione della retta di taratura $Abs = 0{,}006[Pd] + 0{,}001$ si ricava una concentrazione di palladio per il catalizzatore pari a 2,50 ppm, equivalenti a 2,50 mg/L. Per portare a volume il

campione disciolto è stato utilizzato un matraccio da 100 mL, per cui risulta una quantità di metallo nel campione pari a 0,250 mg. Essendo partiti da 100 mg di catalizzatore, risulta che la percentuale di metallo rispetto al catalizzatore sia 0,25 %.

Catalizzatore *two pots* post-CoViD

La retta di taratura per il Pd si costruisce allo stesso modo del precedente: gli standard sono stati ripreparati di fresco allo stesso modo dei precedenti, è stata fatta una nuova retta di taratura che risultava uguale alla precedente.

In base all'equazione della retta di taratura $Abs = 0{,}006[Pd] + 0{,}001$ si ricava una concentrazione di palladio per il catalizzatore pari a 2,53 ppm, equivalenti a 2,50 mg/L. Per portare a volume il campione disciolto è stato utilizzato un matraccio da 100 mL, per cui risulta una quantità di metallo nel campione pari a 0,250 mg. Essendo partiti da 100 mg di catalizzatore, risulta che la percentuale di metallo rispetto al catalizzatore sia 0,25 %.

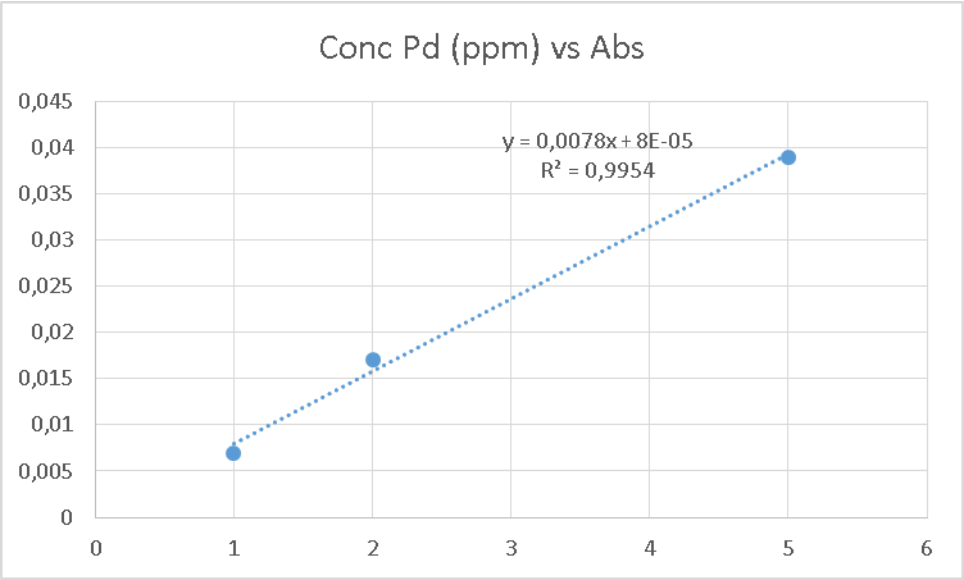
3.2.2 Determinazione del contenuto di palladio e di rame in Pd-Cu/Al_2O_3 ottenuto con preparativa *one pot*

<u>Quantificazione contenuto di palladio:</u>

La retta di taratura per il Pd si costruisce preparando 3 standard a concentrazione nota di 1, 2 e 5 ppm a partire da una soluzione madre di Pd da 1000 ppm. Come bianco viene impiegata l'acqua deionizzata utilizzata per portare a volume campione e standard. La lampada dello strumento lavora ad una lunghezza d'onda λ=244.8 nm. Vengono riportati in seguito i risultati delle assorbanze medie, calcolate su 3 misurazioni eseguite per ogni standard e campione:

Misurazioni standard e campione Pd	
Concentrazione (ppm)	Assorbanza
0	0
1	0,007
2	0,017
5	0,039
Campione	0,008

In seguito, si riporta la retta di taratura costruita con le misurazioni degli standard:



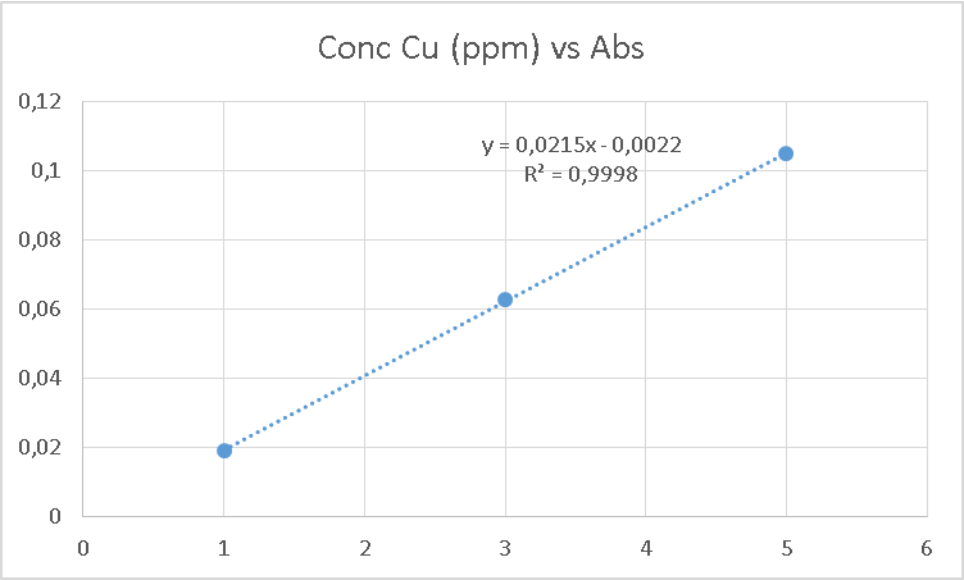
In base all'equazione della retta di taratura $Abs = 0{,}0078[Pd] + 0{,}00008$ si ricava una concentrazione di palladio per il catalizzatore pari a 1,02 ppm, equivalenti a 1,02 mg/L. Per portare a volume il campione disciolto è stato utilizzato un matraccio da 250 mL, per cui risulta una quantità di metallo nel campione pari a 0,254 mg. Essendo partiti da 100 mg di catalizzatore, risulta che la percentuale di metallo rispetto al catalizzatore sia 0,25 %.

<u>Quantificazione contenuto di rame:</u>

La retta di taratura per il Cu si costruisce preparando 3 standard a concentrazione nota di 1, 3 e 5 ppm a partire da una soluzione madre di Cu da 1000 ppm. Come bianco viene impiegata l'acqua deionizzata utilizzata per portare a volume campione e standard. La lampada dello strumento lavora ad una lunghezza d'onda λ=324.8 nm. Vengono riportati in seguito i risultati delle assorbanze medie, calcolate su 3 misurazioni eseguite per ogni standard e campione:

Misurazioni standard e campione Cu	
Concentrazione (ppm)	Assorbanza
0	0
1	0,019
3	0,063
5	0,105
Campione	0,047

In seguito, si riporta la retta di taratura costruita con le misurazioni degli standard:



In base all'equazione della retta di taratura $Abs = 0{,}0215[Pd] - 0{,}0022$ si ricava una concentrazione di palladio per il catalizzatore pari a 2,29 ppm, equivalenti a 2,29 mg/L. Per portare a volume il campione disciolto è stato utilizzato un matraccio da 250 mL, per cui risulta una quantità di metallo nel campione pari a 0,572 mg. Essendo partiti da 100 mg di catalizzatore, risulta che la percentuale di metallo rispetto al catalizzatore sia 0,57 %.

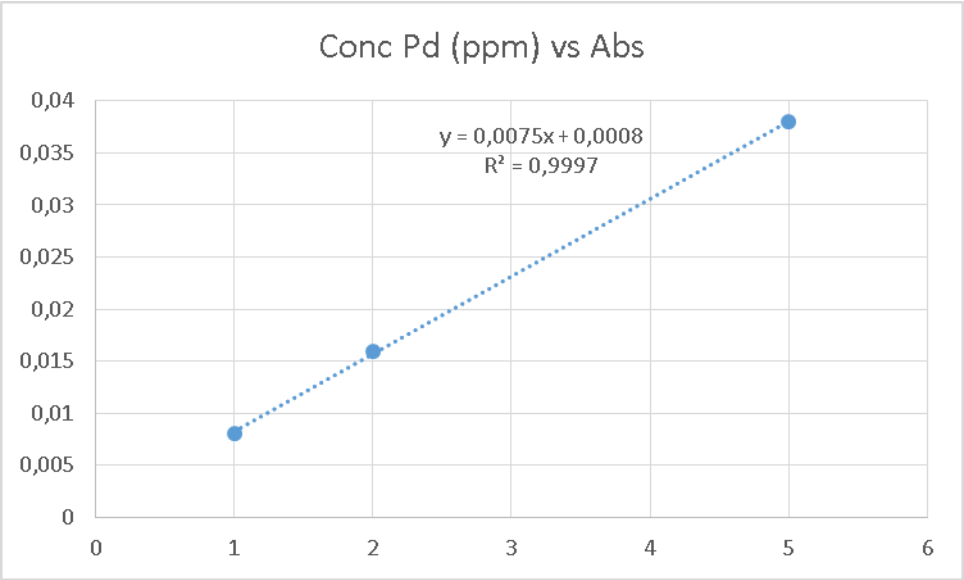
3.2.3 Determinazione del contenuto di palladio e di rame in Pd-Cu/Al_2O_3 ottenuto con preparativa *one pot* post CoViD

<u>Quantificazione contenuto di palladio:</u>

La retta di taratura per il Pd si costruisce preparando 3 standard a concentrazione nota di 1, 2 e 5 ppm a partire da una soluzione madre di Pd da 1000 ppm. Come bianco viene impiegata l'acqua deionizzata utilizzata per portare a volume campione e standard. La lampada dello strumento lavora ad una lunghezza d'onda λ=244.8 nm. Vengono riportati in seguito i risultati delle assorbanze medie, calcolate su 3 misurazioni eseguite per ogni standard e campione:

Misurazioni standard e campione Pd	
Concentrazione (ppm)	Assorbanza
0	0
1	0,008
2	0,016
5	0,038
Campione	0,012

In seguito, si riporta la retta di taratura costruita con le misurazioni degli standard:



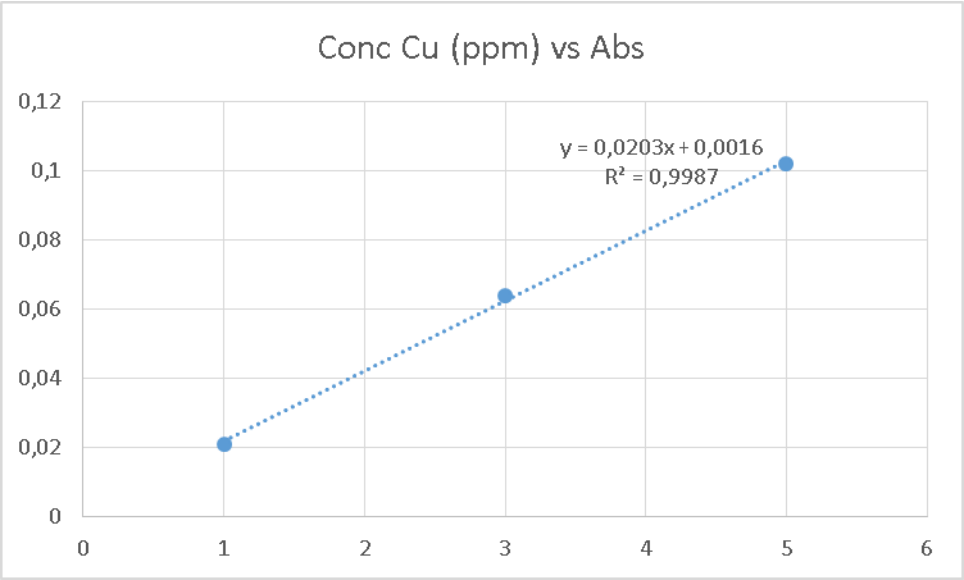
In base all'equazione della retta di taratura $Abs = 0{,}0075[Pd] + 0{,}0008$ si ricava una concentrazione di rame per il catalizzatore pari a 1,49 ppm, equivalenti a 1,49 mg/L. Per portare a volume il campione disciolto è stato utilizzato un matraccio da 50 mL, per cui risulta una quantità di metallo nel campione pari a 0,075 mg. Essendo partiti da 100 mg di catalizzatore, risulta che la percentuale di metallo rispetto al catalizzatore sia 0,075 %.

<u>Quantificazione contenuto di rame:</u>

La retta di taratura per il Cu si costruisce preparando 3 standard a concentrazione nota di 1, 3 e 5 ppm a partire da una soluzione madre di Cu da 1000 ppm. Come bianco viene impiegata l'acqua deionizzata utilizzata per portare a volume campione e standard. La lampada dello strumento lavora ad una lunghezza d'onda λ=324.8 nm. Vengono riportati in seguito i risultati delle assorbanze medie, calcolate su 3 misurazioni eseguite per ogni standard e campione:

Misurazioni standard e campione Cu	
Concentrazione (ppm)	Assorbanza
0	0
1	0,021
3	0,064
5	0,102
Campione	0,065

In seguito, si riporta la retta di taratura costruita con le misurazioni degli standard:



In base all'equazione della retta di taratura $Abs = 0{,}0203[Pd] + 0{,}0016$ si ricava una concentrazione di rame per il catalizzatore pari a 3,12 ppm, equivalenti a 3,12 mg/L. Per portare a volume il campione disciolto è stato utilizzato un matraccio da 50 mL, per cui risulta una quantità di metallo nel campione pari a 0,156 mg. Essendo partiti da 100 mg di catalizzatore, risulta che la percentuale di metallo rispetto al catalizzatore sia 0,156 %.

Il catalizzatore risulta avere una quantità di metalli pari allo 0,23 %.

