



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale
in Chimica e Tecnologie Sostenibili

Tesi di Laurea

Preparazione e Applicazioni di Nuovi Sistemi Catalitici Idrosolubili a Base di Metalli di Transizione

Relatore

Prof. Stefano Paganelli

Correlatore

Dr. Oreste Piccolo

Laureando

Luca Cattazzo

849080

Anno Accademico

2020/2021

Indice

1 INTRODUZIONE	4
1.1 La chimica industriale: nascita e sviluppo	4
1.2 La catalisi	5
1.3 I catalizzatori: parametri e classificazione	6
1.4 Catalisi: applicazioni industriali	7
1.4.1 Catalisi eterogenea: applicazioni industriali.....	8
1.4.2 Catalisi omogenea: applicazioni industriali.....	8
1.4.3 Catalisi omogenea nella chimica fine.....	10
1.5 Reazioni di idrogenazione	11
1.6 Catalizzatori solubili in ambiente acquoso	13
1.7 carbossimetil cellulosa	14
1.8 Catalizzatori idrosolubili con CMC: lo stato dell'arte	15
2 SCOPO DELLA TESI	18
3 RISULTATI E DISCUSSIONE	19
3.1 Preparazione dei catalizzatori	19
3.1.1 Preparazione di composti a base di "Rh-CMC"	19
3.1.2 Preparazione di un composto a base di "Pt-CMC"	20
3.1.3 Preparazione di nanoparticelle di Rh o Pt con NaBH ₄ come riducente.....	20
3.1.4 Metodi alternativi per la preparazione di nanoparticelle di Rh. Verifica del loro comportamento nell'idrogenazione della (E)-cinnamaldeide.....	21
3.2 Prove catalitiche	24
3.2.1 Idrogenazione del 2-cicloesen-1-one.....	24
3.2.2 Idrogenazione della cinnamaldeide.....	29
3.2.3 Idrogenazione del 3-esin-1-olo.....	38

3.2.4 Sintesi dell'Helional®	42
4. CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE.....	48
5. PARTE SPERIMENTALE.....	51
5.1 Reagenti e solventi impiegati.....	51
5.2 Metodi analitici impiegati.....	52
5.2.1 Analisi gascromatografiche.....	52
5.2.2 Analisi GC-MS.....	53
5.2.2 Autoclave.....	54
5.3 Preparazione dei catalizzatori.....	54
5.3.1 Preparazione dei composti a base di "Rh-CMC", con RhCl ₃ ·3H ₂ O come precursore.....	54
5.3.2 Preparazione del composto a base di "Rh-CMC", con [Rh(COD)Cl] ₂ come precursore...	54
5.3.3 Preparazione del composto a base di "Rh-IEC".....	55
5.3.4 Preparazione del composto a base di "Pt-CMC".....	55
5.3.5 Preparazione delle nanoparticelle di rodio e platino, utilizzando NaBH ₄ come riducente.....	55
5.3.6 Preparazione delle nanoparticelle di rodio, usando H ₂ come riducente.....	56
5.3.7 Preparazione delle nanoparticelle di rodio, usando TES come riducente.....	57
5.4 Reazioni di idrogenazione.....	57
5.4.1 Idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (I).....	57
5.4.2 Idrogenazione della (E)-cinnamaldeide (IV).....	58
5.4.3 Idrogenazione del 3-esin-1-olo (X).....	59
5.4.4 Idrogenazione di 3-(1,3-Benzodiossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide (XIV).....	59
5.4.5 Idrogenazione di 3-(1,3-Benzodiossol-5-il)-2-metilacrilaldeide (XVI).....	60
5.4.6 Procedura generale per le reazioni a 0.1 Mpa.....	61
5.4.7 Procedura generale delle reazioni di riciclo.....	61
6. BIBLIOGRAFIA.....	63

1. Introduzione

1.1 La chimica industriale: nascita e sviluppo

La nascita della *chimica industriale* può essere posta verso la fine del XVIII secolo, con la nascita dei primi processi per la produzione di acido solforico e di “alcali”, come carbonato di sodio e soda caustica, la cui domanda era di molto aumentata visto il loro crescente utilizzo in settori quali la lavorazione del vetro, della carta o la produzione di saponi e vernici.^[1]

Nata con lo scopo di migliorare il tenore di vita dell’uomo, in questi ultimi secoli l’industria chimica ha visto uno sviluppo sempre più veloce, causato dal crescente bisogno, da parte sia del consumatore sia di altri settori industriali, di prodotti ottenibili attraverso processi chimici. Tra questi si possono distinguere i prodotti della chimica primaria, ovvero *commodities* e *bulk chemicals*, i quali sono caratterizzati da una produzione in grossi volumi e da un prezzo di vendita relativamente basso (degli esempi potrebbero essere i carburanti o l’acido solforico). I prodotti della chimica secondaria sono invece quelli che vengono preparati in quantità relativamente piccole e vengono venduti con alto valore aggiunto; *fine chemicals* e *specialty* fanno parte di questa seconda categoria: i primi sono prodotti di sintesi che possono essere utilizzati come intermedi in reazioni successive oppure come principi attivi da utilizzare, ad esempio, in farmaci, aromi o fragranze; i secondi sono invece il prodotto finito, formulato appositamente per uno scopo preciso e il quale spesso contiene dei fine chemicals.

In tutto ciò, la chimica organica gioca un ruolo fondamentale: inizialmente con lo sfruttamento del carbone, che tramite processi di gassificazione permette l’ottenimento sia di syngas che di vari composti alifatici e aromatici^[2]; nel XX secolo, a partire dagli anni della II Guerra Mondiale, c’è stato un incremento nell’utilizzo del petrolio, sia per la produzione di carburanti che per quella di chemicals, attraverso l’utilizzo di un gran numero di processi (cracking termico o catalitico, reforming, hydrocracking). In questo modo il petrolio ha velocemente soppiantato il carbone: si stima che, se negli anni ’60 circa l’80% dei composti organici fossero preparati dal petrolio, questo numero è aumentato rapidamente, fino a raggiungere il 99% negli ultimi anni del secolo scorso.^[3] Negli ultimi decenni si riscontrano invece molti studi atti a diminuire l’impatto ambientale dei processi chimici industriali, non solo attraverso il tentativo di diminuire gli scarti o il consumo di energia, ma anche variando i materiali di partenza, preferendo spesso utilizzare materie prime più sostenibili, come biomasse o addirittura scarti di altre lavorazioni.^[4]

Questi cambiamenti rientrano nell'ottica della *Green Chemistry*, concetto nato negli anni '90 ad opera di Paul Anastas e John Warner, i quali hanno proposto una serie di dodici principi (**Tabella 1**) su cui basare la ricerca e la produzione chimica, con lo scopo di ottenere processi maggiormente sostenibili [5]:

I 12 principi della chimica verde

1. *Diminuire o prevenire gli scarti*
 2. *Ricerca la Atom Economy*
 3. *Sintesi meno pericolose*
 4. *Progettazione di composti chimici non tossici*
 5. *Minimizzare l'uso di solventi e sostanze ausiliarie*
 6. *Incrementare l'efficienza energetica*
 7. *Utilizzare materiali rinnovabili*
 8. *Ridurre la formazione di derivati non necessari*
 9. *Uso di catalizzatori*
 10. *Progettazione per la degradazione*
 11. *Analisi in tempo reale per la prevenzione dell'inquinamento*
 12. *Utilizzo di sostanze chimiche sicure per la prevenzione di incidenti*
-

Tabella 1: *I 12 principi della Green Chemistry*

1.2 La catalisi

Come si è visto, uno dei principi su cui si deve basare una chimica maggiormente sostenibile è l'utilizzo dei catalizzatori, che è il nono dei principi elencati da Anastas e Warner; ma che cosa si intende per catalisi?

Considerando una generica reazione chimica, si definisce catalizzatore una qualunque specie chimica che, inserita nell'ambiente di reazione, sia in grado di modificare la velocità di reazione senza spostare l'equilibrio della stessa e senza subire esso stesso cambiamenti, come affermato da Ostwald agli inizi del '900 [6]. I catalizzatori devono quindi interagire con i reagenti, abbassando l'energia di attivazione del sistema attraverso la formazione di un intermedio di reazione dal quale poi verrà rilasciato il prodotto, riottenendo così la specie catalitica iniziale (**Figura 1**):

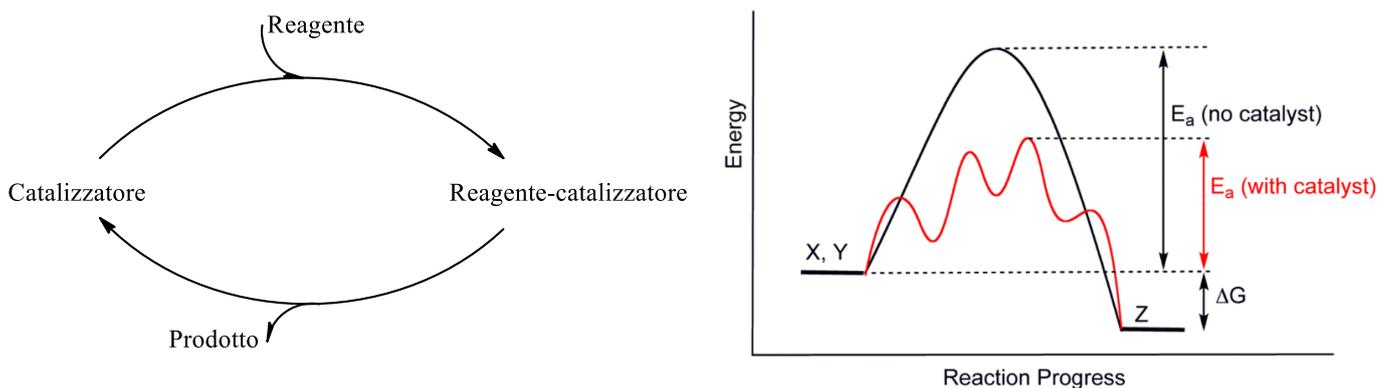


Figura 1: Schema di un ciclo catalitico (sinistra) e diagramma di avanzamento di una reazione catalitica e non catalitica (destra)

1.3 I catalizzatori: parametri e classificazione

L'efficienza di un catalizzatore viene valutata sulla base di tre parametri fondamentali: l'attività, la selettività e la stabilità. L'*attività* è una misura di quanto il catalizzatore è in grado di aumentare la velocità della reazione; la *selettività* è una misura della velocità relativa di formazione di ciascun prodotto e può essere espressa come il rapporto tra le moli di prodotto formatosi e le moli di reagente convertito; la *stabilità* del catalizzatore nei confronti del degrado o della decomposizione dà invece una misura della vita del catalizzatore, ovvero per quanti cicli catalitici esso mantiene la propria attività e selettività.

Altri parametri spesso usati per definire l'efficacia di un catalizzatore a livello industriale sono il TON (Turnover Number), definito come il numero di moli di substrato che una mole di catalizzatore può convertire prima di disattivarsi, e il TOF (Turnover Frequency), definito come il TON per unità di tempo:

$$TON = \frac{\text{moli substrato convertite}}{\text{moli catalizzatore}}$$

$$TOF = \frac{TON}{\text{tempo}}$$

I catalizzatori possono essere suddivisi in due grandi categorie: quelli *eterogenei*, che sono presenti in una fase differente rispetto ai reagenti, mentre quelli *omogenei* sono presenti nella stessa fase in cui si trovano i reagenti. Si può considerare anche una terza categoria, i cosiddetti biocatalizzatori, ovvero i catalizzatori enzimatici. **(Figura 2)**

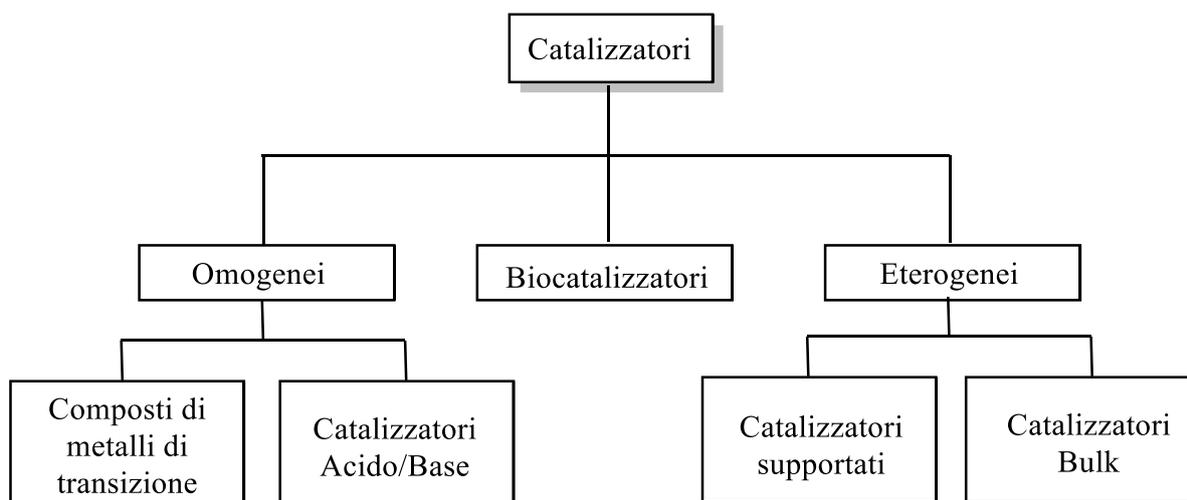


Figura 2: Classificazione dei catalizzatori

I primi sono generalmente dei solidi, mentre i reagenti si trovano in una fase diversa, che può essere liquida o gassosa; spesso sono formati da dei metalli di transizione dispersi su dei supporti solidi, come allumina o carbone, ma si possono anche trovare catalizzatori bulk, in cui tutta la massa è da considerare specie attiva, come ad esempio il Ni Raney (una polvere formata da una lega di nichel e alluminio). I secondi sono spesso dei complessi di metalli di transizione, solubili nel solvente in cui sono presenti anche i reagenti; se solubili nell'ambiente di reazione, inoltre, anche gli acidi e le basi possono essere utilizzati come catalizzatori omogenei.

I catalizzatori omogenei mostrano generalmente attività e selettività maggiori di quelli eterogenei, ma allo stesso tempo hanno una stabilità e una vita molto inferiori; spesso risulta inoltre difficile il loro recupero al termine della reazione, rendendo difficile, e quindi più costoso, il loro riutilizzo. Quelli eterogenei, contrariamente, hanno il vantaggio che a fine reazione possono essere recuperati facilmente, con una semplice filtrazione e sono inoltre più stabili al degrado chimico/fisico o termico.

1.4 Catalisi: applicazioni industriali

Si stima che l'industria chimica contribuisca circa al 10% del commercio globale e a circa il 5% dei suoi introiti; i prodotti ottenuti da questo settore sono di vario tipo, a partire da carburanti, polimeri e resine, fino a prodotti di chimica fine, come fragranze e principi attivi per l'industria farmaceutica.

In tutti questi processi, la catalisi gioca un ruolo primario: si stima che più del 75% dei processi industriali attuali avvenga con l'utilizzo di catalizzatori, e che più del 90% di quelli in fase di studio o di nuova applicazione siano catalitici. [7]

1.4.1 Catalisi eterogenea: applicazioni industriali

Molto spesso, a livello industriale risulta conveniente l'utilizzo di catalizzatori eterogenei, a causa sia della loro stabilità, che permette di adoperare condizioni di reazione anche molto spinte, sia a causa della facilità di recupero e riutilizzo dello stesso, fattore che naturalmente abbassa il costo complessivo del processo. Nel settore della petrolchimica, che ad oggi fornisce la maggior parte dei *building blocks* utilizzati nelle successive trasformazioni, si possono trovare vari esempi di processi che lavorano in catalisi eterogenea.

L'idrogeno viene ottenuto principalmente attraverso la reazione di *steam reforming* del metano, una reazione che richiede temperature molto elevate (superiori ai 700°C), utilizzando un catalizzatore di nichel supportato; il prodotto ottenuto è il cosiddetto *syngas*, una miscela di monossido di carbonio e idrogeno molecolare 1:3, utilizzato appunto come risorsa di idrogeno o, ad esempio, per le reazioni di Fischer-Tropsch. [8,9]

Un altro esempio può essere trovato nella lavorazione del petrolio: il cracking catalitico, utilizzato per ricavare benzine ad elevato numero di ottano, lavora ad alte temperature (circa 700°C) utilizzando dei catalizzatori solidi a base di zeoliti. [10] L'hydrocracking, ovvero un cracking catalitico che lavora sotto pressione di idrogeno, è utilizzato invece per ottenere miscele molto variabili di idrocarburi, ma tutte accomunate dalla vasta presenza di idrocarburi saturi; anche questa reazione lavora in catalisi eterogenea: il catalizzatore è un solido bifunzionale, in cui la funzione di cracking è effettuata da un ossido acido (come silico-alluminati, sia amorfi che cristallini) e la funzione idrogenante è effettuata da un metallo di transizione depositato sulla sua superficie. [11]

1.4.2 Catalisi omogenea: applicazioni industriali

Nonostante, come già detto, la maggior parte dei processi industriali sfrutti la catalisi eterogenea, si possono ritrovare alcuni esempi molto importanti anche per quanto riguarda la catalisi omogenea.

L'idroformilazione è uno dei processi industriali più importanti catalizzato da complessi solubili di metalli di transizione: è stato calcolato che nel 2008 siano state prodotte 10.4 milioni di tonnellate di prodotti di idroformilazione ^[12].

L'idroformilazione è un processo che è stato scoperto casualmente nel 1938 da Otto Roelen, che la chiamò oxo-sintesi ^[13], termine ancora oggi utilizzato; essa consiste nell'addizione di syngas a un'olefina, in presenza di un catalizzatore, per formare una miscela di aldeidi, nello specifico una lineare (o n-aldeide) e una ramificata (o iso-aldeide). **(Figura 3)** Le aldeidi così ottenute sono prodotti interessanti, che possono essere ulteriormente trasformati in alcoli, tramite reazioni di idrogenazione, in acidi carbossilici, tramite reazioni di ossidazione, o nelle corrispondenti ammine.

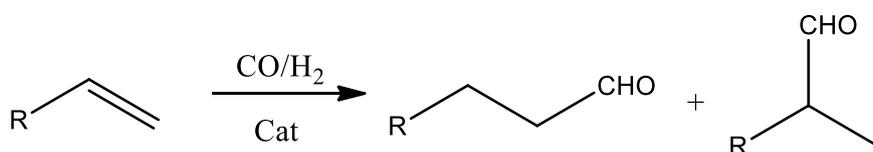


Figura 3: Reazione generica di idroformilazione

I catalizzatori utilizzati in questi processi sono di vario tipo: i primi, definiti di prima generazione, erano complessi idruro carbonilici di cobalto, del tipo $\text{HCo}(\text{CO})_4$; altri catalizzatori utilizzati sono quelli idruro carbonilici di cobalto modificati con dei leganti fosfinici, i quali dimostrano una marcata proprietà idrogenante e vengono spesso utilizzati per ottenere direttamente gli alcoli; ma i catalizzatori oggi maggiormente utilizzati sono complessi idruro carbonilici di rodio, modificati con fosfine, in cui la specie attiva è $\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_3$ (con L=fosfina, molto spesso si usa la trifenilfosfina); questi ultimi mostrano una maggiore attività rispetto a quelli di cobalto e una maggiore selettività verso il prodotto lineare, industrialmente più interessante. ^[14]

Altro esempio di un'applicazione industriale di un catalizzatore omogeneo è il processo SHOP (Shell Higher Olefin Process), sviluppato nel 1968 dalla Shell Development Company e ancora oggi utilizzato per la produzione di α -olefine lineari attraverso l'oligomerizzazione dell'etilene; nel 2013 oltre un milione di tonnellate di olefine venivano prodotte in questo modo. Il catalizzatore viene ottenuto facendo reagire un sale di nichel con NaBH_4 , un legante P-O bidentato ed etilene, ottenendo un complesso planare quadrato **(Figura 4)** solubile nel solvente di reazione, nello specifico 1,4-butandiolo. Al termine della reazione i prodotti, non solubili nel solvente, possono essere facilmente separati dalla fase catalitica, che può essere quindi riciclata ^[15].

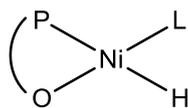


Figura 4: Complesso catalitico nel processo SHOP

1.4.3 Catalisi omogenea nella chimica fine

I catalizzatori omogenei giocano inoltre un ruolo fondamentale nell'industria della chimica fine; in questo settore è necessario che il prodotto finito possieda un'elevata purezza: composti utilizzati in campo farmaceutico come principi attivi, ma anche in qualunque altro settore che implichi uno stretto contatto del prodotto con l'uomo (fragranze, aromi, ma anche composti agrochimici), non devono contenere tracce di sottoprodotti nocivi per la salute.

Tradizionalmente, i catalizzatori omogenei possono essere progettati in modo da avere delle proprietà molto specifiche, variando il metallo utilizzato per il complesso e selezionando degli opportuni leganti; questo li rende maggiormente selettivi rispetto ai catalizzatori eterogenei e ciò permette appunto di ottenere una qualità maggiore del prodotto, oltre che di avere spesso una diminuzione dei passaggi di reazione richiesti per arrivare alla molecola target^[16].

Un caso in cui l'utilizzo di un catalizzatore omogeneo ha permesso il miglioramento del prodotto presentato sul mercato è quello del DUAL, uno dei più importanti erbicidi usati in agricoltura. Il principio attivo di questo agrochimico è il cosiddetto Metolachlor, molecola che presenta due diversi elementi di chiralità (un'asse di atropoisomeria e un centro stereogenico) e che si presenta quindi in quattro isomeri. Inizialmente il prodotto era stato introdotto nel mercato come una miscela dei quattro stereoisomeri, tuttavia, quando ci si rese conto che la maggior parte dell'attività era data solo da una coppia di essi, iniziò lo studio per riuscire ad ottenere il Metolachlor enantiomericamente arricchito.

La via scelta fu quella di idrogenare un precursore imminico, utilizzando un catalizzatore chirale che fosse in grado di conferire un prodotto sufficientemente puro (Figura 5):

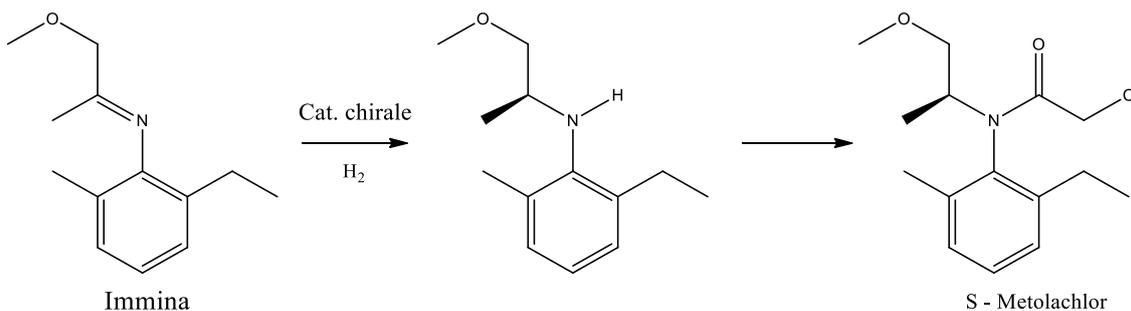


Figura 5: Sintesi enantioselettiva dell'S-Metolachlor

Dopo aver testato dei complessi di rodio, si arrivò all'utilizzo di un complesso di iridio, in cui al metallo era coordinato un legante ferrocenildifosfinico (nello specifico si utilizzò il legante Xyliphos). Il sistema catalitico era formato dal precursore di iridio $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, dal legante e da acido iodidrico. Questo catalizzatore permise di brevettare un processo catalitico in cui il valore del TON superava il milione e il TOF raggiungeva anche 500.000; valori così alti che, nonostante l'elevato costo del complesso, il catalizzatore poteva essere utilizzato come specie "usa e getta".

Dopo aver ottenuto un principio attivo il cui eccesso enantiomerico era circa dell'80%, che anche se non ottimale venne considerato sufficiente per un prodotto agrochimico, venne commercializzato il nuovo prodotto, chiamato Dual Magnum.^[17]

Un altro degli esempi più significativi di catalisi omogenea applicata nell'industria dei fine chemicals è il caso dell'L-DOPA (**Figura 6**), un farmaco utilizzato per il trattamento del morbo di Parkinson; inizialmente veniva ottenuto da Hoffman-La Roche, che acquistava un precursore prochirale prodotto dalla Monsanto, per poi effettuare un'idrogenazione con Pd/C come catalizzatore e in seguito risolvere il prodotto, per ottenerlo enantiomericamente puro.

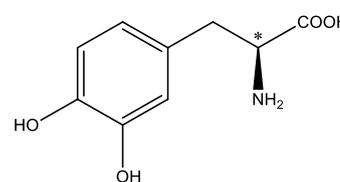


Figura 6: L-DOPA

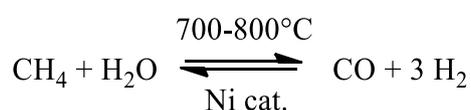
Tuttavia, i ricercatori Monsanto si resero conto che le enammidi prochirali, precursori di amminoacidi, si idrogenavano molto più in fretta di quanto ci si potesse aspettare per dei substrati così sostituiti. Iniziarono quindi degli studi per trovare un catalizzatore che fosse in grado di fornire selettivamente l'L-DOPA con eccessi enantiomerici elevati: partendo dal catalizzatore di Wilkinson $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, un catalizzatore omogeneo di idrogenazione, si provò a sostituire le sue trifetilfosfine con delle fosfine chirali; dopo non molti tentativi, Monsanto trovò risultati soddisfacenti con la fosfina CAMP, con cui si ottenevano eccessi enantiomerici dell'88%, per cui iniziò la propria produzione di questo principio attivo. Studi successivi permisero di sintetizzare leganti fosfinici che diedero risultati ancora migliori, fino alla fosfina DIPAMP, con la quale si riescono ad ottenere eccessi enantiomerici del 95%.^[18]

1.5 Reazioni di idrogenazione

Finora sono stati citati due esempi di applicazioni industriali della reazione di idrogenazione, ma vediamo ora più nello specifico questa reazione: l'idrogenazione è una reazione chimica in cui un doppio o triplo legame carbonio-carbonio o carbonio-eteroatomo viene ridotto per addizione di una molecola di idrogeno.

Questa reazione può avvenire per riduzione via metallo idruri, come ad esempio sodio boridruro, oppure tramite l'utilizzo di trasferitori di idrogeno (in presenza di un catalizzatore metallico, sia eterogeneo che omogeneo, il trasferitore, che molto spesso è un alcol, cede un idrogeno al substrato, riducendone un gruppo funzionale e a sua volta trasformandosi nella rispettiva specie ossidata); ma il metodo più utilizzato industrialmente è sicuramente quello dell'aggiunta di idrogeno molecolare con l'utilizzo di catalizzatori sia omogenei che eterogenei, questo sia per motivi economici, in quanto l'idrogeno costa meno, sia perché negli altri due casi, al termine della reazione il prodotto deve essere separato e purificato dalle specie ossidate presenti nella miscela.

Attualmente l'idrogeno viene ottenuto principalmente tramite la reazione di steam reforming del metano, il quale produce una miscela contenente una mole di monossido di carbonio per ogni tre di idrogeno, chiamata syngas:



Le idrogenazioni in processi industriali a larga scala vengono generalmente effettuate utilizzando catalizzatori eterogenei, come avviene ad esempio nella sintesi dell'ammoniaca, in cui il catalizzatore è un ossido di ferro. Tra i catalizzatori più utilizzati si ritrovano quelli a base di nichel, seguiti da quelli contenenti metalli nobili supportati su dei solidi quali allumina o carbone; si trovano anche catalizzatori misti come Ni-Mo o Co-Mo, molto utilizzati nei processi di hydrotreating e di idrodesolforazione. Nella seguente tabella (**Tabella 2**) si riportano alcuni dei catalizzatori eterogenei maggiormente utilizzati nei rispettivi processi industriali: ^[19]

<i>Processo</i>	<i>Catalizzatori</i>
<i>Idrogenazione di alcheni</i>	<i>Ni, Cu, Pt, Pd, Ru e Rh supportati</i>
<i>Idrogenazione di alchini</i>	<i>Ni, Pd, Ni-Pd, Co-Pd e Cu-Pd supportati</i>
<i>Idrogenazione di idrocarburi aromatici</i>	<i>Ni, Pd, Rh, Pt e Co-Mo supportati, Ni Raney</i>
<i>Idroraffinazione di carburanti</i>	<i>Ni, Ni-Mo e Co-Mo su allumina</i>
<i>Idrogenazione di composti carbonilici</i>	<i>Ni e Co, Ni, Co, Pd, Rh, Pt supportati</i>
<i>Hydrotreating (idrodesolforazione)</i>	<i>Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo, Co-W e Ru su allumina e carbone</i>
<i>Idrogenazione di nitrili</i>	<i>Ni, Pd e Pt supportati</i>
<i>Idrogenazione di CO e CO₂</i>	<i>Ni, Cu, Co, Fe, Pt supportati</i>

Tabella 2: Catalizzatori eterogenei maggiormente utilizzati

Le idrogenazioni in fase omogenea vengono invece utilizzate principalmente in processi di produzione di fine chemicals; il primo catalizzatore omogeneo che si dimostrò alla pari di quelli eterogenei in termini di prestazioni è stato il catalizzatore di Wilkinson $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, utilizzato per la riduzione di olefine.