3.3 *Analisi dei catalizzatori con microscopia elettronica a scansione (SEM)*

3.3.1 Pd *two pots*

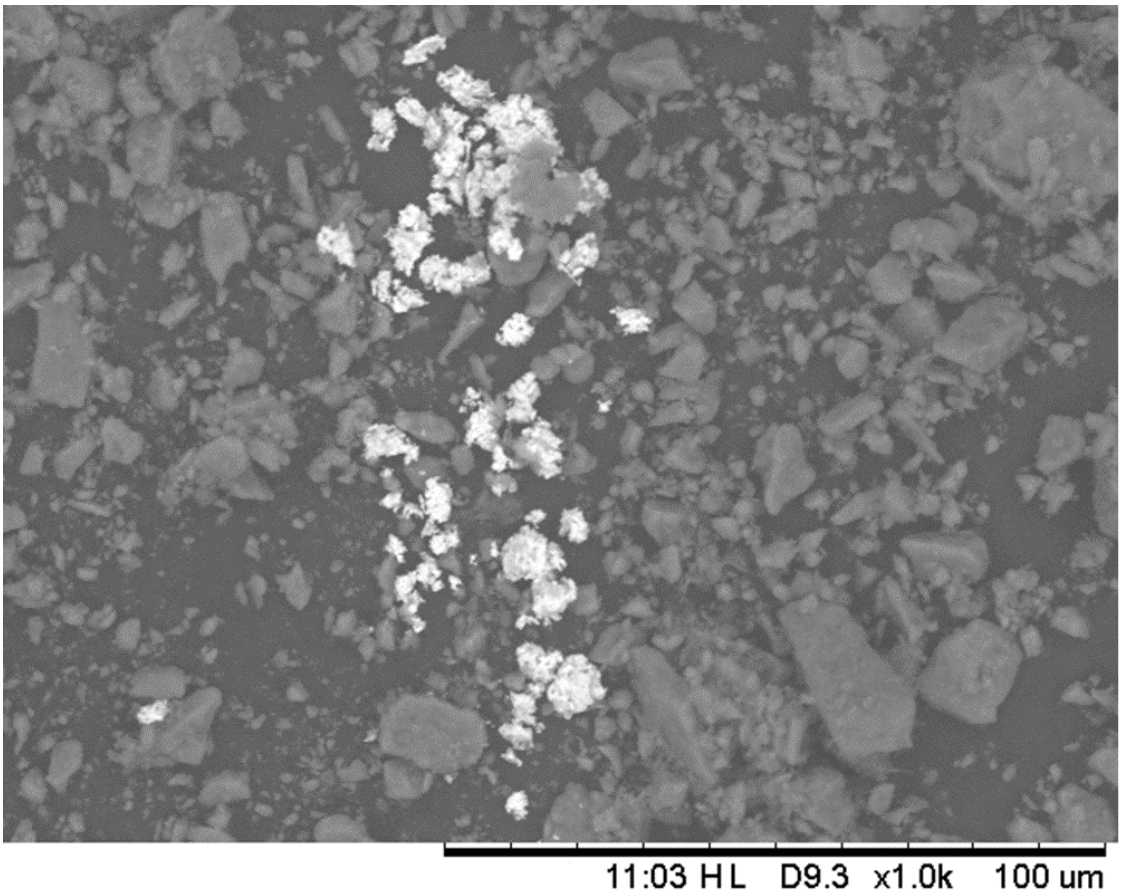


Figura 12 SEM Pd two pots ingrandimento 1000X

Nell'immagine 12 si riporta l'immagine del catalizzatore Pd *two pots*: sono ben distinguibili i centri metallici (di colore bianco) rispetto al supporto (di colore grigio). Le dimensioni dei granuli di supporto varia molto, arrivando a 200 µm. La distribuzione non omogenea delle particelle di metallo è ben evidente, e si nota come queste siano, in questo caso, di dimensioni dell'ordine dei 100-200 µm.

Figura 13 SEM Pd two pots ingrandimento 4000X

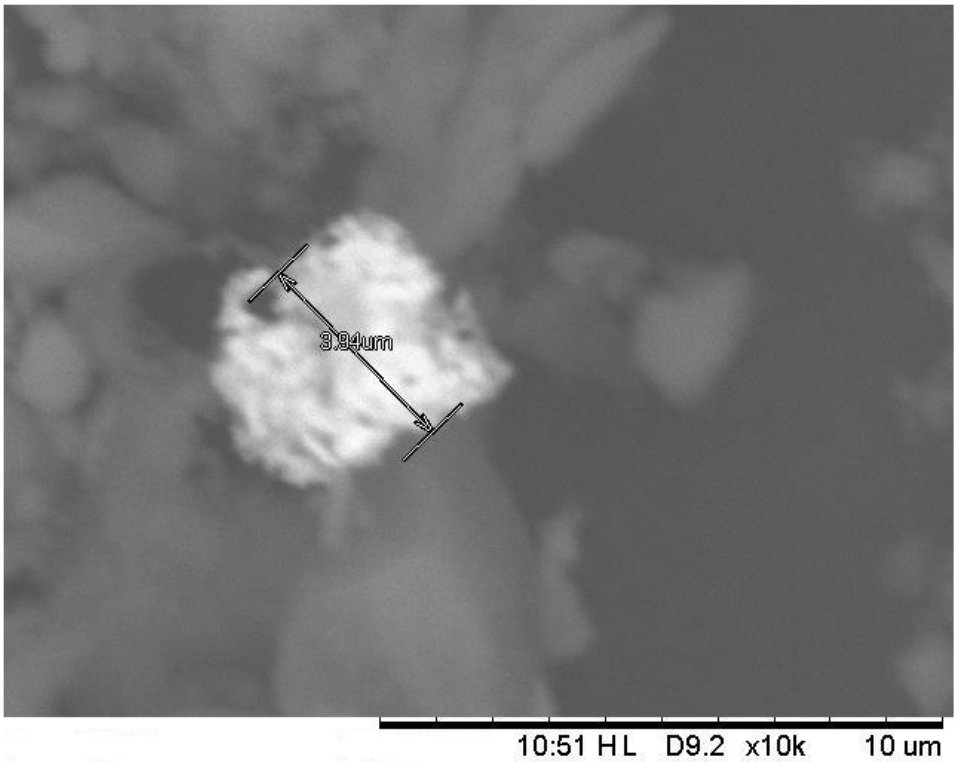


Figura 14 SEM Pd two pots ingrandimento 10000X

In queste immagini (13 e 14) si osserva come le particelle siano di dimensioni comprese tra 4 e 11 µm, e (sebbene l'immagine non sia perfettamente definita) si nota come siano irregolari e non sferoidali. Si pensa che questi siano degli aggregati secondari di particelle, creatisi durante la riduzione del metallo per sinterizzazione dei piccoli centri di Pd(0).

3.3.2 Pd-Cu 1% di metalli

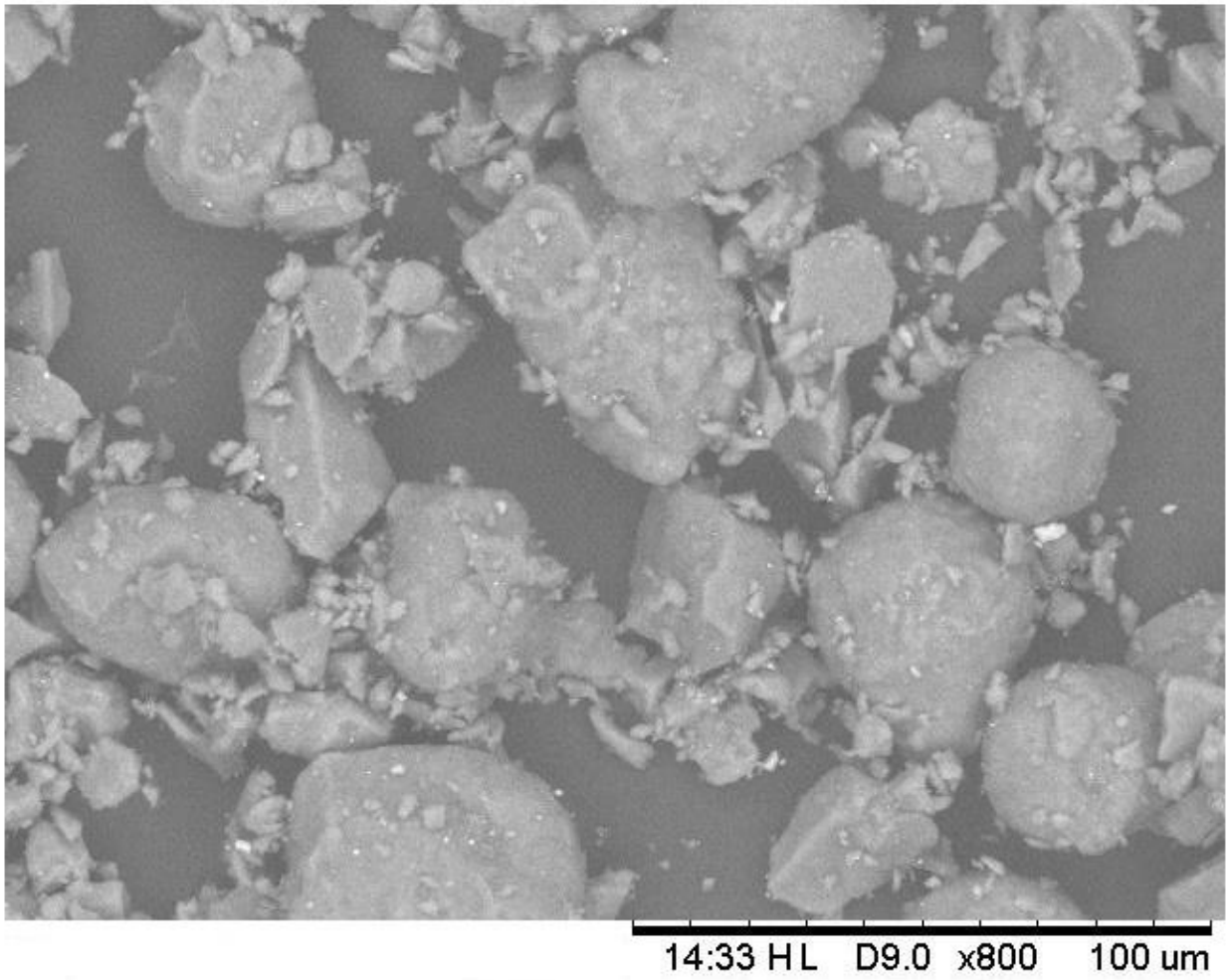


Figura 15 SEM Pd-Cu 1 % metalli ingrandimento 800X

Nell'immagine 15 è mostrata la morfologia del catalizzatore di Pd-Cu. Si nota come la distribuzione del metallo sia molto più omogeneo rispetto al Pd *two pots*: non sono presenti gli aggregati da 100 µm che si osservavano nel catalizzatore precedente.

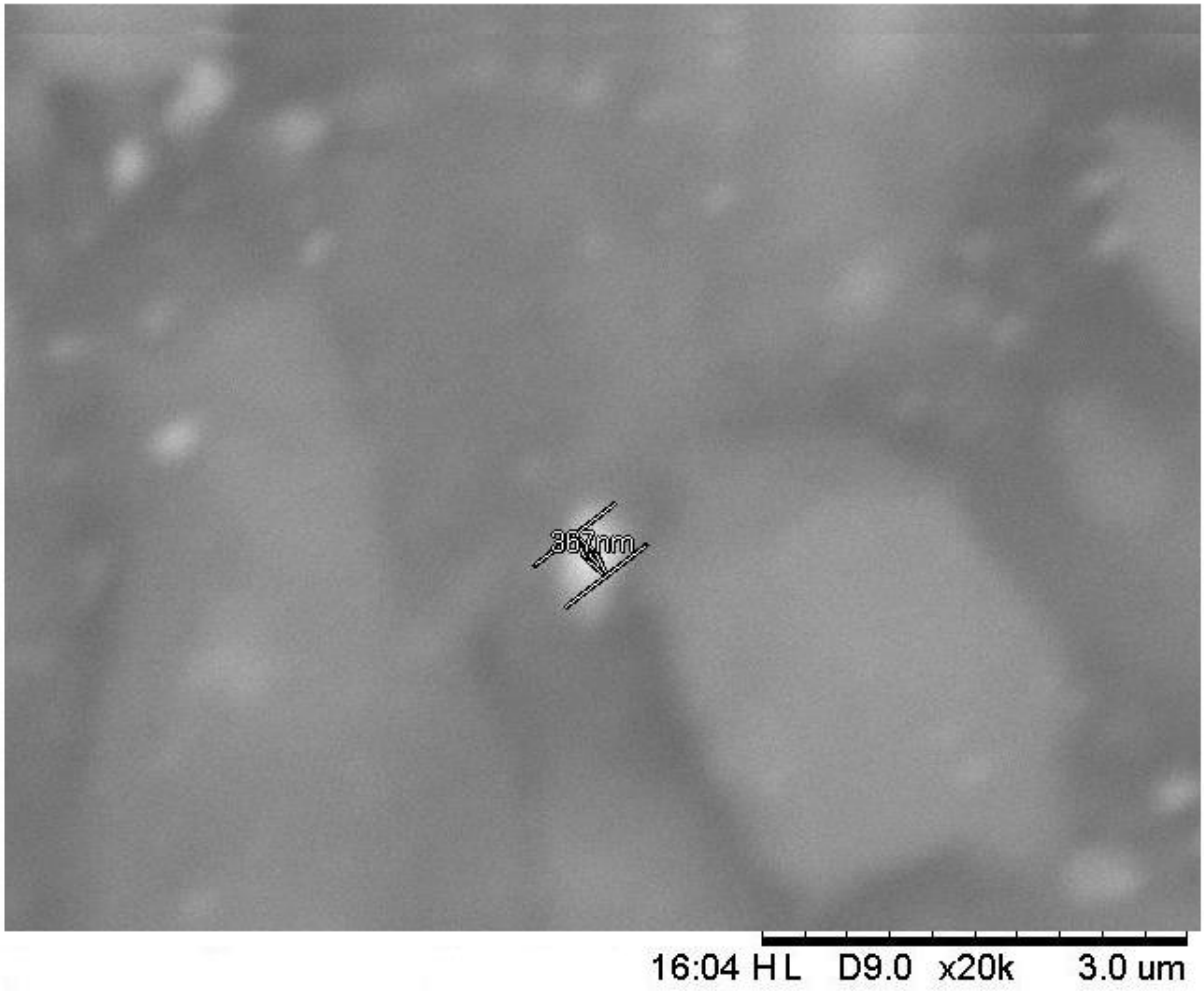


Figura 16 SEM Pd-Cu 1 % metalli ingrandimento 20000X

Nell'immagine 16 si mostra uno dei centri metallici: come si può notare le dimensioni risultano intorno ai 370 nm, inoltre (sebbene le immagini siano scarsamente definite) si nota come anche questi centri metallici non sono particelle sferoidali, come ci si aspetterebbe. I fenomeni di sinterizzazione sono avvenuti anche in questo caso. Non è stato possibile discernere i centri metallici di palladio da quelli di rame, così come non è stato possibile vedere se i due metalli fossero presenti negli stessi centri metallici.