Come si vede nello schema del ciclo catalitico (**Figura 7**), la reazione inizia con la perdita di una trifenilfosfina da parte del catalizzatore, il quale, per addizione ossidativa di idrogeno molecolare, forma un addotto pentacoordinato di Rh(III); a questo punto può avvenire la coordinazione dell'olefina e il transfer di idrogeno a essa, per poi avere l'eliminazione riduttiva del prodotto e il ripristino del catalizzatore:

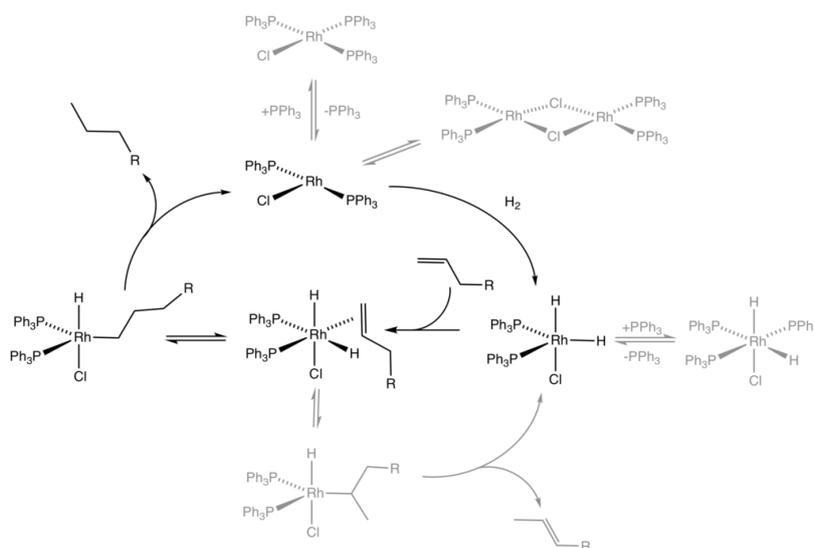


Figura 7: Ciclo catalitico del catalizzatore di Wilkinson

1.6 Catalizzatori solubili in ambiente acquoso

Finora sono stati visti vari esempi di catalizzatori omogenei e ne sono state citate le alte prestazioni in termini di attività e selettività; ma si è anche detto che il recupero del catalizzatore è spesso complicato, richiedendo molti passaggi extra che si traducono in un aumento dei costi del processo, fattore non poco importante a livello industriale.

Vi sono però dei metodi che permettono al chimico di sfruttare i vantaggi della catalisi omogenea e al tempo stesso di facilitare il recupero e il successivo riciclo del catalizzatore, utilizzando la catalisi bifasica: in questi processi si utilizzano due solventi immiscibili tra loro e un catalizzatore che sia solubile solamente in una delle due fasi, mentre i prodotti saranno solubili nel secondo solvente; in questo modo, al termine del processo, i liquidi immiscibili possono facilmente essere separati e il catalizzatore riutilizzato.

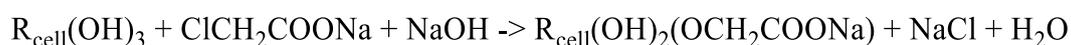
Questi processi possono avvenire sia utilizzando due solventi organici immiscibili tra loro, sia con una fase acquosa e una organica, oppure sfruttando solventi alternativi quali i liquidi ionici o i solventi perfluorurati.

Il primo esempio industrialmente importante di catalisi bifasica risale al 1984, con l'apertura di un impianto a Oberhausen, in Germania, da parte di Ruhrchemie/Rhône-Poulenc, con lo scopo di effettuare reazioni di idroformilazione in ambiente acquoso, confinando il catalizzatore in questo solvente. Per fare ciò, nei comuni catalizzatori di idroformilazione $\text{HRh}(\text{CO})\text{L}_3$ (dove L è generalmente trifenilfosfina) si utilizzano delle fosfine che siano in grado di rendere il catalizzatore idrosolubile, come ad esempio TPPTS (=trifenilfosfina trisolfonata). In questo modo, al termine della reazione, il catalizzatore rimarrà in ambiente acquoso, mentre i prodotti che non sono solubili in acqua potranno essere recuperati.^[20, 21]

Altro metodo che rende più facile la separazione finale catalizzatore/prodotti è l'utilizzo dei cosiddetti OATS (organic-aqueous tunable solvents), ovvero una miscela di solventi studiata in modo tale che nelle condizioni di reazione formino un'unica fase, rendendo così possibile lavorare in catalisi omogenea; a fine reazione però, variando le condizioni di pressione o temperatura, o semplicemente aggiungendo alla miscela un contro-solvente, si forza la separazione delle due fasi, permettendo il recupero del catalizzatore, solubilizzato in fase acquosa.^[22, 23]

1.7 Carbossimetil cellulosa

La *carbossimetil cellulosa*, comunemente definita con la sigla CMC, è un polimero derivato dalla cellulosa (**Figura 8**), a sua volta un polimero largamente diffuso nelle piante e primo componente del legno. Essa è un polisaccaride formato dalla ripetizione di unità di glucosio, legate tra loro da legami 1,4- β -glicosidici; ogni unità ripetente contiene tre gruppi ossidrilici, che possono dare legami a idrogeno con le catene adiacenti, formando un polimero cristallino insolubile in acqua. La CMC invece risulta solubile in acqua: per ottenerla, la cellulosa viene prima trattata con una soluzione concentrata di idrossido di sodio e poi viene fatta reagire con monocloroacetato di sodio, per ottenere il sale sodico della carbossimetil cellulosa e cloruro di sodio^[24]:



Poiché in ogni unità ripetente sono presenti tre gruppi idrossilici, si possono avere da zero a tre sostituzioni per ognuna di esse, ottenendo CMC il cui grado di sostituzione può essere al massimo 3.0. (Figura 9)

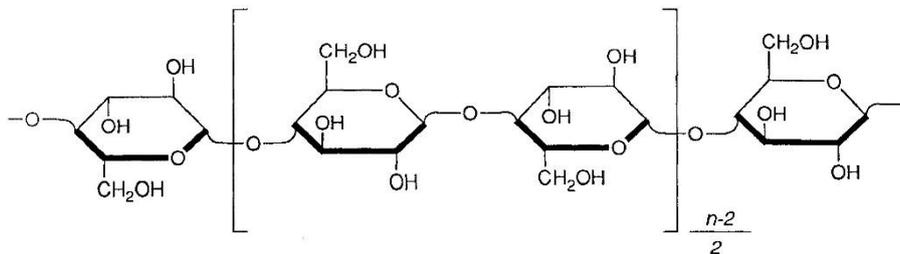


Figura 8: Cellulosa

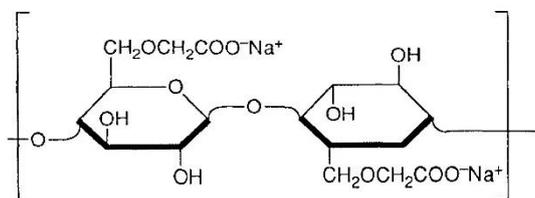


Figura 9: Struttura della CMC con grado di sostituzione 1.0

Utilizzata inizialmente in Germania, a partire dal primo Dopoguerra, per sostituire la gelatina, oggi viene impiegata in molti settori: in quello tessile, come componente nei formulati per l'incollaggio dei filati; nella detergenza, come stabilizzante o come agente reologico; nell'industria alimentare, come addensante; nell'industria farmaceutica, dove è stata spesso usata in formulazioni con scopo lassativo; o ancora nell'industria cosmetica, ad esempio come stabilizzante nelle lozioni per le mani^[24].

1.8 Catalizzatori idrosolubili con CMC: lo stato dell'arte

La carbossimetil cellulosa viene però anche utilizzata nel campo della catalisi: sfruttando la sua alta solubilità in ambiente acquoso si cerca di generare dei catalizzatori idrosolubili formati da vari metalli di transizione, utilizzabili in varie tipologie di reazioni.

Un catalizzatore di nichel è stato formato a partire da una soluzione acquosa di Ni(II) cloruro e carbossimetil cellulosa; per una successiva aggiunta di una soluzione di NaBH₄, a temperatura ambiente, il metallo si riduce, formando una soluzione colloidale nera di nanoparticelle stabilizzate

dalla CMC. Questo catalizzatore è stato utilizzato per reazioni di idrogenazione su varie olefine funzionalizzate, a temperatura ambiente e con pressioni blande di idrogeno, dimostrando una buona attività e stabilità, e permettendone il riutilizzo^[25].

Lo stesso catalizzatore è stato utilizzato nell'idrogenazione di composti nitro-aromatici e carbonilici in varie miscele acqua/solvente organico, anche in questo caso a temperatura ambiente e con pressioni di idrogeno variabili da 1 a 40 bar; il catalizzatore ha dimostrato ancora una buona attività, che mantiene anche nei successivi ricicli. Analisi ai raggi X e al microscopio elettronico hanno dimostrato la formazione di nanoparticelle di nichel, di dimensioni comprese tra i 50 e i 130 nm, stabilizzate dal polimero^[26].

Una procedura molto simile ha visto la preparazione di un catalizzatore formato da palladio stabilizzato da CMC: una soluzione di cloruro di Pd(II) viene aggiunta ad una soluzione acquosa di carbossimetil cellulosa; la specie formata viene utilizzata in reazioni di Suzuki-Miyaura e Mizoroki-Heck, dopo che il palladio viene ridotto in situ a formare delle nanoparticelle di palladio metallico, anche in questo caso stabilizzate dalla CMC^[27].

Un altro catalizzatore, questa volta formato da rame, ha visto il suo utilizzo in reazioni di coupling tra un'aldeide, un alchino e un'ammina (**Figura 10**): una soluzione di un sale di Cu(II) viene aggiunta ad una soluzione acquosa di carbossimetil cellulosa, a temperatura ambiente; tramite uno scambio ionico si forma la specie catalitica Cu(II)-CMC, che precipita, per poi essere filtrata, lavata con acqua e seccata sottovuoto. Una quantità catalitica viene quindi aggiunta ad una miscela formata da un'aldeide, un alchino e un'ammina, in assenza di solventi e a 100°C, fornendo nella maggior parte dei casi il prodotto di coupling con rese superiori all'80%^[28].

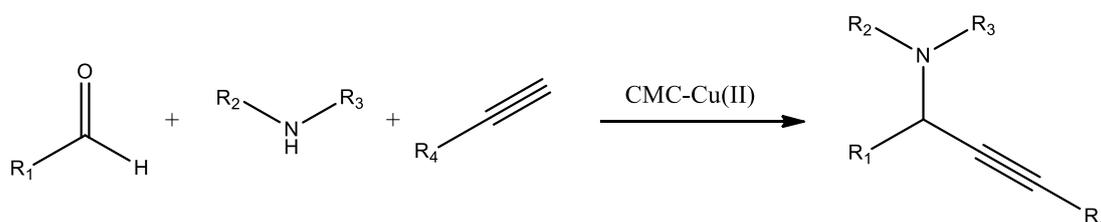


Figura 10: Reazione di coupling tra un'aldeide, un alchino e un'ammina

Un catalizzatore formato da nanoparticelle di rutenio stabilizzate da una carbossimetil cellulosa modificata è stato invece utilizzato per la riduzione dell' α -pinene: una soluzione di CMC modificata viene aggiunta ad una soluzione di RuCl₃, e in seguito posta in autoclave sotto pressione di idrogeno, per ridurre il metallo; le nanoparticelle così ottenute vengono utilizzate per la riduzione del

substrato, in ambiente basico e in condizioni blande (15 atm e 75°C), ottenendo il prodotto con selettività superiori al 98%^[29].

Altro utilizzo lo si ritrova in un catalizzatore misto formato da nanoparticelle di nichel e rodio, che anche in questo caso vengono stabilizzate da questo polimero: ad una soluzione acquosa di sali di nichel e rodio e di sale sodico della CMC viene aggiunta, a temperatura ambiente, una soluzione di NaBH₄, che causa l'immediata riduzione dei metalli; le nanoparticelle così formate vengono utilizzate per reazioni di liberazione di idrogeno via idrolisi di ammonio borano e idrazina borano, con la produzione appunto di idrogeno molecolare; anche in questo caso il catalizzatore ha dimostrato una buona attività, oltre che una buona stabilità^[30].

Come si può vedere da questi esempi, i catalizzatori contengono particelle metalliche, spesso nanoparticelle, stabilizzate sia dai gruppi carbossilici sia dai gruppi ossidrilici di CMC, anche se è possibile che altri gruppi coordinanti siano presenti o per aggiunta nella miscela di reazione o utilizzando CMC opportunamente funzionalizzate. Normalmente si ha la formazione di sali carbossilici di metalli pesanti per scambio con gli ioni sodio e successivamente la riduzione *in situ* che può essere effettuata o mediante idrogeno, o mediante idruri, in particolare sodio boro idruro, o mediante altre specie presenti nell'ambiente di reazione. I risultati ottenibili soprattutto in termini di dimensioni delle particelle metalliche, possono essere influenzati dal tipo di riduzione usato. Nel laboratorio dove è stata effettuata la presente tesi negli anni precedenti erano stati studiati ed utilizzati, in alcune tipologie di reazione, alcuni catalizzatori mono- o poli-metallici biogenerati aventi come legando un particolare derivato polisaccaridico contenente gruppi carbossilici ^[31-39]. Inoltre, era stata svolta una ricerca preliminare con risultati incoraggianti dove veniva utilizzata la CMC, più facilmente disponibile come possibile legando ^[40]. Tuttavia, uno studio più approfondito sull'uso di CMC e la messa a punto di un protocollo più robusto sembravano necessari.

2. Scopo della tesi

Il gruppo di ricerca presso il quale questo lavoro di tesi è stato svolto ha spesso lavorato alla preparazione di sistemi catalitici innovativi, con l'intenzione di sviluppare nuovi processi di preparazione di prodotti della chimica fine, come fragranze o molecole di interesse applicativo industriale.

In questo lavoro di tesi ci si è proposto di indagare i seguenti obiettivi:

1. Preparazione di sistemi catalitici acquosi formati da rodio e dal sale sodico della carbossimetil cellulosa (Rh-CMC), utilizzando due diversi precursori del metallo: $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ e studiando alcuni parametri del protocollo di preparazione.
2. Preparazione di sistemi catalitici acquosi formati da platino e da carbossimetil cellulosa (Pt-CMC), utilizzando come precursore l'acido cloroplatinico (H_2PtCl_6).
3. Verifica dell'uso di metodologie diverse di riduzione metallica nella preparazione dei suddetti catalizzatori.
4. Tentativi di caratterizzazione analitica di tali catalizzatori con tecniche diverse.
5. Utilizzo dei sistemi catalitici ottenuti in reazioni di idrogenazione in ambiente acquoso o in una miscela acqua/solvente organico (principalmente THF), valutando l'influenza di temperatura e pressione sull'efficienza e sulla selettività delle specie catalitiche; verifica, inoltre, dell'influenza della presenza di una base inorganica o organica nell'ambiente di reazione. L'indagine verrà effettuata sia su alcuni substrati modello, come il 2-cicloesenone e la (E)-cinnamaldeide, sia su alcuni precursori per ottenere fragranze di interesse industriale quali il
6. (Z)-3-esen-1-olo, fragranza dal caratteristico odore di erba appena tagliata, e il 3-(1,3-Benzodiossol-5-il)-2-metil-propanale (Helional®), una fragranza utilizzata spesso in saponi o detersivi per le sue note fresche, floreali e marine.

3. Risultati e discussione

3.1 Preparazione dei catalizzatori

3.1.1 Preparazione di composti a base di “Rh-CMC”

La carbossimetil cellulosa utilizzata principalmente nel presente lavoro di tesi ha un peso molecolare medio pari a 90000 e un grado di sostituzione di 0.7, quindi non tutte le unità ripetenti presentano almeno un gruppo carbossilato; per i calcoli stechiometrici, come peso molecolare dell'unità ripetente viene utilizzata una media ponderata delle masse molecolari delle diverse unità ripetenti: il valore utilizzato risulta essere 218 u. Sono state comunque effettuate delle prove esplorative con CMC diverse, ad alta e bassa viscosità, e per confronto anche delle prove con idrossietil cellulosa, che è priva di gruppi carbossilici.

Seguendo il metodo preparativo, che verrà descritto nel dettaglio nella parte sperimentale di questo lavoro, i sistemi catalitici vengono preparati aggiungendo due diversi precursori di rodio ad una soluzione acquosa di CMC: $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (cloruro di rodio (III) triidrato), specie che risulta solubile in ambiente acquoso e $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (dimero di cicloottadiene rodio (I) cloruro), che invece risulta insolubile in acqua.

Utilizzando il cloruro di rodio come precursore, si nota subito la formazione di una soluzione limpida rossa, che lasciata ad agitare assume un colore più chiaro, tendente all'arancione tenue; inizialmente questa soluzione viene preparata utilizzando un rapporto molare 1:1 tra il rodio e i carbossilati presenti nel polimero, per poi passare ad un rapporto 1:4.

Utilizzando il dimero di rodio (I) invece, si nota che un rapporto equimolare tra rodio e carbossilati presenti nella CMC non risulta sufficiente a solubilizzare il complesso; aumentando questo rapporto fino ad arrivare a 1:4, quindi in eccesso di polimero, si nota, dopo circa 24 ore, la formazione di una soluzione limpida gialla, segnale che la carbossimetil cellulosa riesce a rendere solubile il complesso. Le soluzioni così preparate vengono mantenute in atmosfera inerte (N_2) e prelevate all'occorrenza per eseguire le prove catalitiche.

La specie ottenuta con rodio cloruro dimostra alta stabilità nel tempo, mantenendo la propria efficienza anche dopo svariati giorni dalla preparazione; la specie catalitica ottenuta con il precursore di rodio (I) dimostra invece minore stabilità; infatti, col passare del tempo si osserva la

precipitazione di una polvere fine gialla e si rende necessaria la preparazione di una nuova soluzione catalitica.

3.1.2 Preparazione di un composto a base di “Pt-CMC”

Il sistema catalitico a base di platino viene preparato allo stesso modo, aggiungendo un precursore di platino ad una soluzione acquosa di CMC; il precursore scelto è acido cloroplatinico (H_2PtCl_6) in soluzione acquosa al 40%, aggiunto in modo che il rapporto molare tra il metallo e la carbossimetil cellulosa sia 1:4.

Dopo l'aggiunta dell'acido cloroplatinico, la soluzione assume un colore giallo intenso, che permane anche dopo svariati giorni; la soluzione viene quindi mantenuta in atmosfera di azoto e prelevata all'occorrenza per eseguire le prove catalitiche.

La soluzione catalitica, tuttavia, non ha dimostrato la stessa stabilità nel tempo osservata per le soluzioni di rodio. Questo è stato dedotto non dalla formazione di un precipitato ma dal comportamento in prove di idrogenazione, che verranno descritte successivamente; infatti, le prove catalitiche effettuate nei primi giorni successivi alla preparazione del catalizzatore hanno mostrato un'attività idrogenante molto alta, mentre col passare del tempo questa è diminuita notevolmente. Questo comportamento viene attribuito proprio all'acidità della soluzione acquosa, poiché i gruppi carbossilati di CMC vengono ad essere parzialmente neutralizzati, causando una diminuzione della loro capacità di coordinazione del metallo. Un altro possibile effetto potrebbe essere la minore solubilità in acqua di CMC o del composto a base di “Pt-CMC” in funzione del pH. A supporto di queste ipotesi è la formazione di una piccola quantità di precipitato nella soluzione catalitica, durante lo stockaggio.

3.1.3 Preparazione di nanoparticelle di Rh o Pt con NaBH_4 come riducente

I metodi di preparazione di nanoparticelle metalliche sono molto variabili: in alcuni casi si parte da materiali “bulk” e li si “rompe” fino ad ottenere fini particelle (metodo top-down), in altri si utilizza l'approccio opposto, partendo dai singoli atomi ed aggregandoli a formare particelle.

Uno dei metodi utilizzati è la riduzione di ioni metallici presenti in soluzione, utilizzando agenti riducenti quali sodio boroidruro (NaBH_4), in presenza di vari agenti stabilizzanti, che spesso sono specie ad alto peso molecolare, in grado di circondare le particelle e di proteggerle dagli stress

ambientali; la carbossimetil cellulosa entra spesso in gioco in questi processi, venendo utilizzata come stabilizzante e spaziatore delle nanoparticelle. ^[41, 42]

In questo lavoro si è quindi deciso di esplorare questa metodica, per confrontare poi le prestazioni catalitiche di questi derivati con quelle dei composti metallici non preventivamente ridotti ottenuti come indicato nei paragrafi precedenti.

Le soluzioni dei precursori vengono preparate seguendo la stessa procedura utilizzata per le specie "Rh-CMC" (nello specifico si utilizza $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ come precursore) e "Pt-CMC" ma a questo punto viene aggiunta una soluzione di sodio boroidruro, a temperatura ambiente: le soluzioni cambiano immediatamente colore, diventando completamente nere, fatto che indica la riduzione degli ioni metallici allo stato zero valente. Si nota inoltre che la soluzione rimane stabile per molto tempo e non si ha alcuna precipitazione di solido: saranno necessarie ulteriori analisi per capire se le nanoparticelle subiscano una extra stabilizzazione da parte del doppietto elettronico libero del boro, che potrebbe aiutare a mantenere in soluzione la specie catalitica formando delle leghe contenenti boro, o se si abbia la formazione dei boruri dei metalli di transizione; entrambi questi scenari sono comunque stati descritti in precedenti lavori di altri gruppi di ricerca. ^[43, 44]

Le soluzioni così preparate vengono mantenute in atmosfera di azoto e utilizzate all'occorrenza per le prove catalitiche, senza dimostrare perdita di efficienza nel tempo, anche dopo mesi dalla prima preparazione.

3.1.4 Metodi alternativi per la preparazione di nanoparticelle di Rh . Verifica del loro comportamento nell'idrogenazione della (E)-cinnamaldeide

Come citato nei capitoli introduttivi, l'agente riducente più largamente utilizzato a livello industriale risulta essere l'idrogeno molecolare, sia per motivi economici (costa meno di specie riducenti quali sodio boroidruro o donatori di idrogeno come gli alcoli) sia per motivi di separazione finale dei prodotti.

Per questi motivi anche la sintesi di nanoparticelle utilizzando vie alternative al sodio boroidruro potrebbe risultare interessante dal punto di vista industriale; in questo lavoro si è quindi provato a preparare specie catalitiche a base di Rh e CMC, usando idrogeno molecolare oppure trietilsilano come agenti riducenti, per poi testare la loro efficienza in reazioni di idrogenazione utilizzando come substrato la cinnamaldeide.

Per prima cosa si prepara una soluzione di un precursore di rodio ($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) in una miscela acqua/THF come solvente; in letteratura si trova infatti che solventi come THF o metanolo sono in grado di stabilizzare specie metalliche zerovalenti e possono quindi essere utilizzati nella preparazione di nanoparticelle [45, 46]. La soluzione viene quindi posta in autoclave sotto pressione di idrogeno (4 MPa) e a temperature non elevate (50°C); dopo 20 ore in agitazione, si nota la formazione di un solido nero, che precipita sul fondo del provettone usato per la reazione all'interno dell'autoclave. Come ulteriore agente stabilizzante viene aggiunta della CMC e, dopo aver lasciato in agitazione per 24 ore, il sistema catalitico viene testato su una reazione di idrogenazione della (E)-cinnamaldeide, ottenendo però conversioni basse, che non superano il 40%. Questo indica che, nonostante la presenza di rodio metallico all'interno della miscela di reazione, il quale è comunque in grado di catalizzare reazioni di idrogenazione, le dimensioni delle particelle formate non sono sufficientemente piccole da conferire una buona attività.

Seguendo la stessa procedura, si preparano delle particelle basificando la miscela di solventi, con l'aggiunta di tre equivalenti di una base inorganica come la soda caustica (NaOH), allo scopo di neutralizzare l'acido cloridrico che si forma durante la riduzione del complesso metallico; anche in questo caso si nota la formazione di un solido nero visibile ad occhio nudo che precipita sul fondo del provettone. Anche in questo caso si aggiunge della CMC e si lascia in agitazione, prima di effettuare una prova catalitica. In questo caso le prestazioni risultano peggiori di quelle osservate con la prima specie catalitica utilizzata, osservando conversioni non superiori al 5%.

Allo stesso modo, vengono preparate delle nanoparticelle di rodio, aggiungendo alla miscela di solventi tre equivalenti di una base organica, la triottilammina (TOA): molecole azoto donatrici come le ammine vengono infatti spesso utilizzate come stabilizzanti nella preparazione di nanoparticelle [47].

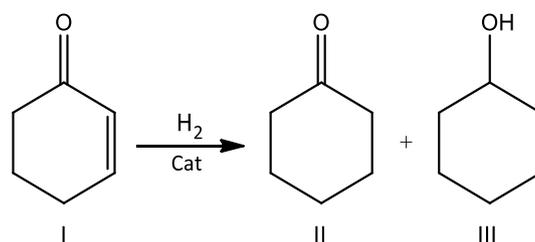
Dopo il periodo di 20 ore in autoclave sotto pressione di idrogeno, si nota ancora la formazione di un solido nero sul fondo del provettone; si aggiunge in seguito la carbossimetil cellulosa come ulteriore agente stabilizzante e, dopo 24 ore sotto agitazione, il sistema catalitico viene testato nella riduzione della cinnamaldeide. In questo caso i risultati ottenuti risultano migliori, ottenendo una conversione totale del substrato; tuttavia la specie catalitica dimostra una notevole perdita di attività già al suo primo riciclo, segno che la stabilizzazione sia da parte della TOA che dalla CMC non risulta sufficiente.

Infine, seguendo lo stesso procedimento utilizzato per la riduzione del rodio con sodio boridruro, viene preparato un sistema catalitico utilizzando come agente riducente il trietilsilano: quando

questo reagente viene aggiunto ad una soluzione del precursore di rodio, essa diventa immediatamente nera, anche a temperatura ambiente, segnale dell'avvenuta riduzione del metallo; in questo caso però non si nota la formazione di una soluzione omogenea nera, ma è presente del solido nero che precipita sul fondo del pallone di reazione e che non viene solubilizzato dall'aggiunta della CMC. Anche in questo caso il sistema catalitico viene lasciato in agitazione per 24 ore e poi testato in reazioni di idrogenazione della cinnamaldeide. Questa specie catalitica dimostra una buona attività, portando a conversioni totali del substrato. L'attività si mantiene praticamente inalterata anche in una prova di riciclo del catalizzatore.

3.2 Prove catalitiche

3.2.1 Idrogenazione del 2-cicloesen-1-one



Schema 1: Idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (I)

Le prime prove di idrogenazione effettuate utilizzando i catalizzatori preparati in questo lavoro sono state fatte utilizzando come substrato il 2-cicloesen-1-one (I) che, essendo un composto carbonilico α,β -insaturo, risulta molto interessante per degli studi sulla selettività dei catalizzatori. I possibili prodotti di idrogenazione sono infatti tre: il cicloesanoone (II), prodotto derivato dalla sola idrogenazione del doppio legame carbonio-carbonio; il 2-cicloesen-1-olo, prodotto di idrogenazione del doppio legame carbonio-ossigeno; il cicloesanoolo (III), prodotto completamente saturo derivato dall'idrogenazione di entrambi i doppi legami.

Altra ragione che ha portato alla scelta di questo composto come substrato modello è il fatto che esso possiede un'ottima solubilità in ambiente acquoso, permettendo così di effettuare la reazione di idrogenazione in fase omogenea.

Vengono effettuate numerose prove in condizioni variabili di temperatura e pressione (massimo 40°C e 0.5 MPa), studiando inoltre l'attività delle specie catalitiche a concentrazioni minori di metallo utilizzato; vengono inoltre fatte delle prove di riciclo della fase catalitica, per studiare la stabilità della stessa. I risultati ottenuti sono riportati in **Tabella 3**:

Tabella 3. Idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (I) catalizzata da Rh-CMC

Prova	s/Rh	T (°C)	p (MPa)	t (h)	Conversione (%)	II	III	TON
1 ^a	500	40	0.5	1	>99	97	3	500
1 [*]					>99	>99	/	500
2 ^a	500	40	0.2	1	>99	92	8	500
2 [*]					>99	95	5	500

Prova	s/Rh	T (°C)	p (MPa)	t (h)	Conversione (%)	II	III	TON
3^b	500	40	0.2	1	>99	92	8	500
3[*]					>99	95	5	500
4^a	500	40	0.1	1	15	15	/	74
5^b	500	40	0.1	1	25	25	/	124
6^b	500	40	0.1	2	37	37	/	183
6+				4	72	65	7	360
6++				5	86	86	/	433
6+++				6	93	88	5	464
7^a	500	25	0.2	1	>99	92	8	500
8^b	500	25	0.2	1	>99	94	6	500
9^a	1000	40	0.2	1	>99	94	6	1000
10^b	1000	40	0.2	1	>99	92	8	1000
11^a	1000	40	0.1	4	78	78	/	780
11+				5	87	84	3	870
11++				6	>99	95	5	1000
12^b	1000	40	0.1	4	54	51	3	536
12+				5	76	72	4	757
12++				6	>99	93	7	1000
13^a	1000	40	0.1	5	84	81	3	838
13[*]					70	69	1	700
14^b	1000	40	0.1	4	65	63	2	645
14[*]					94	91	3	937
15^a	1000	25	0.2	1	45	42	3	448
16^b	1000	25	0.2	1	24	23	1	247

<i>Prova</i>	<i>s/Rh</i>	<i>T (°C)</i>	<i>p (MPa)</i>	<i>t (h)</i>	<i>Conversione (%)</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>TON</i>
17^b	1000	25	0.2	2	>99	92	8	1000
18^a	2000	40	0.2	1	>99	96	4	2000
18[*]					98	96	2	1954
19^b	2000	40	0.2	1	42	40	2	854
19[*]					44	42	2	882
20^b	2000	40	0.2	2	81	77	4	1612
20[*]					73	71	2	1450

Risultati determinati per via gascromatografica (area %); reazioni svolte in acqua (4 mL); 0.1 mL di 2-cicloesenone (1.03 mmoli);

^a: reazione effettuata con Rh-CMC, preparato con RhCl₃·3H₂O, rapporto molare Rh:CMC 1:1

^b: reazione effettuata con Rh-CMC, preparato con [Rh(COD)Cl]₂, rapporto molare Rh:CMC 1:4

**: prova di riciclo della fase catalitica nelle medesime condizioni di reazione*

+: reazione su cui è stato effettuato un prelievo intermedio

Dai risultati si nota che tra i prodotti ottenuti non è presente l'alcol insaturo (IV), segnale che la specie catalitica è più selettiva verso l'idrogenazione del doppio legame carbonio-carbonio; in tutti i casi, infatti, la selettività verso il cicloesanone (II) risulta superiore al 90%, e l'unico sottoprodotto è la specie completamente satura (III), ottenuta dalla successiva idrogenazione del cicloesanone.

Si nota inoltre che il catalizzatore preparato a partire da RhCl₃·3H₂O mostra attività maggiore di quello preparato col complesso dimero [Rh(COD)Cl]₂; questo è probabilmente dovuto alla differenza di solubilità e di stabilità dei due complessi in ambiente acquoso.