3.3.3 Pd *one pot*

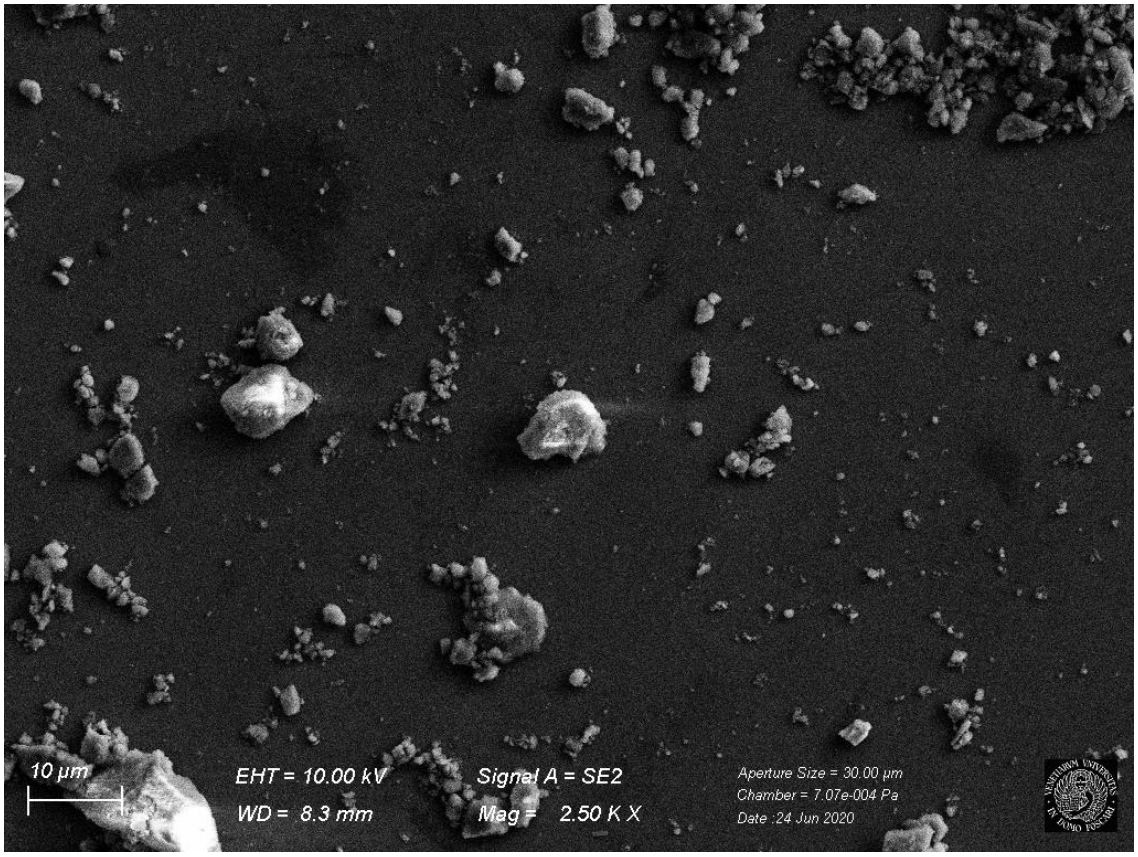


Figura 17 SEM Pd one pot ingrandimento 2500X

Le particelle di allumina del catalizzatore Pd *one pot* sono più piccole rispetto a quelle dei due precedenti catalizzatori analizzati finora: nei casi precedenti si vedevano granuli di dimensione di 200 µm, mentre in questo caso non superano i 20 µm. Con questa scala è possibile notare la presenza dei primi centri metallici (regioni chiare) sul supporto (particolato grigio).

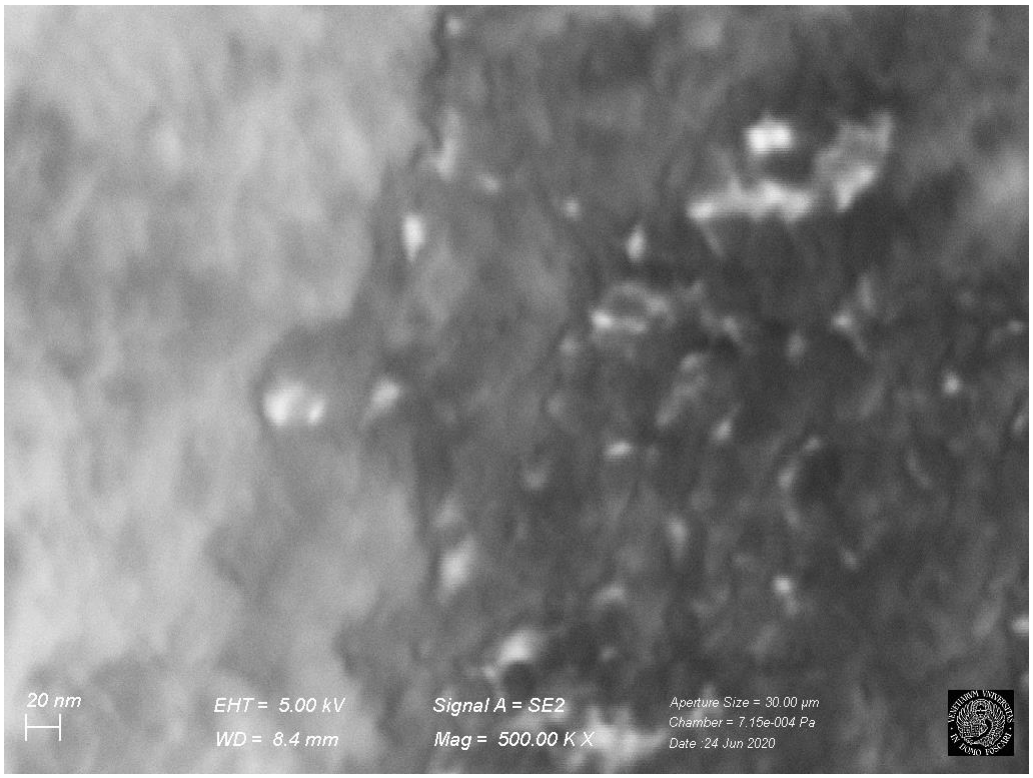


Figura 18 SEM Pd one pot ingrandimento 500000X

Dall'immagine 18 è possibile notare la presenza di centri metallici di dimensioni nanometriche: secondo la scala fornita dallo strumento, le dimensioni vanno dai 20 ai 120 nm. Confrontandole con le dimensioni del catalizzatore di Pd *two pots*, si nota come quest'ultimo abbia particelle di dimensione micrometrica, quindi più grandi rispetto al Pd *one pot*: questo spiega la maggiore attività di quest'ultimo rispetto al Pd *two pots*.

3.3.4 Pd *two pots* post CoViD

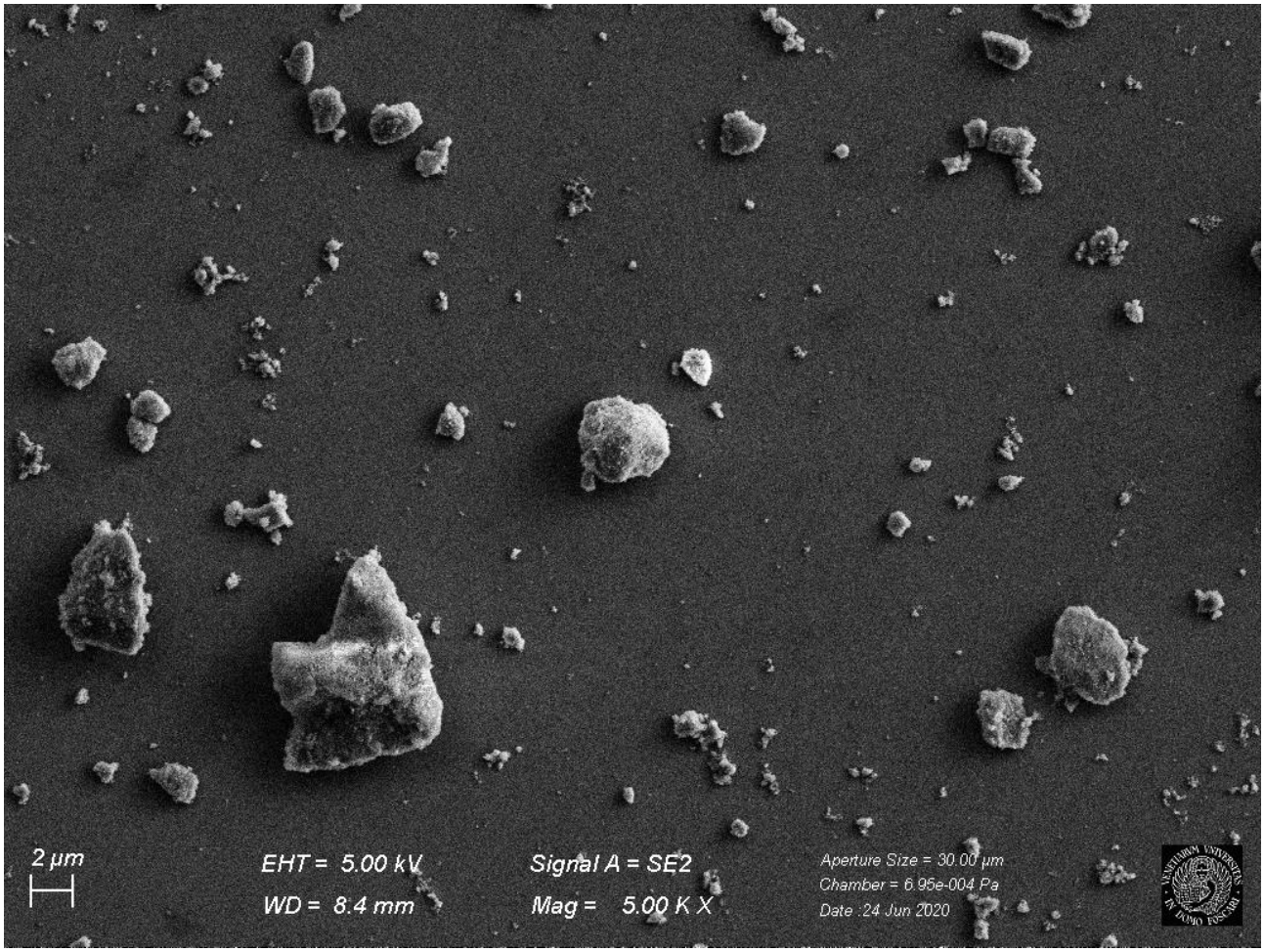


Figura 19 SEM Pd two pots post CoViD ingrandimento 5000X

Anche nel caso del Pd *two pots* post CoViD si osservano granuli di allumina di dimensioni inferiori rispetto al suo omologo pre CoViD: le dimensioni del nuovo catalizzatore non superano i 10 µm di dimensione.

Figura 20 SEM Pd two pots post CoViD ingrandimento 100000X

Nell'immagine 20 è possibile osservare un singolo centro metallico di 100 nm di dimensione (regione bianco – grigio chiaro)

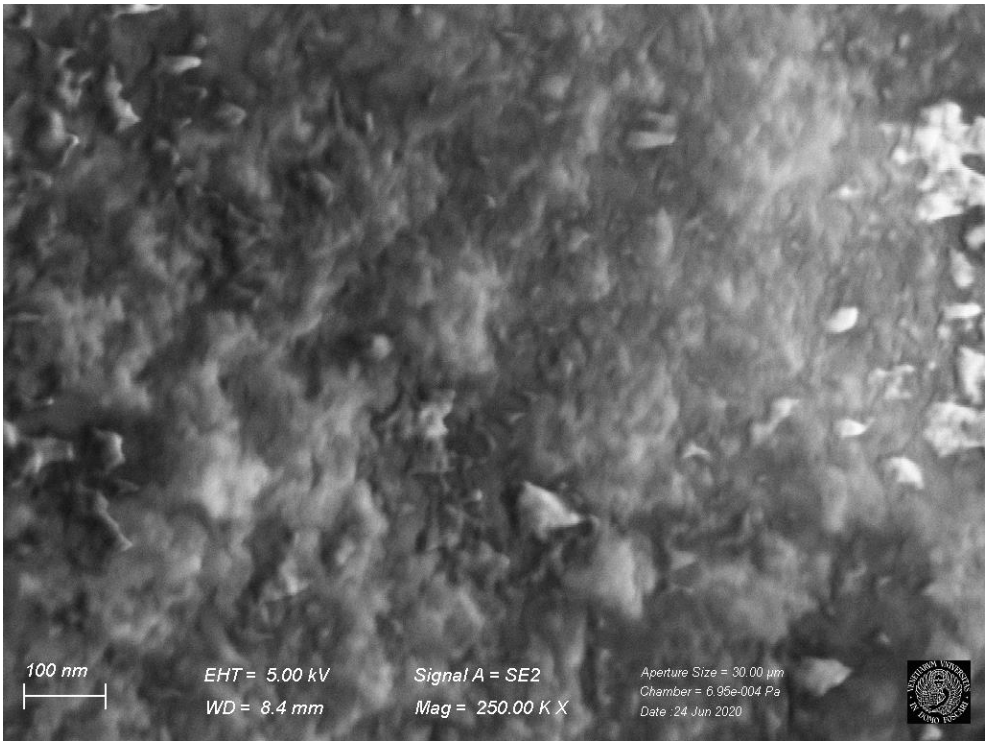


Figura 21 SEM Pd two pots post CoViD ingrandimento 250000X

Altre immagini, come la 21, mostrano altri centri metallici (sul bordo dell'immagine) di dimensioni 100 nm e inferiori: anche in questo caso le particelle metalliche risultano di dimensioni inferiori rispetto al Pd *two pots* pre CoViD, e spiega perché anche il catalizzatore in esame sia più attivo del suo omologo.