Nonostante questo, i ricicli di entrambe le specie catalitiche dimostrano una buona stabilità, mantenendo la loro attività o fornendo conversioni poco inferiori alla prima reazione effettuata.

Per valutare l'efficacia della CMC nello stabilizzare le specie catalitiche, vengono fatte inoltre delle prove di idrogenazione su questo substrato, utilizzando i due precursori di rodio in assenza di carbossimetil cellulosa; le prove vengono effettuate nelle stesse condizioni di reazione delle prove **2** e **3** di Tabella 3 e, dopo una prima idrogenazione, viene effettuato un riciclo della fase catalitica. I risultati vengono riportati in **Tabella 4**.

Tabella 4. Idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (I) catalizzata da $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e da $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$

<i>Prova</i>	<i>s/Rh</i>	<i>T (°C)</i>	<i>p (MPa)</i>	<i>t (h)</i>	<i>Conversione (%)</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>TON</i>
1^a	500	40	0.2	1	>99	67	33	500
1[*]					9	7	2	47
2^b	500	40	0.2	1	27	25	2	138
2[*]					70	65	5	352

Risultati ottenuti per via gascromatografica; reazioni svolte in acqua (4 mL); 0.1 mL di 2-cicloesenone (1.03 mmoli);

^a: reazione svolta con $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

^b: reazione svolta con $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$

**: prova di riciclo della fase catalitica nelle stesse condizioni di reazione*

Dai risultati ottenuti si nota che $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, solubile in ambiente acquoso, mostra una buona attività, riuscendo a convertire il 100% del substrato in condizioni blande e, rispetto alla specie contenente CMC, produce una quantità maggiore di prodotto completamente saturo (III); si nota tuttavia che, nella prima prova di riciclo, la conversione non supera il 10%, mentre le specie stabilizzate dalla CMC mantengono quasi interamente la loro attività. Il diverso comportamento della specie catalitica non stabilizzata da CMC e la consistente perdita di attività nella prova di riciclo è dovuta alla formazione di Rh nero in condizioni di reazione.

Dalla prova effettuata col dimero $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, il quale non è solubile in acqua, si nota una conversione molto bassa (27%), dovuta al fatto che il complesso, non idrosolubile, lavora in fase eterogenea, a differenza di quanto avviene quando si ha CMC in soluzione. Al termine della prima prova però e anche dopo la prova di riciclo si nota tuttavia la formazione di una soluzione di colore giallo tenue, indice che la specie attiva idrosolubile si forma ma richiede un tempo maggiore. Questo fatto spiegherebbe anche l'aumento di attività nella prova di riciclo. Inoltre, in questo caso, non si ha formazione di Rh nero.

Vengono inoltre fatte delle prove utilizzando un derivato diverso della cellulosa, ovvero l'idrossietilcellulosa (IEC), che possiede dei gruppi idrossietilici al posto dei metilcarbossilati presenti nella CMC; si fanno anche altre prove con delle CMC diverse, una che in soluzione presenta una

viscosità più alta ed una che ha una viscosità più bassa. Le prove vengono effettuate nelle stesse condizioni delle reazioni **18** e **20**, presenti in Tabella 3; i risultati vengono presentati in **Tabella 5**.

Tabella 5. Idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (**I**) catalizzata da Rh-IEC e da Rh-CMC con CMC a diverse viscosità

Prova	Tipo di cellulosa	s/Rh	T (°C)	p (MPa)	t (h)	Conversione (%)	II	III	TON
1^a	IEC	2000	40	0.2	1	>99	97	3	2000
1[*]						75	70	5	1486
2^b	CMC alta viscosità	2000	40	0.2	1	68	65	3	1362
3^c	CMC alta viscosità	2000	40	0.2	2	>99	90	10	2000
4^b	CMC bassa viscosità	2000	40	0.2	1	62	59	3	1242
5^c	CMC bassa viscosità	2000	40	0.2	2	>99	90	10	2000

Risultati ottenuti per via gascromatografica; reazioni svolte in acqua (4 mL); 0.1 mL di 2-cicloesenone (1.03 mmoli);

^a: reazione effettuata con Rh-CMC, preparato con RhCl₃·3H₂O, rapporto molare Rh:IEC 1:1

^b: reazione effettuata con Rh-CMC, preparato con RhCl₃·3H₂O, rapporto molare Rh:CMC 1:1

^c: reazione effettuata con Rh-CMC, preparato con [Rh(COD)Cl]₂, rapporto molare Rh:CMC 1:4

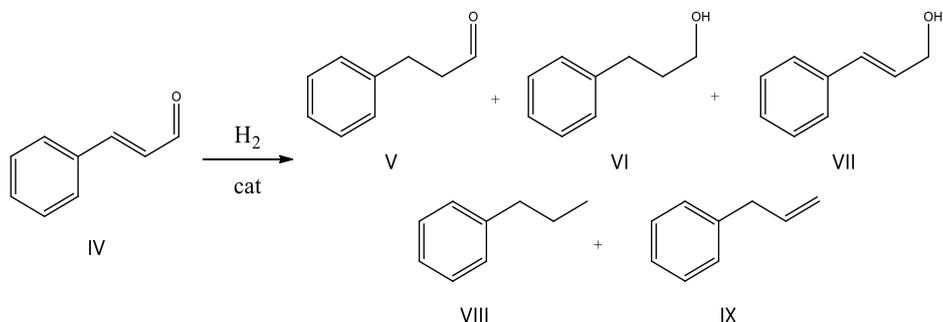
**: prova di riciclo della fase catalitica nelle stesse condizioni di reazione*

I risultati ottenuti dimostrano che l'idrossietil cellulosa non riesce a stabilizzare il rodio al pari della CMC; infatti, nonostante la prova catalitica effettuata con questo polimero dia conversioni totali e una buona selettività nei confronti dell'aldeide satura (**II**), già alla prima prova di riciclo l'attività catalitica diminuisce, con una conversione di circa il 75%.

I sistemi catalitici preparati a partire da RhCl₃·3H₂O con le CMC diverse mostrano in entrambi i casi, delle performance peggiori dei sistemi catalitici precedentemente utilizzati, con conversioni inferiori al 70%; i sistemi preparati col dimero di rodio invece mostrano attività superiori, riuscendo a convertire completamente il substrato, con buone selettività nei confronti del chetone saturo.

In questo caso, saranno necessari degli approfondimenti sulle caratteristiche di queste CMC, per cercare di capire il diverso comportamento dimostrato.

3.2.2 Idrogenazione della cinnamaldeide



Schema 2: Idrogenazione della (E)-cinnamaldeide

La riduzione selettiva della (E)-cinnamaldeide (**IV**) è spesso studiata in catalisi, poiché i prodotti ottenibili possono essere utilizzati come intermedi della chimica fine, in particolare nella produzione di fragranze e di principi attivi per l'industria farmaceutica^[48]. Essendo un'aldeide α,β -insatura risulta interessante per degli studi sulla selettività dei catalizzatori di idrogenazione, che possono ridurre selettivamente il doppio legame carbonio-carbonio (spesso favorito termodinamicamente) o il doppio legame carbonio-ossigeno, fornendo l'alcol allil derivato (**VII**); la riduzione selettiva dei gruppi carbonilici può essere effettuata con gli idruri di boro o alluminio, ma questi processi non sono attuabili industrialmente, in particolare visto il crescente interesse per processi maggiormente sostenibili.

Per questi motivi, nel presente lavoro è stata scelta la (E)-cinnamaldeide come substrato modello per testare i catalizzatori preparati in reazioni di riduzione in presenza di idrogeno molecolare; inizialmente vengono utilizzate le specie Rh-CMC, lavorando in una miscela 1:1 di acqua/THF come solvente di reazione e studiando gli effetti, sulle prestazioni dei catalizzatori, di variazioni di pressione, temperatura e quantità di catalizzatore. I risultati sono riportati in **Tabella 6**.

Tabella 6. Idrogenazione della (E)-cinnamaldeide (**IV**) catalizzata da Rh-CMC

<i>Prova</i>	<i>s/Rh</i>	<i>T</i> (°C)	<i>p</i> (MPa)	<i>t</i> (h)	<i>Conversione</i> (%)	<i>V</i>	<i>VI</i>	<i>VII</i>	<i>VIII/IX</i>	<i>TON</i>
1^a	50	80	1	24	>99	66	17	12	5	50
2^b	50	80	1	24	>99	69	25	/	6	50
3^b	50	80	1	7	84	57	12	15	/	42
4^a	50	60	1	24	71	48	8	14	/	35
5^a	100	80	1	24	51	46	2	/	3	51
6^b	100	80	1	24	90	53	12	21	4	90
7^a	100	80	0.5	24	44	35	4	/	5	44
8^b	100	80	0.5	24	80	64	5	11	tracce	80
9^a	100	60	2	24	69.9	48	5	14	2	70
9+				48	>99	71	9	13	7	100
10^a	100	60	3	24	>99	73	12	14	/	100
10+				48	>99	60	38	/	2	100

Risultati ottenuti per via gascromatografica; reazioni effettuate in una miscela 1:1 di acqua/THF (4 mL totali); 0.05 mL di (E)-cinnamaldeide (0.397 mmoli);

^a: reazione effettuata con Rh-CMC, preparato con RhCl₃·3H₂O, rapporto molare Rh:CMC 1:4

^b: reazione effettuata con Rh-CMC, preparato con [Rh(COD)Cl]₂, rapporto molare Rh:CMC 1:4

+ : reazione su cui è stato effettuato un prelievo intermedio

Dai risultati ottenuti si nota che entrambi i catalizzatori di rodio riducono preferibilmente il doppio legame carbonio-carbonio, fornendo come prodotto principale l'aldeide satura (**V**), ma la selettività verso questa non risulta comunque particolarmente alta, arrivando al massimo al 70%. Si formano infatti anche i prodotti ottenuti dalla riduzione del solo doppio legame carbonio-ossigeno, ovvero l'alcol cinnamico (**VII**), e il prodotto ottenuto dalla saturazione di entrambi i doppi legami (**VI**). Ulteriori sottoprodotti sono un propenil benzene, verosimilmente quello di struttura (**IX**) e il propil benzene (**VIII**). Questi prodotti potrebbero derivare o dalla idrogenolisi dell'alcool cinnamico e successiva idrogenazione dell'olefina così ottenuta o dalla disidratazione del 3-fenilpropanolo (**VI**) ed eventuale successiva idrogenazione di (**IX**).

A questo scopo viene fatta una reazione di idrogenazione a partire dall'alcol cinnamico, nelle stesse condizioni usate nelle prime prove di idrogenazione della cinnamaldeide (80°C, 1 MPa, 24 ore, rapporto molare substrato/Rh 100): il prodotto principale è in questo caso l'atteso alcol saturo (VI), ma si nota effettivamente la formazione di un propenil benzene e del propilbenzene (VIII); risultato interessante è che in queste condizioni si forma anche del 3-fenilpropanale (V), prodotto di isomerizzazione del substrato (VII). Ciò indica che la specie di rodio utilizzata non risulta attiva solamente nei confronti di reazioni di idrogenazione, ma anche potrebbe essere usata in reazioni di isomerizzazione.

In queste prime prove si è infine provato a studiare l'influenza della pressione e della temperatura sulla selettività del catalizzatore, con l'intenzione di aumentare la quantità ottenuta dell'alcool (VII), risultato che sarebbe molto interessante dal punto di vista industriale: sia le prove effettuate a pressioni inferiori (prove 7 e 8) e 80°C, sia quelle effettuate a temperatura minore (60°C) ma pressioni superiori (prove 9 e 10), non hanno tuttavia dato buoni risultati, con selettività nei confronti dell'alcol cinnamico non superiori al 15%.

In tutte queste reazioni si è notata la presenza di particelle di solido nero in sospensione in fase acquosa: si attribuisce questo fenomeno alla formazione di nanoparticelle di metallo zerovalente, le quali potrebbero essere l'effettiva fase catalitica attiva in queste reazioni di idrogenazione, invece che dei complessi idrosolubili di rodio. Per verificare questa ipotesi, viene effettuata una prova di riciclo con la fase acquosa della prova 9, ma solamente dopo averla filtrata per eliminare questo solido; come si vede dai risultati presentati in **Tabella 7**, la fase acquosa riciclata mostra un'attività catalitica quasi nulla (1.3% di conversione), fatto che conferma che l'attività idrogenante è imputabile alla presenza di metallo zerovalente all'interno dell'ambiente di reazione. Ulteriori analisi saranno necessarie per confermare la presenza di nanoparticelle metalliche e per studiare la loro morfologia.

Tabella 7. Idrogenazione della (E)-cinnamaldeide (IV) catalizzata da Rh-CMC di riciclo

<i>Prova</i>	<i>s/Rh</i>	<i>T</i> (°C)	<i>p</i> (MPa)	<i>t</i> (h)	<i>Conversione</i> (%)	<i>V</i>	<i>VI</i>	<i>VII</i>	<i>VIII</i>	<i>IX</i>	<i>TON</i>
9^a	50	60	1	24	71	48	8	14	/	/	35
9[*]					ca.1	ca.1	/	/	/	/	/

In seguito, è stata studiata l'influenza di una base all'interno dell'ambiente di reazione; avendo riscontrato la formazione di nanoparticelle in situ, si sceglie di testare inizialmente la triottilammina (TOA). Questa ammina viene infatti spesso utilizzata nella sintesi di nanoparticelle metalliche come stabilizzante, poiché essendo una molecola molto ingombrata e idrofobica, può fungere da spaziatore ed evitare la coalescenza delle particelle. Alchil ammine sono state inoltre utilizzate come leganti nella preparazione di catalizzatori metallici utilizzati per idrogenazioni sia in fase omogenea che eterogenea [49, 50], ottenendo buoni risultati in termini di attività, selettività e stabilità delle specie catalitiche [51-53]. I risultati ottenuti in queste prove vengono presentati in **Tabella 8**.

Tabella 8. Idrogenazione della (E)-cinnamaldehyde (**IV**) catalizzata da Rh-CMC in presenza di triottilammina (TOA)

Prova	s/Rh	T (°C)	p (MPa)	t (h)	Conversione (%)	V	VI	VII	VIII/IX	TON
1	100	80	1	24	>99	>99	/	/	/	100
1*					>99	>99	/	/	/	100
2	100	80	1	24	>99	96	/	/	4	100
2*					>99	97	/	/	3	100
2**					>99	97	/	/	3	100
2***					>99	96	/	/	4	100
3	100	80	0.5	24	>99	>99	/	/	/	100
3*	100	80	0.5	24	>99	>99	/	/	/	100
4	200	80	1	24	96	89	7	/	/	191

Risultati ottenuti per via gascromatografica; reazioni effettuate in una miscela 1:1 di acqua/THF (4 mL totali); 0.05 mL di (E)-cinnamaldehyde (0.397 mmoli); 0.173 mL di TOA (0.397 mmoli); reazioni effettuate con Rh-CMC, preparato con RhCl₃·3H₂O, rapporto molare Rh:CMC 1:4

**: prova di riciclo della fase catalitica nelle stesse condizioni di reazione*

Da queste prove si ottengono ottimi risultati, riuscendo a raggiungere conversioni totali anche in condizioni abbastanza blande, ovvero 80°C e 0.5 MPa (prova **3**), mentre la reazione svolta nelle stesse condizioni in assenza di triottilammina aveva portato a conversioni inferiori al 50%; inoltre,

altro fatto molto importante, è la migliorata selettività del catalizzatore, che in queste condizioni fornisce quasi esclusivamente 3-fenilpropanale (**V**) come prodotto di reazione.

Ulteriore differenza che si nota è nell'aspetto della fase catalitica acquosa: in essa, infatti, non si distinguono più a occhio nudo le particelle di solido nero, e si presenta come una soluzione leggermente opaca di colore bianco/azzurro. Con queste soluzioni vengono effettuate varie prove di riciclo, dopo aver estratto i prodotti con del solvente organico: anche alla terza prova di riciclo, la specie catalitica non ha dimostrato perdita di attività, né di selettività, continuando a fornire quasi esclusivamente l'aldeide satura.

Al fine di verificare ulteriormente l'efficacia nella stabilizzazione della specie catalitica da parte della carbossimetil cellulosa, viene effettuata una prova in presenza di triottilammina, ma in assenza del polimero, utilizzando come catalizzatore $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (**Tabella 9**)

Tabella 9. Idrogenazione della (E)-cinnamaldeide (**IV**) catalizzata da Rh-CMC in presenza di triottilammina (TOA) e in assenza di CMC

<i>Prova</i>	<i>Base</i>	<i>s/Rh</i>	<i>T</i> (°C)	<i>p</i> (MPa)	<i>t</i> (h)	<i>Conversione</i>	<i>V</i>	<i>VI</i>	<i>VII</i>	<i>VIII/IX</i>	<i>TON</i>
1	TOA	100	80	1	24	>99	93	5	/	2	100
1*						32	29	/	/	3	32

Risultati ottenuti per via gascromatografica; reazioni effettuate in una miscela 1:1 di acqua/THF (4 mL totali); 0.05 mL di (E)-cinnamaldeide (0.397 mmoli); 0.173 mL di TOA (0.397 mmoli); 1 mg di $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.380×10^{-2} mmoli)

**: prova di riciclo della fase catalitica nelle stesse condizioni di reazione*

Anche in questo caso, la triottilammina migliora l'attività della specie catalitica, permettendo al complesso di rodio di idrogenare completamente il substrato mantenendo un'alta selettività (93%) nei confronti dell'aldeide satura; tuttavia, già nella prima reazione di riciclo della fase catalitica, si ha una notevole perdita di attività, con conversione appena superiore al 30%. Ciò è una ulteriore dimostrazione del rilevante ruolo di CMC.

Vengono in seguito fatte delle prove utilizzando delle basi differenti, entrambe solubili nella miscela di solventi utilizzata per le reazioni di idrogenazione, a differenza della TOA: la trietilammina e il carbonato di sodio. I risultati ottenuti sono riportati in **Tabella 10** e in **Tabella 11**, rispettivamente.

Tabella 10. Idrogenazione della (E)-cinnamaldehyde (IV) catalizzata da Rh-CMC in presenza di trietilammina

Prova	s/Rh	T (°C)	p (MPa)	t (h)	Conversione (%)	V	VI	VII	VIII/IX	p.n.i.	TON
1	100	80	1	24	>99	18	17	/	/	8+56	100
2	200	80	1	24	>99	28	2	0.2	/	44+26	200
3	100	60	1	24	>99	61	/	/	/	14+25	100

Risultati ottenuti per via gascromatografica; reazioni svolte in una miscela 1:1 di acqua/THF (4 mL totali); 0.05 mL di (E)-cinnamaldehyde (0.397 mmoli); 0.055 mL di TEA (0.396 mmoli); reazioni effettuate con Rh-CMC, preparato con $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, rapporto molare Rh:CMC 1:4
p.n.i. = prodotti non identificati

Tabella 11. Idrogenazione della (E)-cinnamaldehyde (IV) catalizzata da Rh-CMC in presenza di Na_2CO_3

Prova	s/Rh	T (°C)	p (MPa)	t (h)	Conversione (%)	V	VI	VII	VIII/IX	TON
1	100	80	1	24	>99	<1	49	50	/	100
2	100	80	1	24	>99	10	62	28	/	100
3	100	80	1	24	>99	8	89	1	2	100
4	100	80	0.5	24	>99	11	/	11	78	100
5	100	80	1	7	>99	60	/	16	24	100

Risultati ottenuti per via gascromatografica; reazioni effettuate in una miscela 1:1 di acqua/THF (4 mL totali); 0.05 mL di (E)-cinnamaldehyde (0.397 mmoli); 21 mg di Na_2CO_3 (0.198 mmoli); reazioni svolte con Rh-CMC, preparato con $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, rapporto molare Rh:CMC 1:4

Come è avvenuto con la trietilammina, si nota che l'aggiunta di una base all'ambiente di reazione causa un aumento dell'attività catalitica, riuscendo ad ottenere, in tutte le prove effettuate, conversione totale del substrato.

Tuttavia, nel caso delle reazioni effettuate in presenza di trietilammina (Tabella 10), nelle analisi GC-MS si nota la presenza di due nuovi picchi relativi a prodotti assenti in tutte le altre reazioni effettuate sulla cinnamaldehyde in questo lavoro di tesi. Dagli spettri di massa ottenuti possiamo

ipotizzare che la formazione di questi prodotti potrebbe essere dovuta o ad una reazione di condensazione aldolica tra due molecole di aldeide satura (**V**) e successiva disidratazione con conseguente formazione di isomeri E/Z di struttura Ph-CH₂-CH=C(CHO)-CH-Ph oppure alla formazione di enoleteri E/Z di struttura Ph-CH₂-CH=CH-O-CH₂-CH₂-Ph derivanti da un emiacetale ottenibile dalla reazione di (**V**) e (**VI**) e successiva disidratazione. L'identificazione di questi composti non è tuttavia ancora stata ultimata; quindi, in futuro sarà necessario procedere alla separazione e purificazione di questi prodotti, per poi effettuare un'analisi NMR.

Le prove effettuate in presenza di carbonato di sodio (Tabella 11) invece non danno risultati riproducibili: alle condizioni di reazione utilizzate, fatta eccezione per la prova **4**, che viene effettuata a pressione inferiore (0.5 MPa), si nota l'annerimento della fase catalitica acquosa, accompagnato dalla precipitazione di un solido nero. Si ipotizza che questa base inorganica causi una destabilizzazione della specie catalitica, causandone la distruzione; in ambiente di reazione potrebbe comunque formarsi rodio metallico, motivo per cui si ottengono ugualmente buone attività, ma il degrado della specie catalitica non permette di ottenere risultati confrontabili, come si evidenzia dalle prime tre prove riportate in tabella in cui, a parità di condizioni di reazione e di conversione, la chemoselettività è molto diversa.

Ulteriori studi sull'idrogenazione di questo substrato sono stati svolti per cercare di modificare la selettività della reazione di idrogenazione, in favore dell'ottenimento dell'alcol cinnamico. In passato, altri gruppi di ricerca, hanno ottenuto buoni risultati in questo senso utilizzando come catalizzatore delle specie di platino^[54, 55], quindi si è deciso di preparare una specie catalitica simile a Rh-CMC, sostituendo appunto il platino al rodio ed effettuando delle prove di idrogenazione nelle stesse condizioni utilizzate in precedenza. I risultati sono riportati in **Tabella 12**.

Tabella 12. Idrogenazione della (E)-cinnamaldehyde (**IV**) catalizzata da Pt-CMC

<i>Prova</i>	<i>s/Rh</i>	<i>T</i> (°C)	<i>p</i> (MPa)	<i>t</i> (h)	<i>Conversione</i> (%)	<i>V</i>	<i>VI</i>	<i>VII</i>	<i>VIII/IX</i>	<i>TON</i>
1	100	80	1	24	92	66	11	3	12	92
2	100	80	0.5	24	>99	69	11	/	20	100
3	1000	80	1	24	>99	86	12	/	2	1000
4^a	1000	80	1	24	>99	21	66	/	13	1000
5^a	1000	80	1	24	>99	/	93	/	7	1000
5[*]					>99	48	36	16	/	1000
6^a	2000	80	1	24	>99	37	63	/	/	2000

Risultati ottenuti per via gascromatografica; reazioni svolte in una miscela 1:1 di acqua/THF (4 mL totali); 0.05 mL di (E)-cinnamaldehyde (0.397 mmoli)

Reazione effettuata con Pt-CMC, preparato con H₂PtCl₆, rapporto molare Pt:CMC 1:4

^a: prova catalitica effettuata con un catalizzatore preparato di fresco

^{}: prova di riciclo della fase catalitica*

Anche questa specie catalitica mostra ottimi risultati in termini di attività, arrivando a conversioni totali anche utilizzando rapporti substrato/platino maggiori di quelli utilizzati col rodio; tuttavia, nemmeno questo catalizzatore riesce a produrre selettivamente l'alcol desiderato (**VII**), mostrando in quasi tutti i casi la sua totale assenza. Interessante notare inoltre come la soluzione catalitica fresca (prove **4**, **5** e **6**), mostri un'attività idrogenante di molto maggiore rispetto alle soluzioni catalitiche preparate in giorni precedenti al loro utilizzo: questo comportamento può essere attribuito all'acidità del precursore utilizzato, che potrebbe interagire col sale sodico della carbossimetil cellulosa, causando nel tempo la degradazione della specie che si forma in soluzione acquosa.

Anche questa specie catalitica viene inoltre testata in presenza di basi (**Tabella 13**): utilizzando la triottilamina si ha in questo caso una diminuzione di attività, raggiungendo solamente il 40% di conversione dopo 24 ore di reazione, osservando la presenza di solo una piccola percentuale di alcol cinnamico; in presenza di trietilamina, invece si ottiene la selettività migliore ottenuta in questo lavoro nei confronti del prodotto (**VII**). Nonostante si ottenga solamente il 45% del prodotto d'interesse, si nota che la maggior parte del restante prodotto è l'alcol saturo e che è presente solo

una piccola quantità di 3-fenilpropanale: è quindi possibile che in questo caso la selettività possa essere migliorata semplicemente diminuendo i tempi di reazione o utilizzando condizioni di reazione più blande.

Tabella 13. Idrogenazione della (E)-cinnamaldeide (IV) catalizzata da Pt-CMC in presenza di basi organiche

<i>Prova</i>	<i>s/Rh</i>	<i>T</i> (°C)	<i>p</i> (MPa)	<i>t</i> (h)	<i>Conversione</i> (%)	<i>V</i>	<i>VI</i>	<i>VII</i>	<i>VIII/IX</i>	<i>TON</i>
1^a	1000	80	1	24	40	18	2	8	11	403
2^b	1000	80	1	24	>99	4	48	46	/	1000

Risultati ottenuti per via gascromatografica; reazioni effettuate in una miscela 1:1 di acqua/THF (4 mL totali); 0.05 mL di (E)-cinnamaldeide (0.397 mmoli)

Reazione effettuata con Pt-CMC, preparato con H₂PtCl₆, rapporto molare Pt:CMC 1:4

^a: reazione effettuata con l'aggiunta di 0.173 mL di triottilammina (0.397 mmoli)

^b: reazione effettuata con l'aggiunta di 0.055 mL di trietilammina (0.397 mmoli)

Vengono infine testate le specie catalitiche costituite da nanoparticelle di rodio o platino, ottenute tramite riduzione di soluzioni acquose dei precursori con sodio boroidruro (NaBH₄). I risultati sono riportati in **Tabella 14**: le nanoparticelle di rodio mostrano attività maggiore delle specie catalitiche precedentemente utilizzate, presentando inoltre una selettività verso il prodotto di idrogenazione del legame carbonio-carbonio superiore al 90%. Le nanoparticelle di platino, invece, sebbene mostrino una buona attività, non sono in nessun caso selettive, fornendo in quasi tutti i casi una miscela di prodotti.

Tabella 14. Idrogenazione della (E)-cinnamaldeide (**IV**) catalizzata da NanoRh-CMC e da NanoPt-CMC

<i>Prova</i>	<i>s/Metallo</i>	<i>T</i> (°C)	<i>p</i> (MPa)	<i>t</i> (h)	<i>Conversione</i> (%)	<i>V</i>	<i>VI</i>	<i>VII</i>	<i>VIII/IX</i>	<i>TON</i>
1^a	100	80	1	24	>99	93	7	/	/	100
1[*]					>99	>99	/	/	/	100
2^b	100	80	1	24	>99	/	94	/	6	100
3^b	1000	80	1	24	>99	34	45	7	13	1000
3[*]					95	50	26	8	11	953
4^b	2000	60	1	24	46	30	5	11	/	914

Risultati ottenuti per via gascromatografica; reazioni svolte in una miscela 1:1 di acqua/THF (4 mL totali); 0.05 mL di (E)-cinnamaldeide (0.397 mmoli)

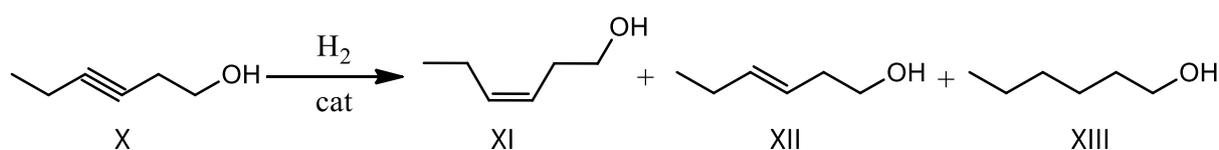
Reazione svolta con Pt-CMC, preparato con H₂PtCl₆, rapporto molare Pt:CMC 1:4

^a: reazione svolta con NanoRh-CMC, rapporto molare Rh:CMC 1:4

^b: reazione svolta con NanoPt-CMC, rapporto molare Pt:CMC 1:4

*: prova di riciclo della fase catalitica

3.2.3 Idrogenazione del 3-esin-1-olo



Schema 3: Idrogenazione del 3-esin-1-olo

Le specie catalitiche Rh-CMC sono state inoltre testate nella riduzione di un triplo legame carbonio-carbonio. Come substrato è stato scelto il 3-esin-1-olo (**X**) e l'attenzione è stata posta alla sua parziale idrogenazione a dare il composto (Z) dell'esenolo corrispondente (**XI**), la cui sintesi risulta interessante dal punto di vista industriale, essendo una fragranza dal caratteristico odore di erba appena tagliata.

Precedenti lavori di tesi svolti nello stesso gruppo di ricerca hanno già studiato la sintesi di questa fragranza, utilizzando sia il catalizzatore eterogeneo 0,1% Rh/Al₂O₃ [50] sia catalizzatori omogenei a base di rodio simili a quelli utilizzati nel presente lavoro [32]; in questo ultimo caso, le reazioni erano

state effettuate in ambiente acquoso, controllando il pH della reazione con l'aggiunta di NaOH, ottenendo buoni risultati in termini di conversione ma con selettività verso il prodotto desiderato non superiori al 70%.

Si è quindi pensato di approfondire questo studio, lavorando però in ambiente neutro; inoltre, poiché il substrato non risulta completamente solubile in ambiente acquoso, è stata utilizzata come solvente di reazione una miscela 1:1 di acqua/THF, permettendo così ai catalizzatori di lavorare in fase omogenea. Le reazioni vengono svolte in condizioni blande di temperatura (40°C), studiando principalmente l'influenza della pressione sulla selettività dei catalizzatori; i risultati sono riportati in **Tabella 15**.