3.3.5 Pd-Cu 0.3 % di metalli

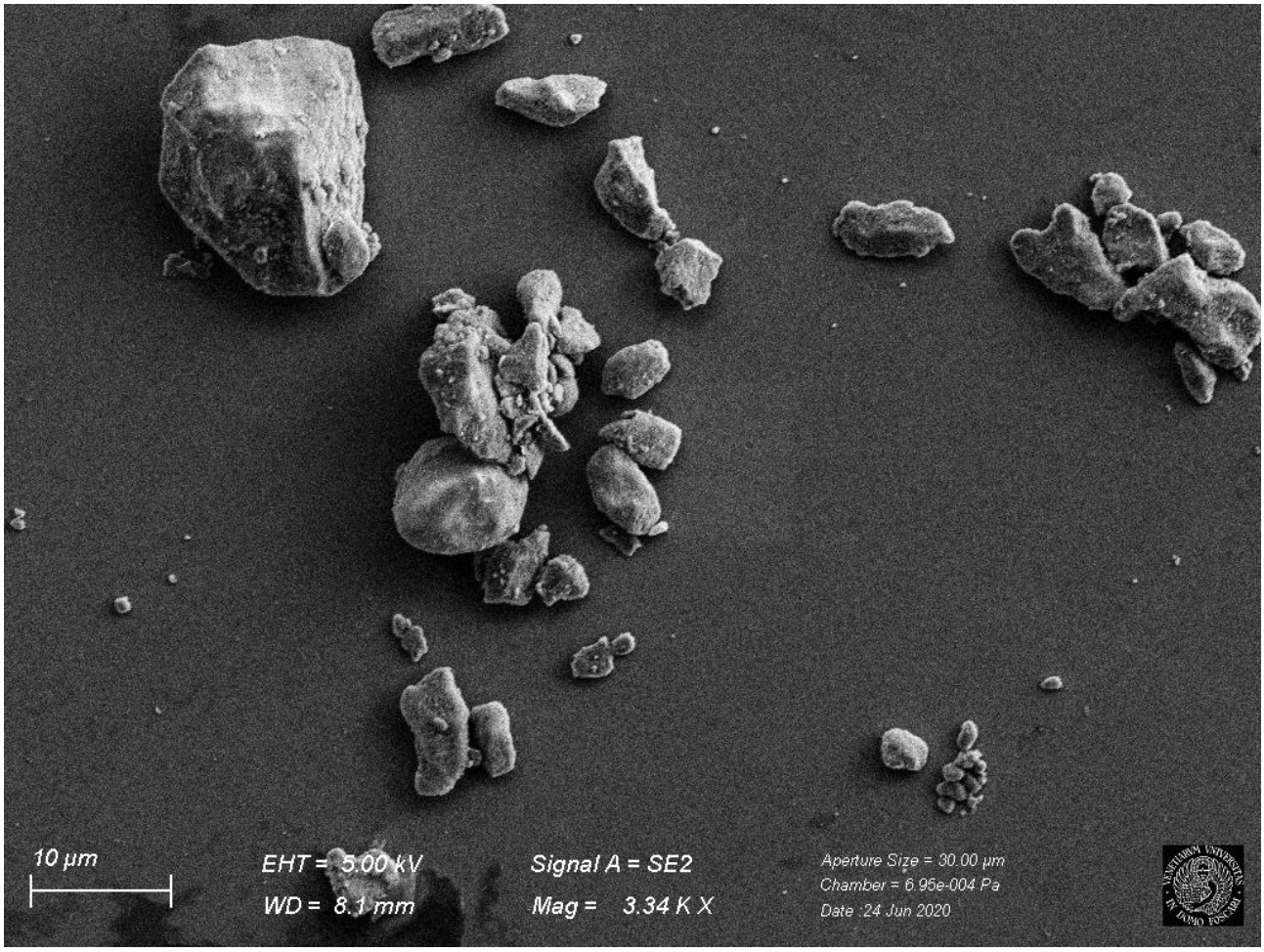


Figura 22 SEM Pd-Cu 0.3 % metalli ingrandimento 3340X

L'ultimo catalizzatore esaminato è Pd-Cu con 0.3 % di metalli preparato post CoViD: anche in questo caso si osservano granuli di allumina di dimensioni dell'ordine dei 10 µm e inferiori. Già a questa scala è possibile notare la presenza dei primi centri metallici.

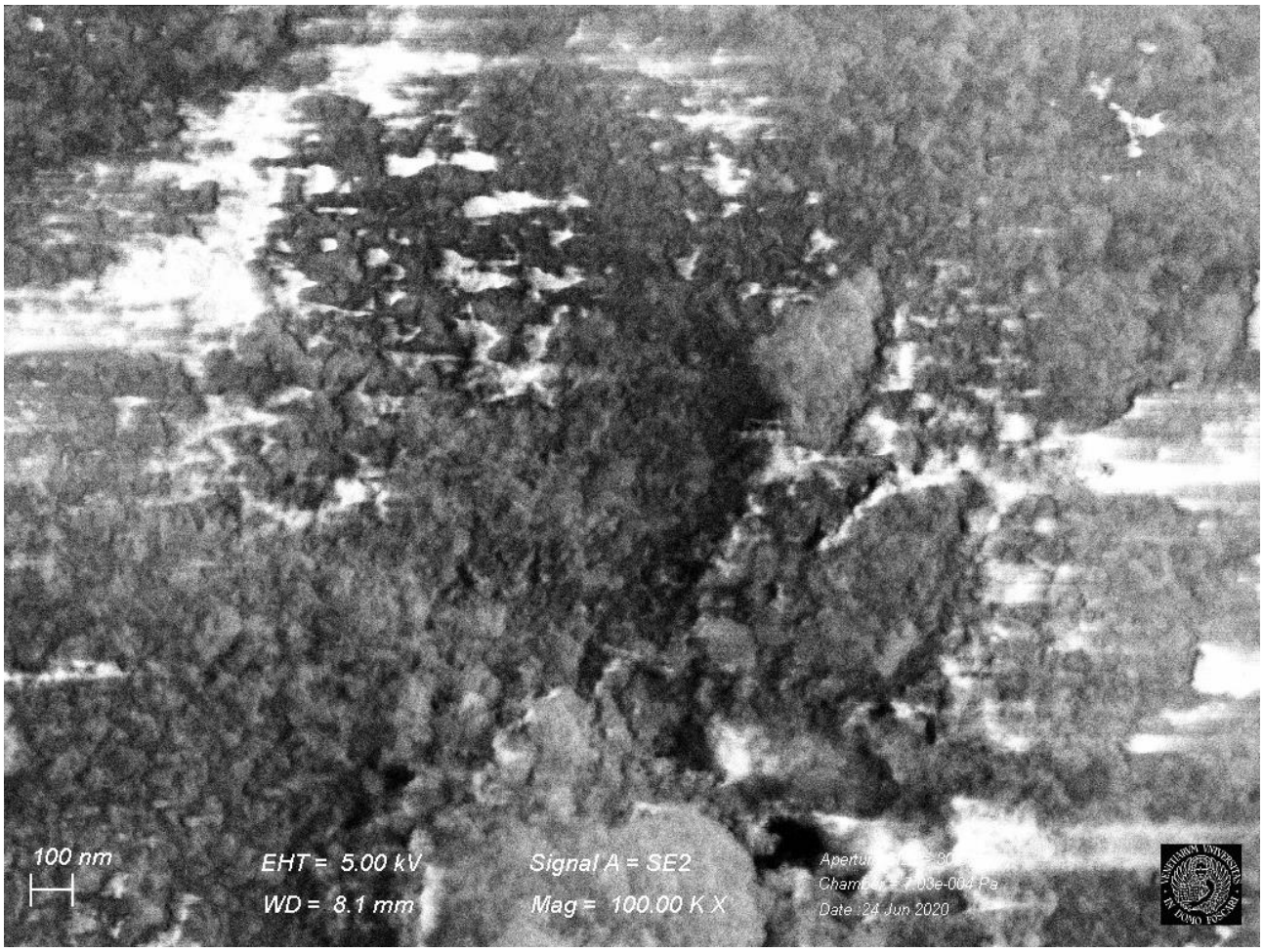
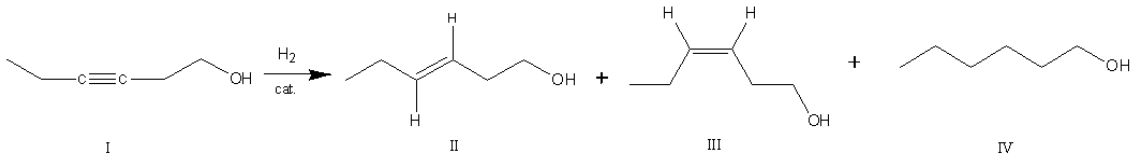


Figura 23 SEM Pd-Cu 0.3 % metalli ingrandimento 100000X

Dall'immagine 23 è possibile osservare la dimensione dei centri metallici, che risultano nell'ordine dei 100 – 300 nm. Anche in questo caso non è stato ovviamente possibile distinguere il Pd dal Cu: in futuri lavori ci si propone di utilizzare uno strumento che presenti anche l'analisi qualitativa dei campioni, in modo da poter verificare se i centri metallici di palladio e di rame risultino separati o formino leghe.

3.4 Prove di Reattività

Riduzione del 3-esin-1-olo



La riduzione del 3-esin-1-olo a (Z)-3-esen-1-olo è una reazione importante nell'industria dei cosmetici: l'alchenolo è infatti una fragranza dall'odore di erba tagliata di fresco, utilizzabile come "nota verde" per la produzione di profumi.

Il fatto che l'isomero responsabile dell'odore caratteristico fosse lo (Z) è stato scoperto nel 1938 da Stoll e Rouvé: a partire da metil-etil chetone sintetizzarono, attraverso una serie di reazioni, il 3-esin-1-olo che poi riducevano con palladio colloidale in acqua [55].

Più recentemente è stato utilizzato un catalizzatore di Lindlar modificato con manganese per la riduzione dell'esinolo, utilizzando pentano come solvente [56], oppure acetato di nichel e sodio boroidruro in miscela acqua e metanolo [57]. Entrambe le reazioni sono difficilmente impiegabili in ambito industriale, in quanto utilizzano sostanze considerate pericolose (pentano e chinolina) oppure riducenti costosi (sodio boroidruro). Data la letteratura trovata riguardante la riduzione parziale con catalizzatori bimetallici ed a basso contenuto di metallo, si è pensato di provare la riduzione del 3-esin-1-olo, ottimizzando le quantità di (Z)-3-esen-1-olo ottenute da questa reazione tramite screening delle condizioni di lavoro.

La sperimentazione ha riguardato l'idrogenazione stereoselettiva del 3-esin-1-olo a (Z)-3-esen-1-olo, una fragranza di odore di erba tagliata di fresco. Per cercare di raggiungere questo obiettivo sono state variate diverse condizioni di reazioni quali temperatura, tempo di reazione, rapporto molare substrato/metallo, solvente ed impiego di additivi. Tutte le prove effettuate sono descritte nelle tabelle sotto riportate.

Tabella 1: Idrogenazione del 3-esin-1-olo catalizzata da Pd *two pots*

Prova	Subs./Pd (moli)	T (°C)	t (min)	Conversione %[a]	Resa **(III)** % [a]	Resa **(II)** %[a]	Resa **(IV)** %[a]
1	500	25	10	6.0	6.0	-	-
2	500	25	30	28.7	27.2	0.8	0.7
3	500	25	60	64.2	58.9	3.1	2.2
4	500	25	90	100	64.0	19.4	15.6
5	500	40	10	13	12.7	0.3	-
6	500	40	30	45.3	43.7	1.3	0.3
7	500	40	60	98.5	74.2	16.6	7.7
8	1000	40	10	5.5	5.5	-	-
9	1000	40	30	24.8	23.5	0.7	-
10	1000	40	60	57.6	55	2.1	0.5
11	1000	40	90	90	80.5	7.4	2.1

Dati analisi: substrato = 138.4 mg (1.41 mmol); p(H_2) = 0.1 Mpa; solvente isopropanolo (10 mL).

[a] Determinata per via gascromatografica

Le prime prove di idrogenazione del 3-esin-1-olo sono state condotte a 25 °C, 0,1 MPa di H_2 (mantenuta per tutte le prove eseguite successivamente) e rapporto molare substrato : Pd di 500:1. Si nota che la reazione è molto veloce: si ha conversione completa dopo 90 minuti (tabella 1 prova 4), a scapito di una selettività non ottimale per l'isomero (Z) (**III**). Difatti, man mano che la conversione aumenta, si forma anche l'isomero (E) (**II**) (19.4 %) ed il prodotto saturo, l'esanolo (**IV**) (15.6 %). La reazione è stata poi condotta a tempi più brevi ma a 40 °C: dopo 60 minuti (tabella 1 prova 7) si hanno conversioni quasi complete ma si formano comunque, oltre al 74.2 % di isomero (Z), anche il 16.6 % di (E) ed il 7.7 % di prodotto saturo. Migliori risultati si ottengono mantenendo una temperatura di 40 °C ma con un rapporto substrato : Pd di 1000:1. Dopo 60 minuti di reazione

(tabella 1 prova 10) si ottiene una conversione del 57.6 % ed una selettività del 95.5 % verso il prodotto (Z) mentre sia l'isomero (E) e che l'esanolo sono presenti solo in tracce. Protraendo la reazione fino a 90 minuti (tabella 1 prova 11) si ha conversione del 90 %, ma oltre al desiderato isomero (Z) (80.5 % di resa) si osserva la formazione di maggiori quantità di (E) (**II**) (7.4 % resa) e di esanolo (2.1 % resa).

Tabella 2: Idrogenazione del 3-esin-1-olo catalizzata da Pd *two pots*

Prova	t (min)	Conversione %[a]	Resa **(III)** %[a]	Resa **(II)** %[a]	Resa **(IV)** %[a]
1	10	2.5	2.5	-	-
2	30	11.5	11.2	0.3	-
3	60	31.6	30.8	0.8	-
4	90	56.8	55.0	1.6	0.2
5	120	68.7	65.9	2	0.8
6	150	94.3	89.9	3.4	1
7	180	100	76	18.5	5.5

Dati analisi: substrato = 138.4 mg (1.41 mmol); rapporto molare subs./Pd 2000:1; T = 60 °C; $p(H_2)$ = 0,1 MPa; solvente isopropanolo (10 mL).

[a] Determinata per via gascromatografica

Visti i risultati ottenuti riportati in tabella 1, si è pensato di operare impiegando un rapporto molare substrato : Pd a 2000:1 ad una temperatura di 60°C. Dopo 90 minuti di reazione (tabella 2 prova 4) si ha una conversione del 56.8 % e selettività del 97 % verso l'isomero (Z). Un risultato decisamente migliore e sicuramente uno tra i migliori ottenuti è stato raggiunto dopo 150 minuti con una conversione del 94.3 % (tabella 2 prova 6) con formazione del prodotto (Z) (89.9 % di resa, 95.3 % di selettività) e minime quantità di isomero (E) (3.4 % di resa) e di esanolo (1 % di resa). Portando a conversioni quantitative purtroppo diminuisce la quantità di prodotto desiderato (**III**) (76 %) ed aumenta considerevolmente l'isomero (E) (18.5 %) e l'esanolo (5.5 %)

Tabella 3: Idrogenazione del 3-esin-1-olo catalizzata da Pd *two pots* in presenza di NH_4Cl e $CH_3COONa \cdot 3\ H_2O$

Prova	t (min)	Conversione %[a]	Resa **(III)** %[a]	Resa **(II)** %[a]	Resa **(IV)** %[a]
1	10	0	-	-	-
2	30	0	-	-	-
3	60	0	-	-	-
4	90	2.4	2.4	-	-
5	120	6.6	6.6	-	-
6	150	38.1	36.9	1.2	-
7	180	89.3	86.5	2.6	-
8	210	100	93.1	5.2	1.7

Dati Analisi: substrato = 138.4 mg (1,41 mmol); rapporto molare subs./Pd 500:1; T = 25 °C; $p(H_2)$ = 0.1 MPa; solvente isopropanolo (10 mL); aggiunti additivi in rapporto molare subs.:additivo 1:1 (75 mg di NH_4Cl e 192 mg $CH_3COONa \cdot 3H_2O$).

[a] Determinata per via gascromatografica

E' noto che agenti dopanti possono variare l'attività e la selettività di catalizzatori eterogenei [58]. In questa ottica, precedenti lavori eseguiti nel gruppo di ricerca in cui è stato svolto il lavoro di tesi utilizzavano acetato d'ammonio per aumentare la resa in (Z)-3-esin-1-olo [59]. È stata fatta allora una prova per verificare l'azione di tali additivi, utilizzando però una miscela di sali che contenesse entrambi gli ioni, ossia cloruro d'ammonio e acetato di sodio. Come si può notare, il catalizzatore risulta meno attivo dopo l'aggiunta di questi additivi, ma la selettività risulta fortemente incrementata. Dopo 180 minuti di reazione (tabella 3 prova 7) si ha una conversione dell'89,3 %, con addirittura una selettività del 96,7 % verso l'isomero (Z); il restante 2,6% è rappresentato dall'isomero (E) e risulta completamente assente il prodotto di idrogenazione completa. Portando la reazione a conversioni complete, dopo 210 minuti (tabella 3 prova 8), si ha una selettività inferiore in prodotto (Z) (93.1 %) ed una maggiore quantità di prodotto (E) (5.2 %), accompagnata da modesta

formazione di esanolo (1.7 %), che finora non si era mai osservato. L'aggiunta di questo additivo permette quindi di meglio modulare il decorso della reazione pur se a scapito della attività del catalizzatore.

Tabella 4: Idrogenazione del 3-esin-1-olo catalizzata da Pd *two pots* con additivi in isopropanolo

Prova	Additivo	t (min)	Conversione %[a]	Resa **(III)** %[a]	Resa **(II)** %[a]	Resa **(IV)** %[a]
1	NH_4Cl	10	0	-	-	-
2	NH_4Cl	30	10.0	10.0	-	-
3	NH_4Cl	60	24.4	24.4	-	-
4	NH_4Cl	90	45.5	40.3	3	2.2
5	NH_4Cl	120	67.9	60	4.3	3.6
6	NH_4Cl	150	88.7	76.3	7.1	5.3
7	NH_4Cl	180	100	80.5	10.6	8.9
8	CH_3COONa	10	0	-	-	-
9	CH_3COONa	30	13.6	13.6	-	-
10	CH_3COONa	60	60.1	60.1	-	-
11	CH_3COONa	90	100	86.8	9.7	3.5
12	CH_3COONa	120	100	66.4	19.7	13.9

Dati analisi: substrato = 138.4 mg (1,41 mmol); rapporto molare subs./Pd 500:1; T = 25 °C; $p(H_2)$ = 0.1 MPa; solvente isopropanolo (10 mL); aggiunte 1.41 mmol di additivo.

[a] Determinata per via gascromatografica

Si è pensato di verificare se solo uno dei due ioni, acetato o ammonio, fosse il responsabile dell'aumento di selettività verso l'isomero (Z). Si nota come l'attività del catalizzatore sia maggiore aggiungendo solo uno degli additivi, rispetto che ad aggiungerli entrambi: dopo 90 minuti di

reazione (tabella 3 prova 4), in presenza della miscela di sali si hanno conversioni solo del 2.4 %. Si osserva però che se si aggiunge il solo cloruro d'ammonio, dopo 90 minuti (tabella 4 prova 4) si hanno conversioni del 45.5 %, di cui l'88.6 % è isomero (Z), mentre se si aggiunge solo acetato di sodio, dopo 90 minuti si hanno conversioni quantitative, con 86.8 % di isomero (Z). Nel caso dell'impiego di questo sale da solo è da mettere in evidenza la prova a 60 minuti (tabella 4 prova 10) in cui si ottiene il 60 % di conversione e 100 % di selettività verso il prodotto (Z). In particolare, nel caso dell'acetato di sodio, si nota che portando avanti la reazione dopo conversione massima si ha la formazione di maggiori quantità di isomero (E) e di prodotto saturo. Ciò rappresenterebbe un supporto all'ipotesi che la saturazione del doppio legame avvenga preferenzialmente sull'isomero (E) ottenuto da isomerizzazione del prodotto (Z).

Tabella 5: Idrogenazione del 3-esin-1-olo catalizzata da Pd *two pots* in CPME

Prova	Subs./Pd (mol)	t (min)	Conversione %[a]	Resa **(III)** %[a]	Resa **(II)** %[a]	Resa **(IV)** %[a]
1	500	10	51.6	51.6	-	-
2	500	60	100	-	-	100
3	1000	10	2.0	2.0	-	-
4	1000	30	71.9	68.7	2.1	1.1
5	1000	60	97.6	85.3	6.1	6.2
6	2000	120	54.3	52.1	1.8	0.4
7	2000	150	69.9	67.5	2	0.4
8	2000	180	89.7	83.0	2.2	0.5
9	2000	210	100	85.4	13.6	1

Dati analisi: substrato = 138.4 mg (1.41 mmol); T = 25 °C; $p(H_2)$ = 0.1 MPa; solvente CPME (10 mL).

[a] Determinata per via gascromatografica

Per verificare l'influenza del solvente sull'andamento della reazione sono state eseguite delle prove di reazione in ciclopentil metil etere (CPME), lo stesso solvente utilizzato durante la preparazione dei catalizzatori e noto per essere poco tossico. Le prove dimostrano come il catalizzatore sia più attivo in questo solvente rispetto che in isopropanolo ma meno selettivo: infatti, a 25 °C per 60 minuti, con un rapporto molare substrato : Pd di 500:1 (tabella 5 prova 2) usando CPME si ha conversione completa del 3-esin-1-olo a esanolo, mentre alle stesse condizioni ma con solvente isopropanolo (tabella 1 prova 3) si ha 64.2 % di conversione con 58.9 % di resa in isomero (Z). Se da un lato si ha maggiore attività del catalizzatore, di contro si ha minor selettività verso l'isomero (Z): ad esempio a 25 °C, rapporto molare substrato : metallo 1000:1 a 60 minuti (tabella 1 prova 10) con solvente isopropanolo si ha selettività del 95.5 %, mentre nelle stesse condizioni (tabella 5 prova 5) con CPME si ha 87.4 % di selettività. Lavorando con un rapporto molare substrato : Pd 2000:1 la velocità di reazione diminuisce fortemente ed occorrono 210 minuti per arrivare a conversione completa (tabella 5 prova 9).

Tabella 6: Idrogenazione del 3-esin-1-olo catalizzata da Pd *two pots* in acqua

Prova	t (min)	Conversione %[a]	Resa **(III)** %[a]	Resa **(II)** %[a]	Resa **(IV)** %[a]
1	10	0	-	-	-
2	30	7.6	7.6	-	-
3	60	16.2	16.2	-	-
4	90	24.1	24.1	-	-
5	120	30.0	30.0	-	-
6	150	39.5	39.5	-	-
7	180	48.4	46.9	1.5	-
8	210	70.6	68.0	2.6	-

Dati analisi: substrato = 138.4 mg (1.41 mmol); rapporto molare subs./Pd 500:1; T = 25 °C; $p(H_2)$ = 0.1 MPa; solvente acqua (10 mL).

[a] Determinata per via gascromatografica

Si è poi pensato di fare dei test di riduzione parziale del 3-esin-1-olo nel solvente *green* per eccellenza: l'acqua. In questo solvente l'attività del catalizzatore risulta fortemente ridotta ma la selettività verso il prodotto (Z) è molto buona: dopo 210 minuti (tabella 6 prova 8) si ha una conversione del 70.6 % e selettività del 96.3 % rispetto al prodotto desiderato. Considerati però i lunghi tempi di reazione la sperimentazione in acqua non è proseguita.

Tabella 7: Idrogenazione del 3-esin-1-olo catalizzata da Pd *two pots* senza solvente

Prova	Subs./Pd (moli)	t (min)	Conversione %[a]	Resa **(III)** %[a]	Resa **(II)** %[a]	Resa **(IV)** %[a]
1	500	60	4.5	4	0.5	-
2	1000	150	10.3	9.8	0.5	-

Dati analisi: substrato = 449.5 mg (4.58 mmol) (ripreso con 5 mL di CPME); T = 25 °C; $p(H_2)$ = 0.1 MPa; solvente nessuno.

[a] Determinata per via gascromatografica

In un'ottica di una chimica sempre meno inquinante abbiamo cercato di limitare quanto più possibile l'uso dei solventi. Adottando questo principio si è pensato di provare a fare la reazione in assenza di solventi, utilizzando alla fine del CPME solo per estrarre i campioni da analizzare al GC. I risultati sono però stati deludenti, non solo in termini di conversione ma anche di bassa selettività, se paragonati alle prove con l'uso di solventi, probabilmente per scarsa interazione tra il substrato, il catalizzatore e l'idrogeno.

Tabella 8: Idrogenazione del 3-esin-1-olo catalizzata da Pd *one pot* in isopropanolo

Prova	Subs./Pd (moli)	t (min)	Conversione %[a]	Resa **(III)** %[a]	Resa **(II)** %[a]	Resa **(IV)** %[a]
1	500	10	22.5	21.3	0.8	0.4
2	500	30	100	82.9	12.1	5
3	500	60	100	0.5	4.1	95.4
4	500	90	100	-	-	100
5	1000	10	15	15	-	-
6	1000	30	66.7	63.2	3.5	-
7	1000	60	100	14.4	37.8	47.8
8	2000	10	2.8	2.8	-	-
9	2000	30	8.3	8.3	-	-
10	2000	60	18.6	18.6	-	-
11	2000	90	31.1	31.1	-	-
12	2000	120	48.8	45.3	1.9	1.6
13	2000	150	62.8	57.9	2.8	2.1
14	2000	180	77.5	70.2	4.4	2.9
15	2000	210	89.3	76.6	7.2	4.5

Dati analisi: substrato = 138.4 mg (1.41 mmol); T = 25 °C; $p(H_2)$ = 0.1 MPa; solvente isopropanolo (10 mL).

[a] Determinata per via gascromatografica

Il secondo catalizzatore usato in questo lavoro di tesi utilizza sempre il palladio come metallo ma è stato preparato con un metodo in un solo stadio (*one pot*). Questo catalizzatore risulta molto più attivo del suo corrispettivo prodotto in due stadi: a 25 °C, in isopropanolo, con rapporto molare

substrato : Pd 500:1 per 30 minuti di reazione (tabella 8 prova 2) si ha già conversione completa con formazione dell'82.9 % di prodotto (Z), 12.1 % di (E) e 5 % di alcol saturo (**IV**). Nel caso del catalizzatore *two pots*, nelle stesse condizioni (tabella 1 prova 2), si ha solo il 28.7 % di conversione. Protraendo la reazione per tempi più lunghi (60 minuti) si hanno rese quasi quantitative nel solo prodotto saturo (**IV**). Aumentando il rapporto molare substrato : Pd a 1000:1 si osserva una leggera diminuzione del'attività: dopo 30 minuti la conversione è 66.7 % con una selettività in prodotto (Z) del 94.8 % (tabella 8 prova 6). A conversioni complete (tabella 8 prova 7) però si forma il 47.8 % di esanolo, quindi occorre fermare la reazione a tempi più brevi. Nel caso di rapporti substrato : catalizzatore di 2000:1 il decorso della reazione rallenta ulteriormente: dopo 150 minuti si ha il 62.8 % di conversione con selettività in prodotto desiderato del 92.2 % (tabella 8 prova 13). Trascorsi 210 minuti (tabella 8 prova 15) non si raggiungono ancora conversioni complete ma si osserva già una diminuzione di selettività: si ha infatti una conversione del 89.3 %, con una resa in prodotto (Z) del 76.6 % (pari ad una selettività dell'85.8 %), una resa in (E) del 7.2 % ed una in esanolo del 4.5 %.

Tabella 9: Idrogenazione del 3-esin-1-olo catalizzata da Pd-Cu *one pot* in isopropanolo

Prova	T (°C)	t (min)	Conversione %[a]	Resa **(III)** %[a]	Resa **(II)** %[a]	Resa **(IV)** %[a]
1	25	10	7.2	7.0	0.2	-
2	25	30	33.0	31.3	1.3	0.4
3	25	60	68.0	63.5	3.3	1.2
4	25	90	90.1	81.9	6.1	2.1
5	40	10	16.3	15.8	0.5	-
6	40	30	61.0	58.5	2.0	0.5
7	40	60	90.7	83.9	5.7	1.1
8	40	90	95.3	84.2	8.7	2.4

Dati analisi: substrato = 138.4 mg (1.41 mmol); rapporto molare subs./Pd 500:1; $p(H_2)$ = 0.1 MPa; solvente isopropanolo (10 mL).

[a] Determinata per via gascromatografica

Anche il rame riveste un ruolo importante in questo tipo di reazioni; ad esempio, questo metallo è capace di ridurre il propino a propene [33], e considerato il suo basso costo ripetto al Pd abbiamo pensato di preparare un catalizzatore bimetallico Cu-Pd/Al_2O_3.

Il primo catalizzatore bimetallico prodotto in questo lavoro di tesi utilizza Pd (0.3 % in peso) e Cu (0.7 % in peso) come metalli, ed è stato prodotto con una preparativa in un solo stadio. Questo catalizzatore risulta meno attivo ma presenta una buona selettività: a 25° C per 90 minuti, con rapporto molare substrato : Pd 500:1 (calcolato considerando il solo Pd come metallo), isopropanolo come solvente si ha 90.1 % di conversione e 81.9 % di resa in (Z) (pari ad una selettività del 90.9 %) (tabella 9 prova 4). Facendo un confronto con i catalizzatori a base di solo Pd, nelle stesse condizioni di reazione sopra riportate il catalizzatore definito *two pots* dà conversioni quantitative e 64 % di resa in prodotto (Z) (tabella 1 prova 4) mentre il catalizzatore *one pot* ha fornito esclusivamente il prodotto saturo (tabella 8 prova 4). Alzando la temperatura a 40 °C il catalizzatore bimetallico mostra una maggiore attività a scapito però della selettività: dopo 90 minuti si ha il 95.3 % di conversione e 84.2 % di resa in (Z) (pari ad una selettività del 88.4 %) (tabella 9 prova 8).