Tabella 15. Idrogenazione del 3-esin-1-olo catalizzata da Rh-CMC

Prova	s/Rh	T (°C)	p (MPa)	t (h)	Conversione (%)	XI	XII	XIII	Sottoprodotti	TON
1^a	200	40	0.5	4	84	31	7	44	/	168
2^b	200	40	0.5	4	>99	5	8	87	/	200
3^a	200	40	0.2	4	59	44	<1	15	/	119
4^a	200	40	0.1	4	39	31	<1	8	/	78.2
5^a	1000	40	0.5	4	47	20	1	26	/	467
6^b	1000	40	0.5	4	>99	<1	10	90	/	1000
7^a	1000	40	0.1	4	10	7	<1	2	<1	99
8^a	1000	40	0.1	17	44	29	4	6	4	441
9^a	1000	40	0.1	24	>99	30	15	39	17	1000
10^b	5000	40	0.5	4	>99	15	22	46	17	5000
11^b	5000	10	0.5	28	0	/	/	/	/	0

Risultati ottenuti per via gascromatografica; reazioni effettuate in una miscela 1:1 di acqua/THF (4 mL totali); 0.05 mL di 3-esin-1-olo (0.457 mmoli)

^a: reazione effettuata con Rh-CMC, preparato con RhCl₃·3H₂O, rapporto molare Rh:CMC 1:4

^b: reazione effettuata con Rh-CMC, preparato con [Rh(COD)Cl]₂, rapporto molare Rh:CMC 1:4

+: miscela di reazione su cui è stato effettuato un prelievo intermedio

Le prime prove sono state analizzate mediante gascromatografia ma, trovando difficoltà nella separazione dei picchi dei prodotti, si è iniziato ad analizzare le miscele tramite analisi GC-MS, riuscendo a identificare meglio i prodotti ottenuti. Si nota la presenza di alcuni sottoprodotti, che derivano dall'isomerizzazione degli esenoli formati durante la reazione (**Figura 11**). Questo appare un risultato interessante, poiché apre alla prospettiva di utilizzare questo catalizzatore in assenza di un agente riducente, solamente come catalizzatore di isomerizzazione, materia questa di possibili studi futuri.

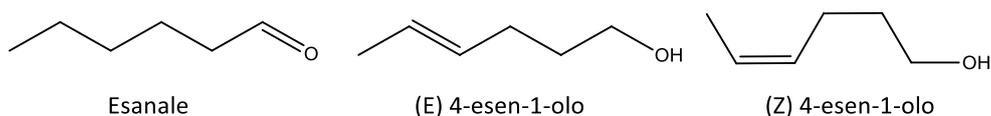


Figura 11: Sottoprodotti ottenuti dall'idrogenazione del 3-esin-1-olo

In tutte le prove effettuate vi è comunque una percentuale di prodotto completamente saturo (**XIII**), che spesso risulta essere il principale prodotto di reazione, come avviene nelle prove **2, 6, 9 e 10**.

I catalizzatori utilizzati dimostrano quindi ancora una volta una buona attività, riuscendo a raggiungere conversioni totali anche in condizioni di reazione molto blande, come si nota ad esempio nelle prove **9 e 10**, entrambe effettuate a solamente 40°C e, rispettivamente a 0.1 MPa e 0.5 MPa di H₂, utilizzando inoltre rapporti molari substrato/Rh elevati (1000 e 5000 rispettivamente).

Si nota inoltre una differenza di prestazioni tra il catalizzatore preparato con [Rh(COD)Cl]₂ e quello preparato con RhCl₃·3H₂O: il primo, infatti, presenta un'attività maggiore e una maggiore selettività verso l'esenolo con configurazione (E) (**XII**), contrariamente a quanto osservato con l'altra specie catalitica. Queste differenze vengono attribuite al fatto che il complesso dimerico presenta il rodio nello stato d'ossidazione +1, mentre nel secondo caso il rodio è nello stato +3, richiedendo quindi maggiore tempo per la formazione della specie.

Nonostante la buona attività dimostrata dai catalizzatori, non si riesce tuttavia ad ottenere il prodotto desiderato con selettività soddisfacenti: i risultati migliori vengono ottenuti nella prova **3** e nella prova **9**, che mostrano selettività verso lo (Z)-3-esen-1-olo del 44% e 30%, rispettivamente. Entrambe le prove sono state effettuate col catalizzatore ottenuto a partire da cloruro di rodio, in condizioni blande di pressione; sono stati quindi fatti ulteriori studi in condizioni simili, nel tentativo di migliorare la selettività. Inoltre, poiché in un precedente lavoro di tesi erano stati ottenuti dei risultati migliori lavorando in ambiente basico, questa idrogenazione è stata provata con l'aggiunta di basi nell'ambiente di reazione. Dati i buoni risultati ottenuti nell'idrogenazione della

cinnamaldeide, è stata provata la triottilammina (TOA) come base organica, non solubile nella miscela solvente di reazione, e il carbonato di sodio (Na_2CO_3), idrosolubile, come base inorganica. I risultati sono riportati in **Tabella 16**.

Tabella 16. Idrogenazione del 3-esin-1-olo catalizzata da Rh-CMC in presenza di basi

<i>Prova</i>	<i>s/Rh</i>	<i>T</i> (°C)	<i>p</i> (MPa)	<i>t</i> (h)	<i>Conversione</i> (%)	<i>XI</i>	<i>XII</i>	<i>XIII</i>	<i>Sottoprodotti</i>	<i>TON</i>
1^{a c}	1000	40	0.5	4	30	12	6	11	/	300
2^{a d}	1000	40	0.5	4	>99	24	28	32	16	1000
3^{a d}	1000	40	0.1	6	8	6	<1	1	<1	79
4^{a d}	1000	40	0.1	18	>99	76	8	9	7	996
5^{b d}	1000	40	0.1	18	>99	39	32	12	17	1000

Risultati ottenuti per via gascromatografica; reazioni effettuate in una miscela 1:1 di acqua/THF (4 mL totali); 0.05 mL di 3-esin-1-olo (0.457 mmoli)

^a: reazione effettuata con Rh-CMC, preparato con $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, rapporto molare Rh:CMC 1:4

^b: reazione effettuata con Rh-CMC, preparato con $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, rapporto molare Rh:CMC 1:4

^c: reazione effettuata con l'aggiunta di 0.199 mL di triottilammina (0.457 mmoli)

^d: reazione effettuata con l'aggiunta di 24.2 mg di Na_2CO_3 (0.228 mmoli)

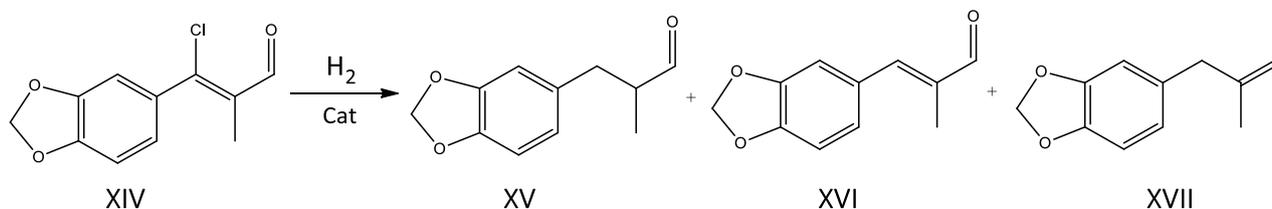
L'unica prova effettuata con la triottilammina (prova **1**) non dà buoni risultati, ottenendo solamente il 30% di conversione e una miscela di prodotti.

Le prove catalitiche in presenza della base inorganica invece mostrano un'attività maggiore rispetto alle prove effettuate in ambiente neutro: la prova **2** e la prova **4** hanno dato conversioni totali del substrato, mentre nelle reazioni condotte nelle stesse condizioni in ambiente neutro si era ottenuto rispettivamente il 47% e il 45% di conversione. In particolare, i risultati migliori vengono ottenuti nella prova **4**, effettuata con il catalizzatore preparato a partire da $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ a 40°C e 0.1 MPa di idrogeno, con una selettività nei confronti della fragranza target del 76%. Nonostante questo risultato non sia ottimale, offre comunque un buon punto di partenza per approfondire gli studi sulle condizioni migliori per la sintesi di questo composto.

Ulteriore conferma delle proprietà come agente di isomerizzazione di questo catalizzatore di rodio sono i risultati della prova **5**, che viene effettuata nelle stesse condizioni della precedente, ma utilizzando la specie preparata con $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$: la conversione risulta ancora completa, ma la

percentuale di isomero (Z) diminuisce notevolmente in favore del prodotto (E) (sono presenti in rapporto quasi 1:1).

3.2.4 Sintesi dell'Helional®



Schema 4: Idrogenazione della β-cloroaldeide α,β-insatura (XIV), per dare Helional® (XV)

L'Helional (XV) è una fragranza aldeidica definita come floreale, verde, fresca e marina, molto utilizzata industrialmente nella produzione di prodotti per la cura della persona e nella detergenza. In un precedente lavoro di tesi era stato posto l'obiettivo di ottenere questo prodotto attraverso l'idrogenazione della β-cloroaldeide α,β-insatura XIV; pertanto, anche nel presente lavoro ci si è posti l'obiettivo di sintetizzare questa fragranza a partire dallo stesso intermedio, testando l'efficacia delle specie catalitiche Rh-CMC. Essendo il substrato insolubile in acqua, si utilizza una miscela 1:1 di acqua/isopropanolo, permettendo al catalizzatore di lavorare in fase omogenea. I risultati sono riportati in **Tabella 17**.

Tabella 17. Idrogenazione della cloroaldeide α,β -insatura (**XIV**) catalizzata da Rh-CMC in H₂O/i-propanolo

<i>Prova</i>	<i>s/Rh</i>	<i>T</i> (°C)	<i>p</i> (MPa)	<i>t (h)</i>	<i>Conversione</i> (%)	<i>XV</i>	<i>XVI</i>	<i>XVII</i>	<i>p.n.i.</i>	<i>TON</i>
1^a	500	80	1	24	1	1	/	/	tracce	7
2^a	50	80	1	24	32	15	/	14	4	16
3^b	50	80	1	24	42	18	11	2	11	21
4^c	50	80	1	24	0	/	/	/	/	0
5^d	50	80	1	24	9	5	4	/	/	5

Risultati ottenuti per via gascromatografica; reazioni effettuate in una miscela 1:1 di acqua/isopropanolo (4 mL totali); 30 mg di substrato (0.134 mmoli)

a: reazione effettuata con Rh-CMC, preparato con RhCl₃·3H₂O, rapporto molare Rh:CMC 1:1

b: reazione effettuata con Rh-CMC, preparato con [Rh(COD)Cl]₂, rapporto molare Rh:CMC 1:4

c: reazione effettuata con Rh-CMC, preparato con RhCl₃·3H₂O, rapporto molare Rh:CMC 1:10

d: reazione effettuata con Rh-CMC, preparato con [Rh(COD)Cl]₂, rapporto molare Rh:CMC 1:10
p.n.i. = prodotti non identificati

Una prima prova, effettuata con il catalizzatore preparato a partire da cloruro di rodio, e utilizzando un rapporto molare substrato/Rh pari a 500, a 80°C e 1 MPa di idrogeno, anche dopo 24 ore di reazione mostra una conversione molto bassa (prova **1**). Si è quindi provato ad aumentare la quantità di catalizzatore, utilizzando entrambe le specie catalitiche di rodio, ma anche in questo caso è stata raggiunta al massimo solamente una conversione di circa il 40%, ottenendo una miscela di prodotti (prova **3**).

È stata inoltre fatta una prova con una maggiore quantità di CMC, con l'intento di valutare se in questo caso ci fosse una maggiore stabilizzazione del catalizzatore con conseguenti migliori risultati in termini di attività, ma si è notato che la presenza di una grande quantità di polimero causa l'effetto opposto a quello desiderato, con conversioni molto basse: questo è probabilmente dovuto al fatto che troppa carbossimetil cellulosa incapsula gli atomi metallici, diminuendo la probabilità che essi entrino in contatto con i reagenti, di fatto diminuendo l'attività catalitica (prove **4** e **5**).

Vengono poi effettuate delle prove utilizzando una miscela diversa di solventi, sostituendo l'isopropanolo con il tetraidrofurano, ma mantenendo le stesse condizioni di reazione (**Tabella 18**).

Tabella 18. Idrogenazione della cloroaldeide α,β -insatura (**XIV**) catalizzata da Rh-CMC in H₂O/THF

<i>Prova</i>	<i>s/Rh</i>	<i>T (°C)</i>	<i>p (MPa)</i>	<i>t (h)</i>	<i>Conversione (%)</i>	<i>XV</i>	<i>XVI</i>	<i>XVII</i>	<i>p.n.i.</i>	<i>TON</i>
1^a	50	80	1	24	69	10	26	33	/	35
2^b	50	80	1	24	>99	17	10	68	5	50

Risultati ottenuti per via gascromatografica; reazioni effettuate in una miscela 1:1 di acqua/THF (4 mL totali); 30 mg di substrato (0.134 mmoli)

^a: reazione effettuata con Rh-CMC, preparato con RhCl₃·3H₂O, rapporto molare Rh:CMC 1:4

^b: reazione effettuata con Rh-CMC, preparato con [Rh(COD)Cl]₂, rapporto molare Rh:CMC 1:4

In questo caso i risultati sono decisamente migliori in termini di conversioni, riuscendo ad arrivare a circa il 70% utilizzando la specie ottenuta con rodio cloruro (prova **1**) e al 100% con la seconda specie catalitica (prova **2**). La selettività nei confronti dell'Helional risulta però molto bassa, mentre il prodotto principale della reazione risulta essere un'olefina probabilmente di struttura (**XVII**) (anche se il doppio legame C=C potrebbe essere in posizione isomerica) ottenuta dalla successiva disidratazione dell'alcool (**XVIII**) formatosi durante l'idrogenazione di (**XV**) ma non osservato nella miscela di reazione

In seguito, visti i buoni risultati ottenuti nell'idrogenazione del doppio legame carbonio-carbonio della cinnamaldeide quando viene aggiunta una base organica come la triottilammina, vengono fatte delle prove per sintetizzare l'Helional in presenza di base, utilizzando la specie catalitica ottenuta a partire da RhCl₃·3H₂O. I risultati sono presentati in **Tabella 19**.