Tabella 10: Idrogenazione del 3-esin-1-olo catalizzata da Pd-Cu *one pot* in isopropanolo

Prova	T (°C)	t (min)	Conversione %[a]	Resa **(III)** %[a]	Resa **(II)** %[a]	Resa **(IV)** %[a]
1	25	10	1.8	1.8	-	-
2	25	30	9.5	9.2	0.3	-
3	25	60	24.3	23.0	0.9	0.4
4	25	90	40.8	38.5	1.6	0.7

Dati analisi: substrato 138.4 mg (1.41 mmol); rapporto molare subs./Pd 1000:1; p(H_2) = 0.1 MPa; solvente isopropanolo (10 mL).

[a] Determinata per via gascromatografica

Allo scopo di ottenere migliori selettività verso l'isomero (Z), si è pensato di abbassare il rapporto molare substrato : Pd a 1000:1. A 25 °C per 90 minuti, in isopropanolo si ha conversione del 40.8 % con selettività del 94.4 % in (Z) (tabella 10 prova 4): nel caso precedente, con rapporto molare substrato : Pd di 500:1 la selettività era 90.9 % (tabella 9 prova 4).

Sono state effettuate anche delle prove a 40°C (non riportate in tabella) ma non è stato ottenuto nessun dato interessante sia per quanto riguarda l'attività che la selettività del catalizzatore.

Tabella 11: Idrogenazione del 3-esin-1-olo catalizzata da Pd-Cu *one pot* in isopropanolo

Prova	T (°C)	t (min)	Conversione %[a]	Resa **(III)** %[a]	Resa **(II)** %[a]	Resa **(IV)** %[a]
1	25	10	0	-	-	-
2	25	30	0	-	-	-
3	25	60	7	7	-	-
4	25	90	14.3	14.3	-	-
5	25	120	23.9	23.9	-	-
6	25	150	30.8	30.8	-	-
7	25	180	39.2	39.2	-	-
8	25	210	42.8	42.8	-	-
9	40	10	0	-	-	-
10	40	30	2	2	-	-
11	40	60	7.4	7.4	-	-
12	40	90	25.3	25.3	-	-
13	40	120	37.9	37.9	-	-
14	40	150	40.8	40.8	-	-
15	40	180	57.0	57.0	-	-
16	40	210	66.9	65.0	1.9	-

Dati analisi: substrato = 172.7 mg (1.76 mmol); rapporto molare subs./Pd 500:1 (contato come somma di metalli); $p(H_2)$ = 0.1 MPa; solvente isopropanolo (10 mL).

[a] Determinata per via gascromatografica

Vista la minore selettività del catalizzatore Pd-Cu rispetto agli altri, si è pensato di utilizzare il catalizzatore in quantità tale che risulti il rapporto molare substrato : metalli come somma di Pd e

Cu. Si ottengono buoni risultati: a 25 °C, rapporto substrato : Pd + Cu 500:1 ed isopropanolo come solvente si ha una reazione sì lenta (42.8 % di conversione a 210 minuti) ma con selettività del 100 % (tabella 11 prova 8). Per vedere se l'attività del catalizzatore aumentasse si è alzata la temperatura a 40 °C. Dopo 180 minuti si ha conversione del 57 % e selettività 100 % per l'isomero (Z) (tabella 11 prova 15), mentre protraendo la reazione fino a 210 minuti si ha conversione del 66.9 % e selettività del 97.2 % (tabella 11 prova 16). Il catalizzatore si è dimostrato quindi molto selettivo se utilizzato in queste condizioni, a scapito però di un'attività piuttosto bassa.

Tabella 12: Idrogenazione del 3-esin-1-olo catalizzata da Pd/C 0.6 % (BASF) in isopropanolo

Prova	t (min)	Conversione %[a]	Resa **(III)** %[a]	Resa **(II)** %[a]	Resa **(IV)** %[a]
1	10	0	-	-	-
2	30	0	-	-	-
3	60	2	2	-	-
4	90	3.2	3.2	-	-
5	120	5.4	5.4	-	-
6	150	11.3	11.3	-	-
7	180	15.1	15.1	-	-
8	210	20.7	19.5	0.8	0.4

Dati analisi: substrato = 276.6 mg (2.82 mmol); rapporto molare subs./Pd 500:1; T = 25 °C; $p(H_2)$ = 0.1 MPa; solvente isopropanolo (10 mL).

[a] Determinata per via gascromatografica

Per confronto sono state fatte delle prove utilizzando un catalizzatore Pd/C con una quantità di metallo dello 0.6 % in peso. Questo catalizzatore, prodotto dalla BASF, viene descritto dall'azienda produttrice stessa come specifico per la riduzione di alchini a (Z)-alcheni. Il catalizzatore però si dimostra troppo poco attivo nelle condizioni sperimentali adottate: dopo 210 minuti si ha una

conversione solo del 20.7 % con resa in prodotto (Z) del 19.5 % (tabella 12 prova 8). Il catalizzatore Pd *two pots*, nelle stesse condizioni ma con un tempo di reazione di soli 90 minuti dava il 100 % di conversione, con formazione del 64 % di (Z)-3-esen-1-olo, il 19,4 % dell'isomero (E) e il 15,6 % di esanolo (tabella 1 prova 4). Conversioni quantitative, impiegando il catalizzatore BASF, sono state ottenute lavorando nelle condizioni sperimentali sopra riportate ma alla pressione di 1 MPa di H_2 per 24 h: in questo caso però si forma esclusivamente il prodotto di idrogenazione completa (prove non riportate in tabella).

Tabella 13: Idrogenazione del 3-esin-1-olo catalizzata da Ni/Al_2O_3 in isopropanolo

Prova	t (min)	Conversione %[a]	Resa **(III)** %[a]	Resa **(II)** %[a]	Resa **(IV)** %[a]
1	10	1.5	1.5	-	-
2	30	8.3	8.3	-	-
3	60	26.3	25.4	0.8	0.1

Dati analisi: substrato = 251.2 mg (2.56 mmol); rapporto molare subs./Pd 500:1; T = 40 °C; $p(H_2)$ = 0.1 MPa; solvente isopropanolo (10 mL).

[a] Determinata per via gascromatografica

È stato preparato anche un catalizzatore di Ni supportato su Al_2O_3 a basso contenuto di metallo (0.3 % in peso). Questo catalizzatore è stato prodotto seguendo la prepativa in due step, ed era già stato sviluppato in un precedente lavoro di tesi [59]. Il catalizzatore risulta meno attivo rispetto a quelli di Pd prodotti in questo lavoro di tesi. Inoltre, il catalizzatore dopo solo 3 giorni dalla sua preparazione risultava completamente disattivato e pertanto non è stato ulteriormente indagato. Per capire la causa di questa disattivazione è stata effettuata un'analisi XPS ed il Ni è risultato essere esclusivamente Ni(II).

Dopo il periodo di chiusura dovuto all'infezione da CoViD-19, i catalizzatori prodotti precedentemente al lockdown risultavano disattivati completamente, a causa probabilmente di una non corretta conservazione in atmosfera inerte. Al fine di portare avanti la ricerca sono stati

preparati nuovamente il catalizzatore a base di Pd con preparativa *two pots* ed il catalizzatore Pd-Cu con rapporto molare tra metalli 3/7, e non più 1/4 e sono state prese maggiori precauzioni nel trattare e nello stoccare questi catalizzatori per evitare il loro contatto con ossigeno, umidità e anidride carbonica.

Tabella 14: Idrogenazione del 3-esin-1-olo catalizzata da Pd *two pots* in isopropanolo

Prova	Subs./Pd (moli)	t (min)	Conversione %[a]	Resa **(III)** %[a]	Resa **(II)** %[a]	Resa **(IV)** %[a]
1	2000	10	0	-	-	-
2	2000	30	10.5	10.5	-	-
3	2000	60	100	86, 3	13.7	-
4	6000	60	21.7	21.7	-	-
5	6000	90	41.7	41.7	-	-
6	6000	120	73.2	71.3	1.9	-
7	6000	150	100	92.4	7.6	-
8	10.000	210	79.1	79.1	-	-

Dati analisi: substrato = 332.1 mg (3.38 mmol); T = 60 °C; p(H_2) = 0.1 MPa; solvente isopropanolo (10 mL).

[a] Determinata per via gascromatografica

Il nuovo catalizzatore di Pd *two pots* è risultato più attivo di quello preparato in precedenza. Infatti, operando a 60 °C, con un rapporto substrato : Pd di 2000:1 per 60 minuti di reazione ha fornito conversioni complete e 86,3 % di prodotto (Z) (tabella 14 prova 3) mentre il catalizzatore utilizzato precedentemente, nelle stesse condizioni ma 60 minuti di reazione aveva dato 31.6 % di conversione (tabella 1 prova 3). Per cercare di avere selettività più alte si è aumentato il rapporto molare substrato : Pd a 6000:1, mantenendo la temperatura costante. Dopo 120 minuti si ha il 73.2 % di conversione e 97.4 % di selettività (tabella 14 prova 6), e protraendo la reazione a 150 minuti si ha conversione totale e 92.4 % di resa di isomero (Z) (tabella 14 prova 7). E' da sottolineare inoltre

l'assenza di prodotto saturo nonostante si arrivi al 100 % di conversione. È stata fatta anche una prova aumentando ulteriormente il rapporto substrato : metallo a 10000:1. Dopo 210 minuti si ottiene il 79.1 % di conversione ed il 100 % di selettività verso il prodotto (Z) (tabella 14 prova 8) mostrando così ulteriormente l'alta selettività di questo sistema catalitico.

Tabella 15: Idrogenazione del 3-esin-1-olo catalizzata da Pd *two pots* e prove di riciclo

Prova	Subs./Pd (moli)	Conversione %[a]	Resa **(III)** %[a]	Resa **(II)** %[a]	Resa **(IV)** %[a]
1	6000:1	46.0	46.0	-	-
2[b]	6000:1	77.2	74.8	2.4	-
3[c]	6000:1	56.4	56.4	-	-
4[d]	6000:1	46.1	44.7	1.4	-

Dati analisi: substrato 332.1 mg (3.38 mmol); T = 60 °C; p(H_2) = 0.1 MPa; tempo 120 minuti; solvente isopropanolo (10 mL).

[a] Determinata per via gascromatografica

[b] prima prova di riciclo; preattivazione del catalizzatore per 2 h a 60 °C con 0.1 MPa di H_2;

[c] seconda prova di riciclo;

[d] terza prova di riciclo

Il catalizzatore a base di Pd presenta il vantaggio di avere un basso contenuto del metallo prezioso cataliticamente attivo ma per poter considerare, nei limiti del possibile, questo catalizzatore sostenibile, abbiamo voluto valutare la sua attività in prove di riciclo. E' stata fatta quindi una prova a 60°C per 120 minuti sotto una pressione di idrogeneo di 0,1 Mpa e con un rapporto molare substrato : Pd di 6.000:1. La conversione è stat del 46.0% con formazione esclusiva dello (Z)-3-esen-1-olo (tabella 15 prova 1). Le prove di riciclo del catalizzatore sono state effettuate rimuovendo il surnatante, cercando di non portare via il catalizzatore, e successivamente lavando con isopropanolo fresco, senza filtrare ma asciugando il catalizzatore sotto vuoto. Il catalizzatore è stato poi riattivato a 60 °C per 2 h e 0,1 Mpa di H_2. Sorprendentemente la prima prova di riciclo ha dato

risultati addirittura migliori rispetto a quella effettuata con il catalizzatore fresco, ottenendo una conversione del 77,2% ed una selettività del 97 % nei confronti dell'isomero (Z) desiderato (tabella 15 prova 2). Le prove successive di ulteriore riciclo hanno mostrato di mantenere ancora una attività molto buona con conversioni e selettività del tutto paragonabili a quelle ottenute nell'esperimento orginario (tabella 15 prove 3 e 4).

4. Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stato ripreparato il catalizzatore Pd/Al_2O_3 con 0.3 % di Pd in peso ottenuto con preparativa *two pots*, già precedentemente studiato dal gruppo di ricerca in cui è stato svolto il tirocinio. In questo modo è stato possibile testare la validità della preparativa e confrontare le caratterizzazioni con i precedenti lavori [59]. Oltre all'assorbimento atomico utilizzato per valutare la quantità di metallo presente nel catalizzatore, è stata eseguita una microscopia SEM per osservarne la dispersione dei centri metallici sul supporto. Dalle analisi al microscopio elettronico a scansione, si è visto che le particelle di fase attiva sono di dimensioni nanometriche. Il catalizzatore ha dato ottimi risultati nella reazione di riduzione del 3-esin-1-olo, in particolare se si aggiungono cloruro d'ammonio ed acetato di sodio nell'ambiente di reazione, si raggiungono conversioni complete e selettività del 93 % in (Z)-3-esen-1-olo. Hanno dato inoltre buoni risultati le prove di riciclo, individuando quindi un catalizzatore applicabile in più *batch* di reazione. Future ricerche potranno indagare su catalizzatori che sfruttano un differente metallo, ad esempio Rh, Ir o Ru.

Si è deciso di apportare una modifica alla preparativa del precedente catalizzatore, sviluppando Pd/Al_2O_3 con 0.3 % di metallo ottenuto con preparativa *one pot*. Anch'esso è stato caratterizzato mediante assorbimento atomico e SEM, e come nel caso precedente si osserva la formazione di centri metallici di dimensioni nanometriche. Il catalizzatore è risultato più attivo ma mano selettivo del precedente: future ricerche potranno indagare sull'ottimizzazione delle condizioni di reazione e l'eventuale aggiunta di additivi per giungere a risultati migliori.

Adoperando la stessa preparativa sono stati prodotti i catalizzatori $Pd\text{-}Cu/Al_2O_3$ con 1 % di metallo totale e $Pd\text{-}Cu/Al_2O_3$ con 0.3 % di metallo totale. Durante la preparazione sono state impiegate condizioni più spinte, visto che il rame è più difficile da ridurre del palladio. Analogamente ai precedenti catalizzatori, anche il $Pd\text{-}Cu/Al_2O_3$ con 0.3 % di metalli è stato caratterizzato con la stessa strumentazione, rivelando anche qui una fase attiva metallica nanometrica. I catalizzatori in questione hanno dato buoni risultati: si rivelano meno attivi ma più selettivi dei precedenti, in

particolari se presenti in rapporto substrato : metalli di 500:1. L'unico difetto riguarda la non riciclabilità del catalizzatore nelle condizioni da noi provate. In futuro si pensa di indagare su un metodo differente per la riattivazione degli stessi, magari aumentando le pressioni di idrogeno. Inoltre si possono studiare nuovi catalizzatori bimetallici, ad esempio a base di Pd-Ni o Pd-W.

L'ultimo catalizzatore prodotto è Ni/Al_2O_3 con 0.3 % di metallo, ottenuto secondo la preparativa in due stadi. Lo stesso catalizzatore era già stato prodotto e testato nel gruppo di ricerca, fornendo risultati inferiori se paragonati ai catalizzatori a base di palladio. Quello prodotto in questo lavoro di tesi risulta più attivo di quello precedentemente testato, ma risulta molto instabile, tanto che dopo 3 giorni dalla sua preparazione era già completamente disattivato. Proprio per questo motivo non sono state fatte ulteriori prove di reazione né caratterizzazioni. Future ricerche indagheranno sulla produzione di un catalizzatore più stabile ed una caratterizzazione approfondita dello stesso.

5. Parte Sperimentale

5.1 Reagenti e solventi impiegati

Acetato di sodio (AnalaR NORMAPUR);

Acetilacetonato di nichel (Sigma-Aldrich)

Acido cloridrico fumante > 37% (Fluka);

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

Acqua distillata;

Allumina (Chimet);

Catalizzatore Pd/C 0.6 % in peso di Pd (BASF)

Ciclopentil metil etere anidro (Sigma-Aldrich);

Cloruro di ammonio (Riedel De-Haen)

Cloruro di palladio (Sigma-Aldrich);

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

cis 3-Esen-1-olo (NOVACHEM AROMATICI S.r.l.);

trans 3-Esen-1-olo (NOVACHEM AROMATICI S.r.l.);

n-Esano (AnalaR NORMAPUR)

Esanolo (Fluka);

Etanolo (AnalaR Normapur);

Idrogeno molecolare (SIAD);

2-Metil-tetraidrofurano (Sigma-Aldrich);

Propan-2-olo (Fluka);

Soluzione standard di rame 1 g/L (Sigma-Aldrich)

Soluzione standard di palladio 1 g/L (Sigma-Aldrich);

Triottilammina (Sigma-Aldrich);

L'allumina impiegata risulta avere le seguenti proprietà fornite dal produttore:

- Area superficiale specifica (BET) = 115 m^2/g
- Contenuto di acqua in peso = 0.32 %
- Volume dei pori = 0.47 cm^3/g

5.2 Metodi analitici impiegati

Analisi AAS

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

Analisi cromatografiche

Le analisi cromatografiche quantitative e qualitative dei prodotti di reazione sono state eseguite con lo strumento Agilent 6850 dotato di colonna FFAP e rivelatore FID (ionizzazione di fiamma).

Programmata:

- Temperatura iniziale 100 °C;
- Tempo iniziale 5 minuti;
- Rampa di riscaldamento 0,5 °C/min;
- Temperatura finale 240 °C;

- Tempo finale 10 minuti;
- Temperatura iniettore 250 °C;
- Pressione iniettore 0.689 bar;
- Flusso gas carrier (N_2) 7.2 mL/min.

Per le analisi delle reazioni che adoperavano come solvente acqua è stato utilizzato uno strumento Hewlett-Packard 5890 Series II dotato di colonna Elite 624 e rivelatore FID (ionizzazione di fiamma).

Programmata:

- Temperatura iniziale 50 °C;
- Tempo iniziale 1 minuti;
- Rampa di riscaldamento 15 °C/min;
- Temperatura finale 240 °C;
- Tempo finale 15 minuti;
- Temperatura iniettore 250 °C;
- Pressione iniettore 0.689 bar;
- Flusso gas carrier (N_2) 7.2 mL/min.

Analisi GC-MS

Le analisi qualitative GC-Massa sono state eseguite utilizzando un gascromatografo Agilent Technologies 7820A GC System con colonna HP5-MS accoppiato ad uno spettrometro di massa a quadrupolo Agilent Technologies 5977B MSD.

Programmata:

- Temperatura iniziale 50 °C;
- Tempo iniziale 5 minuti;
- Rampa di riscaldamento 15 °C/min;
- Temperatura finale 240 °C;
- Tempo finale 10 minuti;
- Temperatura iniettore 250 °C;
- Flusso gas carrier (He) 1 mL/min;
- Mass Range 50-500 u.m.a.;
- Voltaggio detector 70 eV;

- Temperatura d'interfaccia 300 °C;
- Temperatura sorgente 300 °C.

Microscopio Elettronico a Scansione (SEM)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 Preparazione catalizzatori

Sono stati preparati in totale di 5 catalizzatori diversi per verificarne l'efficacia nella riduzione del 3-esin-1-olo. Due di questi (Pd/Al_2O_3 *two pots* e Ni/Al_2O_3) erano stati già precedentemente testati nel gruppo di ricerca [58], mentre gli altri sono stati provati per la prima volta in questa attività di tesi.

Pd/Al_2O_3 0,3 % *two pots:*

In un provettone da autoclave dotato di ancoretta, sul quale sono stati eseguiti 3 cicli vuoto-azoto, sono stati posti 26 mg (0,147 mmol) di $PdCl_2$, 5 mL di ciclopentil-metil etere (CPME) e 220 µL (0,504 mmol) di triottilammina (TOA). Il provettone è stato posto in autoclave, con flusso di N_2 per evitare contaminazioni di ossigeno, e successivamente è stata caricata 1 atm di H_2. L'autoclave è stata termostatata a 25 °C (298,15 K) e si lascia il tutto sotto agitazione per 24 h.

Passato il tempo richiesto l'autoclave è stata raffreddata e sono stati scaricati i gas. Sono stati introdotti 5 g di Al_2O_3 (allumina) all'interno del provettone, è stato posto nuovamente lo stesso in autoclave ed è stata caricata 1 atm di H_2, lasciando sotto agitazione a R.T. per 24 h. Il solido ottenuto è stato filtrato con filtro gooch e lavato prima con CPME e poi con n-esano, asciugato sotto vuoto e poi è stato raccolto il tutto in un contenitore.

Sono stati ottenuti alla fine della procedura 4,709 g di catalizzatore pre CoViD rispetto ai 5 g teorici

Sono stati ottenuti alla fine della procedura 4,574 g di catalizzatore post CoViD

Pd/Al_2O_3 0,3 % *one pot*:

In un provettone da autoclave dotato di ancoretta, sul quale sono stati eseguiti 3 cicli vuoto-azoto, sono stati posti 13 mg (0,0735 mmol) di $PdCl_2$, 10 mL di CPME, 110 µL (0,252 mmol) di TOA e 2,5 g di allumina. Il provettone è stato posto in autoclave, con flusso di N_2 per evitare contaminazioni di ossigeno, e successivamente è stata caricata 1 atm di H_2. L'autoclave è stata termostatata a 25 °C (298,15 K) ed è stato lasciato il tutto sotto agitazione per 24 h. Passato il tempo richiesto, l'autoclave è stata raffreddata e sono stati scaricati i gas, è stato filtrato il solido ottenuto con filtro gooch e lavato prima con CPME e poi con n-esano, asciugato sotto vuoto e raccolto il tutto in un contenitore.

Sono stati ottenuti alla fine della procedura 2,35 g di catalizzatore. rispetto ai 2,5 g teorici

Pd-Cu/Al_2O_3 0,3 % totale *one pot* :

In un provettone da autoclave dotato di ancoretta, sul quale sono stati eseguiti 3 cicli vuoto-azoto, sono stati posti 7,5 mg (0,0423 mmol) di $PdCl_2$, 16,4 mg (0,1652 mmol) di CuCl, 10 mL di CPME, 200 µL (0,4524 mmol) di TOA e 5 g di allumina. Il provettone è stato posto in autoclave, con flusso di N_2 per evitare contaminazioni di ossigeno, e successivamente sono state caricate 25 atm di H_2. L'autoclave è stata termostatata a 100 °C (373,15 K) ed è stato lasciato il tutto sotto agitazione per 24 h. Passato il tempo richiesto, l'autoclave è stata raffreddata e sono stati scaricati i gas, è stato filtrato il solido ottenuto con filtro gooch, lavato prima con CPME e poi con n-esano, asciugato sotto vuoto e si raccolto il tutto in un contenitore.

Sono stati ottenuti alla fine della procedura 4,6 g di catalizzatore rispetto ai 5 g teorici.

Pd-Cu/Al_2O_3 1 % metallo totale (0,3 % solo Pd) *one pot*:

In un provettone da autoclave dotato di ancoretta, sul quale sono stati eseguiti 3 cicli vuoto-azoto, sono stati posti 12,5 mg (0,0705 mmol) di $PdCl_2$, 27,9 mg (0,282 mmol) di CuCl, 10 mL di CPME, 250 µL (0,564 mmol) di TOA e 2,5 g di allumina. Il provettone è stato posto in autoclave, con flusso di N_2 per evitare contaminazioni di ossigeno, e successivamente sono state caricate 50 atm di H_2. L'autoclave è stata termostatata a 50 °C (323,15 K) e lasciata sotto agitazione per 24 h. Passato il tempo richiesto è stata raffreddata l'autoclave e scaricati i gas, è stato filtrato il solido ottenuto con filtro gooch, lavato prima con CPME e poi con n-esano, asciugato sotto vuoto e raccolto il tutto in un contenitore.

Sono stati ottenuti alla fine della procedura 2,3 g di catalizzatore rispetto ai 2,5 g teorici.

Ni/Al_2O_3 0,3 % *one pot*

In un provettone da autoclave dotato di ancoretta, sul quale sono stati eseguiti 3 cicli vuoto-azoto, sono stati posti 66 mg (0,254 mmol) di acetilacetonato di nichel precedentemente macinato con mortaio, 10 mL di CPME, 220 µL (0,573 mmol) di TOA e 5 g di allumina. Il provettone è stato posto in autoclave, con flusso di N_2 per evitare contaminazioni di ossigeno, e successivamente sono state caricate 100 atm di H_2. L'autoclave è stata termostatata a 150 °C (423,15 K) e lasciato il tutto sotto agitazione per 6 h, dopodiché è stata abbassata la temperatura a 100 °C (373,15 K) e lasciata per altre 18 h. Passato il tempo richiesto è stata raffreddata l'autoclave e sono stati scaricati i gas, è stato filtrato il solido ottenuto con filtro gooch, lavato prima con CPME e poi con n-esano, asciugato sotto vuoto e raccolto il tutto in un contenitore.

Sono stati ottenuti alla fine della procedura 4,5 g di catalizzatore rispetto ai 5 g teorici.

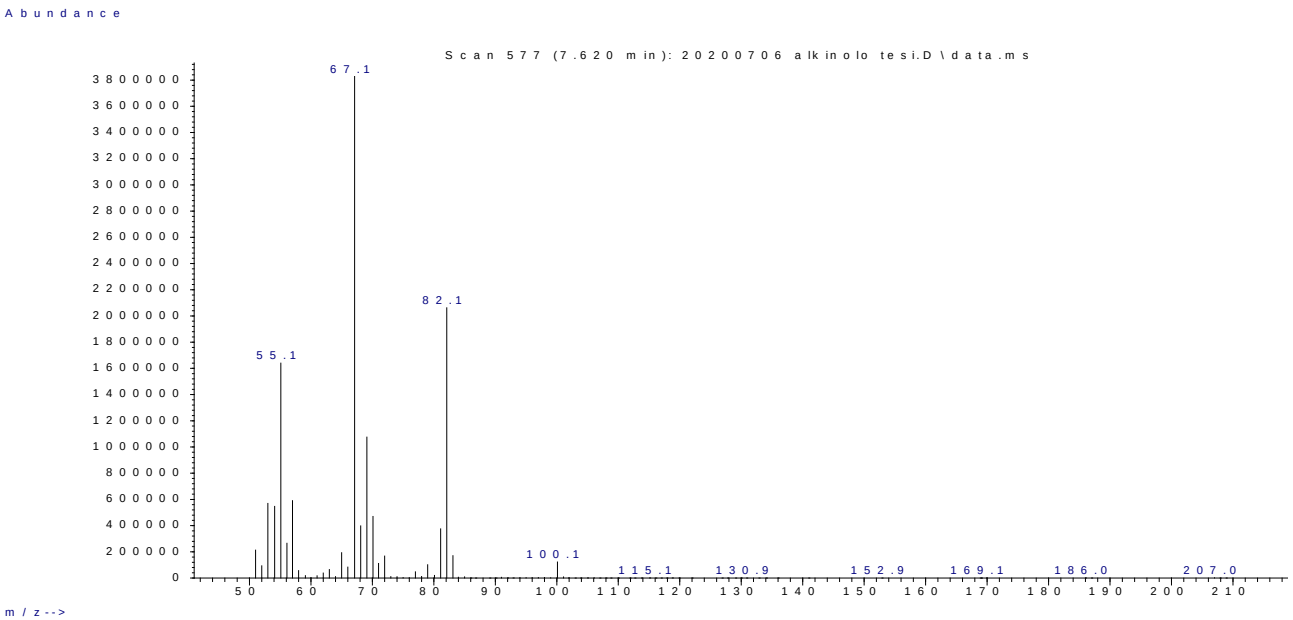
5.4 Riduzione del 3-esin-1-olo: procedura generale

In un pallone da 50 mL a due colli vengono posti un'ancoretta magnetica, il catalizzatore, 10 mL di solvente ed il 3-esin-1-olo. Il pallone viene dotato di un raccordo con rubinetto sul collo superiore, e di setto forabile su quello laterale. Si collega l'apparecchiatura alla linea da vuoto e si applicano 3 cicli vuoto-azoto. Successivamente si immerge il pallone in un bagno ad acqua termostatato con termometro *Vertex* e si attende il raggiungimento della temperatura desiderata. Dopodiché si collega l'apparecchiatura tramite il raccordo ad una vescica piena di idrogeno e si lascia reagire a tempo e temperatura indicati. Nel caso in cui sia necessario effettuare un prelievo si spegne

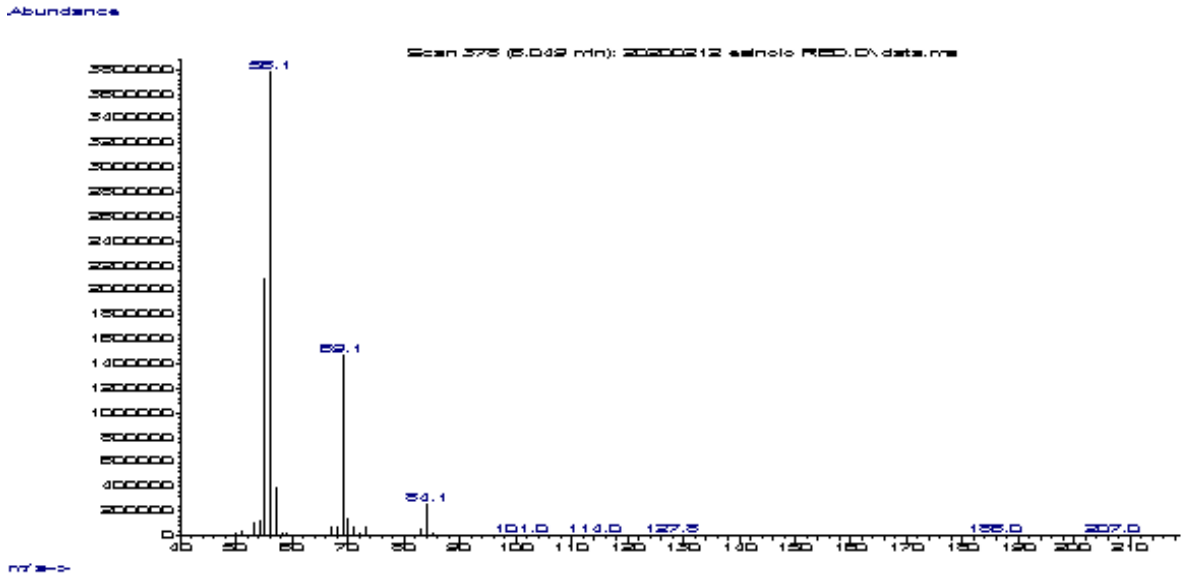
l'agitazione, si chiude il rubinetto d'idrogeno e si ferma il cronometro. Si preleva con una siringa una piccola quantità di miscela di reazione (circa 0.2 mL) che andrà successivamente diluita, filtrata ed analizzata al gascromatografo. Una volta finito, si riapre il rubinetto, si accende l'agitazione e si fa ripartire il cronometro.

Questa è la procedura che viene applicata per qualsiasi reazione effettuata in questo lavoro di tesi. Vengono poi variate le condizioni di reazione (temperatura, tempi di reazione, rapporto substrato : metallo, solvente, additivi).

(Z)-3-esen-1-olo ed (E)-3-esen-1-olo: 100 $[M]^+$; 82 $[M-H_2O]^+$; 68 $[M-CH_2]^+$; 55 $[M-CH]^+$



Esanolo: 101 $[M-H]^+$; 84 $[M-H_2O]^+$; 69 $[M-CH_3]^+$; 56 $[M-CH]^+$



6. Bibliografia

1. Heaton C. A., “An Introduction to Industrial Chemistry”, Blackie Academic and Professional, 1991
2. Varma R., Varma D. R., “The Bhopal Disaster of 1984”, *Bullettin of Science, Technology & Society,* 25 (2005), pp. 37 – 45
3. “Un intero quartiere di Seveso gravemente inquinato da gas tossici”, Corriere della Sera, 17 luglio 1976
4. Anastas P. T., Kirchhoff M. M., “Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry”, *Accounts of Chemical Research,* 35 (2002), pp. 686 – 694
5. Sheldon R. A., Arends I. W. C. E., Hanefeld U., “Green Chemistry and Catalysis”, Wiley-VCH, 2007
6. Hagen J., “Chemical reaction engineering: an introduction with exercises”, Wiley VCH, 1992
7. Knözinger H., Kochloefl K., “Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts”, Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2001
8. Moulijn J. A., van Leeuwen P. W. N. M., van Santen R. A., “Catalysis: An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis”, Wiley-VCH, 1993
9. Stocchi E., “Chimica industriale”, Edisco Editore, 2012
10. Emig G., “Chemistry in our time”, Wiley VCH, 1987
11. Hagen J., “Industrial Catalysis: A Practical Approach”, Wiley-VCH, 2006
12. Cornell R. M., Schwertmann U., “The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurences and Uses”, Wiley-VCH, 2003
13. Rothenberg G., “Catalysis: Concepts and Green Applications”, Wiley-VCH, 2008
14. Rodriguez-Reinoso F., Molina-Sabio M., “Activated Carbon from Lignocellulosic Materials by Chemical and/or Physical Activation: An Overview”, *Carbon*, 30 (1992), pp 1111 – 1118
15. Roque-Malherbe R. M. A., “Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials”, CRC Press, 2007
16. Thommes M., Kaneko K., Neimark A. V., Olivier J. P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K. S. W., “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)”, *Pure and Applied Chemistry,* 87 (2015), pp. 1051 – 1069

17. Zassinovich G., Mestroni G., Gladiali S., “Asymmetric Hydrogen Transfer Reactions Promoted by Homogeneous Transition Metal Catalysts”, *Chemical Reviews*, 92 (1992), pp. 1051 – 1069
18. Liu K., Song C., Subramani V., “Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies”, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, 2010
19. Andrisano A., “Chimica Organica Industriale”, Pàtron Editore, Bologna, 1974
20. Sanfilippo D., Rylander P. N., “Hydrogenation and Dehydrogenation”, Ullmann’s Encyclopedia of Organic Chemistry, 2008
21. Wang Z., “Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents”, John Wiley & Sons Ltd., 2010
22. Gouygou M., Kalck P., Urrutigoity M., “Comprehensive Inorganic Chemistry II”, volume *Enantioselective Hydrogenation of C=C and C=X Bonds*, Elsevier, 2013
23. Van Santen, R. A., “Modern Heterogeneous Catalysis”, *Heterogeneous Catalysis,* Wiley-VCH, 2016
24. Long W., Brunelli N. A., Didas S. A., Ping E. W., Jones C. W., “Aminopolymer−Silica Composite-Supported Pd Catalysts forSelective Hydrogenation of Alkynes”, *ACS Catalysis,* 3 (2013), 1700 – 1708
25. Brown W. H., Foote C. S., Iverson B. L., Anslyn E. V., “Organic Chemistry”, Pearson, 2009
26. Wüstenberg B., Müller M. A., Schütz J., Wyss A., Schiefer G., Litta G., John M., Hähnlein W., “Vitamin, 2. Vitamin A (Retinoids)”, Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2020
27. Crespo-Quesada M., Cárdenas-Lizana F., Dessimoz A. L., Kiwi-Minsker L., “Modern Trends in Catalyst and Process Design for Alkyne Hydrogenations”, *ACS Catalysis,* 2 (2012), pp. 1773 – 1786
28. Parker G. L., Smith L. K., Baxendale I. R., “Development of the industrial synthesis of vitamin A”, *Tethraedron,* 72 (2016), pp. 1645 – 1652
29. Knapik A., Drelinkiewicz A., Waksmundzka-Góra A., Bukowska A., Bukowski W., Noworól J., “Hydrogenation of 2-Butyn-1,4-diol in the Presence of Functional Crosslinked Resin Supported Pd Catalyst. The Role of Polymer Properties in Activity/Selectivity Pattern”, *Catalysis Letters,* 122 (2008), pp. 155 – 166
30. Wu Z., Calcio Gaudino E., Rotolo L., Medlock J., Bonrath W., Cravotto G., “Efficient partial hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol and other alkynes under microwave irradiation”, *Chemical Engineering and Processing,* 110 (2016), pp. 220 – 224

31. Ossipoff N. J., Cant N. W., “The Hydrogenation and Oligomerization of Propyne over an Ion-Exchanged Copper on Silica Catalyst”, *Journal of Catalysis,* 148 (1994), pp. 125 – 133
32. Fedorov A., Liu H. J., Lo H. K., Copéret C., “Silica-Supported Cu Nanoparticle Catalysts for Alkyne Semihydrogenation: Effect of Ligands on Rates and Selectivity”, *Journal of American Chemical Society,* 138 (2016), pp. 16502 – 16507
33. Anderson J. A., Mellor J., Wells R. P. K., “Pd catalysed hexyne hydrogenation modified by Bi and by Pb”, *Journal of Catalysis*, 261 (2009), pp. 208 – 216
34. Nikoshvili L. Z., Makarova A. S., Lyubimova N. A., Bykov A. V., Sidorov A. I., Tyamina I. Y., Matveeva V. G., Sulman E. M., “Kinetic study of selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-olover Pd-containing hypercrosslinked polystyrene”, *Catalysis Today,* 256 (2015), pp. 231 – 240
35. McCue A. J., Anderson J. A., “Recent advances in selective acetylene hydrogenation using Palladium containing catalysts”, *Frontier of Chemical Science and Engineering,* 9 (2015), pp. 142 – 153
36. Tysoe W. T., Nyberg G. L., Lambert R. M., “Low temperature catalytic chemistry of the Pd (111) surface: benzene and ethylene from acetylene”, *Journal of the Chemical Society,* 11 (1983), pp. 623 – 625
37. McGown W. T., Kemball C., Whan D. A., “Hydrogenation of acetylene in excess ethylene on an alumina-supported palladium catalyst at atmospheric pressure in a spinning basket reactor”, *Journal of Catalysis,* 51 (1978), pp. 173 – 184
38. Molnár Á, Sárkány A., Varga M., “Hydrogenation of carbon–carbon multiple bonds: chemo-, regio- and stereo-selectivity”, *Journal of Molecular Catalysis,* 173 (2001), pp. 185 – 221
39. Gulyaeva Y. K., Kaichev V. V., Zaikovskii V. I., Kovalyov E. V., Suknev A. P., Bal’zhinimaev B. S., “Selective hydrogenation of acetylene over novel Pd/fiberglass catalysts”, C*atalysis Today,* 245 (2015), pp. 139 – 146
40. Mastalira Á., Király Z., Patzkó Á., Dékány I., L’Argentiere P., “Synthesis and catalytic application of Pd nanoparticles in graphite oxide”, *Carbon,* 46 (2008), pp. 1631 – 1637
41. Lederhos C. R., Badano J. M., Quiroga M. E., L’Argentière P. C., Coloma-Pascual F., “Influence of Ni addition to a low-loaded palladium catalyst on the selective hydrogenation of 1-heptyne”, *Quimica Nova*, 33 (2010), pp. 816–820

42. Papp A., Molnár Á., Mastalir Á., “Catalytic investigation of Pd particles supported on MCM-41 forthe selective hydrogenations of terminal and internal alkynes”, *Applied Catalysis A: General,* 289 (2005), pp. 256 – 266
43. Maccarrone M. J., Lederhosa C. R., Torresa G., Betti C., Coloma-Pascual F., Quiroga M. E., Yoria J. C., “Partial hydrogenation of 3-hexyne over low-loaded palladium mono and bimetallic catalysts”, *Applied Catalysis A: General,* 441 – 442 (2012), pp. 90 – 98
44. Chen J. G., Qi S., Humbert M. P., Menning C. A., Zhu Y., “Rational Design of Low-Temperature Hydrogenation Catalysts: Theoretical Predictions and Experimental Verification”, *Acta Physico-Chimica Sinica,* 26 (2010), pp. 869 – 876
45. Yarulin A., Yuranov I., Cárdenas-Lizana F., Alexander D. T. L., Kiwi-Minsker L., “How to increase the selectivity of Pd-based catalyst in alkynol hydrogenation: Effect of second metal”, *Applied Catalysis A: General,* 478 (2014), pp. 186 – 193
46. Mashkovsky I. S., Markov P. V., Bragina G. O., Tkachenko O. P., Yakushev I. A., Kozisyna N. Y., Vargaftik M. N., Stakheev A. Y., “Highly selective catalysts for liquid-phase hydrogenation of substituted alkynes based on Pd-Cu bimetallic nanoparticles”, *Russian Chemical Bullettin,* 65 (2016), pp. 425 – 431
47. Markov P. V., Bragina G. O., Baeva G. N., Rassolov A. V., Mashkovsky I. S., Stakheev A. Y., “Highly Selective Pd–Cu/α-Al_2O_3 Catalysts for Liquid-Phase Hydrogenation: The Influence of the Pd : Cu Ratio on the Structure and Catalytic Characteristics”, *Kinetics and Catalysts,* 59 (2018), pp. 601 – 609
48. Buxaderas E., Volpe M. A., Radivoy G., “Selective Semi-Hydrogenation of Terminal Alkynes Promoted by Bimetallic Cu-Pd Nanoparticles”, *Synthesis,* 51 (2019), pp. 1466 – 1472
49. Delgado J. A., Benkirane O., Claver C., Curulla-Ferré D., Godard C., “Advances in the preparation of highly selective nanocatalysts for the semi-hydrogenation of alkynes using colloidal approaches” *Dalton Transaction*, 46 (2017), pp. 12367 – 12734
50. Cao X., Lyu T., Xie W., Mirjalili A., Bradicich A., Huitema R., Jang B. W. L., Keum J. K., More K., Liu C., Yan X., “Preparation and investigation of Pd doped Cu catalysts for selective hydrogenation of acetylene”, *Frontiers of Chemical Science Engineering,* 14 (2019), pp. 522 – 533
51. Li Q., Wang Y., Skoptsov G., Hu J., “Selective Hydrogenation of Acetylene to Ethylene over Bimetallic Catalysts”, *Industrial Engineering Chemisrty Research,* 58 (2019), pp. 20620 – 20629

52. Watanabe K., “The Toxicological Assessment of Cyclopentyl Methyl Ether (CPME) as a Green Solvent”, *Molecules,* 18 (2013), pp. 3183 – 3194
53. Lindlar H., “A new catalyst for selective hydrogenations”, *Helvetica Chimica Acta,* 35 (1952) 446 – 450
54. Da Silva F. P., Fiorio J. L., Gonçalves R. V., Teixeira-Neto E., Rossi L. M., “Synergic Effect of Copper and Palladium for Selective Hydrogenation of Alkynes”, *Industrial & Engineering Chemistry,* 57 (2018), pp. 16209 – 16216
55. Stoll M., Rouvé A., “Synthesis of cis-β,γ-hexenol”, *Helvetica Chimica Acta,* 21 (1938), pp. 1542 – 1547
56. Steinhaus M., Sinuco D., Polster J., Osorio C., Schieberle P., “Characterization of the key aroma compounds in Pink Guava (*Psidium Guajava* L.) by means of aroma re-engineering experiments and omission tests”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry,* 57 (2009), pp. 2882 – 2888
57. Hilton M. J., Xu L. P., Norrby P. O., Wu Y. D., Wiest O., Sigman M. S., “Investigating the nature of palladium chain-walking in the enantioselective redox-relay Heck Reaction of alkenyl alcohols”, *Journal of Organic Chemistry,* 79 (2014) pp. 11841 – 11850
58. Imelik B., Naccache C., Coudurier G., Praliaud H., Meriaudeau P., Gallezot P., Martin G. A., Vedrine J. C., “Metal-Support and Metal-Additive Effects in Catalysis”, Elsevier Scientific Publishing Company, 1982
59. Pajer N., tesi di laurea magistrale, Università Ca’ Foscari di Venezia, Anno Accademico 2018 – 2019