Tabella 19. Idrogenazione della cloroaldeide α,β -insatura (**XIV**) catalizzata da Rh-CMC in presenza di basi

<i>Prova</i>	<i>S:Base</i>	<i>s/Rh</i>	<i>T</i> (°C)	<i>p</i> (MPa)	<i>t</i> (h)	<i>Conversione</i> (%)	<i>XV</i>	<i>XVI</i>	<i>XVII</i>	<i>p.n.i.</i>	<i>TON</i>
1^a	1:1.2	100	80	1	24	>99	49	34	1	17	100
2^b	1:2	100	80	1	24	>99	/	80	6	14	100
3^c	1:1	100	80	1	24	>99	/	99	/	1	100

Risultati ottenuti per via gascromatografica; reazioni effettuate in una miscela 1:1 di acqua/THF (4 mL totali); 30 mg di substrato (0.134 mmoli); reazioni effettuate con Rh-CMC, preparato con $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, rapporto molare Rh:CMC 1:4

^a: reazione effettuata con l'aggiunta di 0.071 mL di triottilammina (0.162 mmoli)

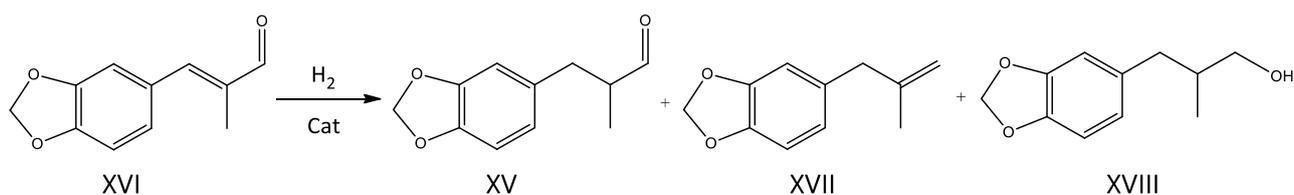
^b: reazione effettuata con l'aggiunta di 0.117 mL di triottilammina (0.268 mmoli)

^c: reazione effettuata con l'aggiunta di 14 mg di Na_2CO_3 (0.134 mmoli)

Dai risultati ottenuti si nota che l'aggiunta di una base, sia essa organica come la triottilammina, sia inorganica come il carbonato di sodio, aumenta l'attività del catalizzatore, che riesce in queste condizioni a convertire tutto il substrato presente. La prova **1**, effettuata con un leggero eccesso di TOA (rapporto molare 1:1.2), fornisce i risultati migliori finora ottenuti, anche se la selettività verso la fragranza desiderata è solo del 49%; tuttavia, con l'aumentare della quantità di Helional formato, è aumentata anche la quantità del prodotto di idrodealogenazione, ovvero l'aldeide α,β -insatura (**XVI**).

Vengono quindi fatte ulteriori prove, questa volta in eccesso di TOA (rapporto molare 1:2), (prova **2**), o in presenza di carbonato di sodio (in rapporto molare 1:1), (prova **3**): in entrambi i casi si nota la totale assenza di Helional e una maggiore selettività nei confronti del prodotto di idrodealogenazione (**XVI**), che raggiunge il 99% nel caso della prova effettuata con la base inorganica.

Siccome questo prodotto è un'aldeide α,β -insatura e i risultati ottenuti nell'idrogenazione della cinnamaldeide (anch'essa un'aldeide α,β -insatura) con l'aggiunta di TOA sono stati soddisfacenti, si decide di provare a ridurre anche questo composto in presenza di triottilammina, utilizzando le stesse condizioni di reazione impiegate nel caso dell'aldeide cinnamica. Come substrato si utilizza un prodotto puro già presente in laboratorio. I risultati sono riportati in **Tabella 20**:



Schema 5: Idrogenazione dell'Helional insaturo (XVI)

Tabella 20. Idrogenazione Helional insaturo (XVI) catalizzata da Rh-CMC in presenza di triottilammina (TOA)

<i>Prova</i>	<i>Base</i>	<i>s/Rh</i>	<i>T</i> (°C)	<i>p</i> (MPa)	<i>t</i> (h)	<i>Conversione</i> (%)	<i>XV</i>	<i>XVII</i>	<i>XVIII</i>	<i>p.n.i.</i>	<i>TON</i>
1^a	TOA	100	80	1	24	60	60	/	/	tracce	60
2^a	TOA	100	80	2	24	>99	100	/	/	/	100
3^b	/	100	80	1	24	77	68	2	7	/	77

Risultati ottenuti per via gascromatografica; reazioni effettuate in una miscela 1:1 di acqua/THF (4 mL totali); 30 mg di substrato (0.158 mmoli); reazioni effettuate con Rh-CMC, preparato con RhCl₃·3H₂O, rapporto molare Rh:CMC 1:4

^a: reazione effettuata con l'aggiunta di 0.068 mL di triottilammina (0.158 mmoli), rapporto 1:1 col substrato

^b: reazione effettuata senza l'aggiunta di triottilammina

La prima prova effettuata, a 80°C, 1 MPa di idrogeno e rapporto substrato/Rh 100, aggiungendo una quantità di TOA equimolare al substrato, offre risultati soddisfacenti: la conversione si ferma al 60%, ma il prodotto presente è quasi interamente la fragranza Helional.

In una seconda prova, effettuata a pressione di idrogeno più alta (2 MPa), la conversione è completa, e si ottiene una selettività totale nei confronti dell'Helional.

Per confermare l'azione della TOA, viene inoltre svolta una prova in assenza della base nelle stesse condizioni di prova **1** (80°C, 1 MPa di H₂, 24h): si nota che, nonostante la conversione del substrato sia più alta rispetto alla prova **1**, la selettività nei confronti dell'aldeide satura diminuisce.

A questo punto si prova ad ottenere l'Helional utilizzando una reazione in due step: idrodealogenazione della cloroaldeide insatura (XIV), per ottenere l'aldeide α,β-insatura (XVI), e successivamente dopo isolamento del prodotto (XVI), riduzione di questo in presenza di Rh-CMC e triottilammina.

Dalle prove effettuate si osserva però che il prodotto di idrodealogenazione ottenuto, sia in presenza di carbonato di sodio sia in presenza di TOA, non subisce la successiva idrogenazione come avviene invece per il prodotto puro presente in laboratorio.

Questo fatto potrebbe essere dovuto all'eventuale presenza di impurezze all'interno del prodotto, che andrebbero ad avvelenare il catalizzatore; altra ipotesi è che il prodotto di idrodealogenazione che si forma sia l'isomero (Z) dell'aldeide α,β -insatura (mentre nel caso della cinnamaldeide si è utilizzato l'isomero E), e che questo non venga idrogenato ugualmente dal catalizzatore utilizzato. Per verificare queste ipotesi saranno necessari ulteriori studi, tra cui la purificazione dell'intermedio (**XVI**), per poi effettuare la successiva idrogenazione, oltre che per fare delle analisi NMR, per verificare se il prodotto ottenuto è l'isomero Z o E, oppure una miscela dei due.

4. Conclusioni e prospettive future

Nel corso del presente lavoro di tesi sono stati preparati dei nuovi sistemi catalitici a base di Rh e di Pt adatti per reazioni di idrogenazione di substrati insaturi carbonio-carbonio e carbonio-ossigeno, in acqua o in una miscela di acqua e solventi organici idromiscibili, grazie alla presenza di alcuni legandi cellulosici come surfattanti e stabilizzanti. In particolare, è risultato idoneo l'uso del sale sodico di una carbossimetil cellulosa avente peso molecolare medio pari a 90.000. Questo composto era caratterizzato da un grado di funzionalizzazione pari a 0,7 di gruppi ossidrilici presenti nelle unità monomeriche di glucosio, legate tra loro da legami 1,4- β -glicosidici, con i corrispondenti gruppi carbossimetilici salificati. Sono stati inoltre indagati sia opportuni rapporti molarli dei reattivi usati, sia, nel caso del rodio, il diverso comportamento di due precursori metallici impiegati, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$.

Sono state inoltre verificate alcune metodologie per la preparazione dei suddetti sistemi catalitici, riscontrando significative differenze nella loro stabilità nel tempo in fase acquosa/organica, nel loro comportamento catalitico in termini di attività e selettività, e nella loro possibilità di riutilizzo, al termine della reazione di idrogenazione in cui sono stati impiegati. Probabilmente ciò è legato alle dimensioni delle particelle metalliche zerovalenti ottenute e alla conseguente capacità di CMC di stabilizzarle. Purtroppo per ragioni di tempo non è stato possibile caratterizzare tali sistemi catalitici con tecniche analitiche diverse, ma questo ci si propone di farlo in un prossimo futuro. La procedura per il momento risultata più conveniente, almeno per quanto riguarda la preparazione di sistemi catalitici a base di rodio, è quella che consiste nella pre-riduzione del precursore metallico con sodio boridruro in presenza di CMC, anche se risultati incoraggianti e da approfondire sono stati ottenuti utilizzando trietilsilano. Rimane da approfondire l'eventuale co-utilizzo in quest'ultimo caso, di un co-stabilizzante quale la triottilammina.

Le nuove specie catalitiche a base di rodio sono state inizialmente testate in reazioni di idrogenazione su un substrato modello come il 2-cicloesenone (**I**), lavorando in condizioni omogenee in soluzione acquosa. Il catalizzatore ha dimostrato una buona attività, riuscendo a convertire il substrato anche in condizioni blande di temperatura (tra 25°C e 40°C) e pressione $\leq 0,5$ MPa e con un TON fino a 2000; hanno inoltre dimostrato un'ottima selettività nei confronti dell'idrogenazione del doppio legame carbonio-carbonio, con valori superiori al 95%.

Queste specie catalitiche hanno inoltre dato ottimi risultati anche quando si è utilizzato un substrato meno idrosolubile quale la (*E*)-cinnamaldeide (**IV**), lavorando in una miscela solvente acqua/THF. Il catalizzatore ha dimostrato ancora una volta buona attività, riuscendo a convertire il substrato in condizioni di reazione non superiori agli 80°C e a 1 MPa di idrogeno, anche in questo caso con alta selettività nei confronti dell'idrogenazione del doppio legame carbonio-carbonio, ma con un TON fino a 100.

I risultati migliori nel caso di (**IV**), sono stati ottenuti lavorando anche in presenza di triottilammina, che è risultata in grado sia di migliorare l'attività del catalizzatore, spingendo la reazione a conversioni maggiori, sia rendendolo quasi totalmente selettivo nei confronti della aldeide satura, con selettività sempre vicina al 100%.

Il catalizzatore ha inoltre mostrato una buona stabilità, mantenendo la propria efficienza anche nelle reazioni di riciclo.

La specie catalitica Pt-CMC preparata nel corso del presente lavoro è risultata meno stabile alla conservazione ed è stato necessario prepararla ed utilizzarla immediatamente. Lavorando sul substrato (**IV**), si è osservata una diversa selettività lavorando in assenza o in presenza di una base organica idrosolubile quale la trietilammina. Infatti, nella prova effettuata in presenza di tale base, si è ottenuta la più alta percentuale di alcol cinnamico (**VII**), (45%), assieme a piccole quantità di aldeide satura (**V**), (4%), mentre il restante prodotto è risultato essere il 3-fenil-propan-1-olo (**VI**). Questi risultati fanno pensare che forse sarà possibile migliorare la resa in alcol cinnamico, prodotto di grande interesse industriale, modulando i parametri di reazione. La verifica di questa ipotesi potrà essere oggetto di future ricerche.

Infine per quanto riguarda l'applicazione dei nuovi sistemi catalitici a base di rodio su intermedi di interesse industriale, è stato osservato che nella semi-idrogenazione del 3-esin-1-olo (**X**), con l'obiettivo di ottenere la migliore selettività nella fragranza (*Z*)-3-esen-1-olo (**XI**), il risultato migliore è stato ottenuto lavorando a 40°C e 0,1 MPa di idrogeno, rendendo basico l'ambiente di reazione con l'aggiunta di carbonato di sodio (Na₂CO₃): in questo caso, dopo 18 ore di reazione, è stata ottenuta una conversione quasi totale e una selettività nei confronti di (**XI**) del 76%. Questo risultato interessante pone le basi per ulteriori studi futuri, con la possibilità di utilizzare diverse basi o di variare la temperatura di reazione, con l'intento di migliorare ulteriormente la resa nel prodotto d'interesse.

Per quanto riguarda l'applicazione dell'idrogenazione finalizzata alla sintesi di Helional® (**XV**), sono stati indagati due substrati, (*E*)-3-(1,3-Benzodiossol-5-il)-2-metil-propen-2-ale (**XVI**) e il 3-(1,3-

Benzodiossol-5-il)-3-cloro-2-metil-propen-2-ale (**XIV**), entrambi precedentemente sintetizzati nel laboratorio dove si è svolta la presente tesi. Per quanto riguarda il primo substrato, analogo alla cinnamaldeide usata come modello, lavorando a 80°C e 2 Mpa di H₂, in presenza di triottilamina, si sono ottenute conversioni totali, con il 100% di selettività verso la formazione di Helional®. Al contrario, sul substrato (**XIV**), lavorando in presenza di una base (TOA o carbonato di sodio), si è invece notata la formazione, con alte selettività, solo del prodotto di idrodealogenazione (**XVI**); quest'ultimo però, messo a reagire in presenza di un catalizzatore fresco, non ha subito alcuna reazione, pur lavorando a 80°C e 2 MPa ed in presenza di triottilamina. Questo sorprendente risultato richiederà quindi ulteriori indagini; al momento si ipotizza che in questo caso si possa formare, durante la deidroalogenazione, una impurezza che avveleni anche un catalizzatore fresco oppure, ed è forse più probabile, è che il prodotto insaturo sia in questo caso prevalentemente sotto forma di isomero (*Z*) che lo rende molto più difficilmente idrogenabile. Entrambe le ipotesi verranno verificate in un prossimo futuro approfondendo gli aspetti analitici di tale substrato.

5. Parte sperimentale

5.1 Reagenti e solventi impiegati

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

3-(1,3-Benzodiossol-5-il)-2-metilacrilaldeide (**XVI**) (Sintesi di laboratorio);

3-(1,3-Benzodiossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide (**XIV**) (Sintesi di laboratorio);

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

3-Fenilpropanolo (Sigma-Aldrich);

(E)-3-Esen-1-olo (Novachem Aromatici S.r.l);

(Z)-3-Esen-1-olo (Novachem Aromatici S.r.l);

Acetone tecnico;

Acido cloridrico >37% (Sigma-Aldrich);

Acido cloroplatinico 40% (Metalli preziosi S.p.a.);

Acqua distillata;

Alcol cinnamico (Sintesi di laboratorio);

Azoto (SIAD);

Carbonato di sodio anidro (Carlo Erba);

Carbossimetil cellulosa sale sodico ($M_w=90000$, $DS=0.7$) (Sigma-Aldrich);

Carbossimetil cellulosa sale sodico, diverse viscosità (Barzaghi S.r.l.);

Cicloesanolo (Sigma-Aldrich);

Cicloesanone (Sigma-Aldrich);

Cloro (1,5-cicloottadiene) rodio (I) dimero (Sigma-Aldrich);

Cloruro di sodio (Carlo Erba);

Esano (Sigma-Aldrich);

Etere dietilico (Sigma-Aldrich);

Helional[®] (Endura e sintesi di laboratorio);

Idrogeno (SIAD);
Idrossido di sodio (Sigma-Aldrich);
Idrossietil cellulosa (Barzagli S.r.l.);
Isopropanolo (Sigma-Aldrich);
Sodio boroidruro (Sigma-Aldrich);
Solfato di sodio (Sigma-Aldrich);
Tetraidrofurano (Sigma-Aldrich);
trans-Cinnamaldeide (Sigma-Aldrich);
Tricloruro di rodio (III) triidrato (Sigma-Aldrich);
Trietilammina (Sigma-Aldrich);
Trietil silano (Sigma-Aldrich);
Triottilammina (Sigma-Aldrich).

5.2 Metodi analitici impiegati

5.2.1 Analisi gascromatografiche

Le analisi gascromatografiche sono state utilizzate per eseguire analisi qualitative e quantitative dei prodotti ottenuti durante le reazioni di idrogenazione. È stato utilizzato un gascromatografo Agilent 6850, dotato di una colonna FFAP e di un detector a ionizzazione di fiamma (FID).

Per le analisi dei prodotti di idrogenazione del 2-cicloesen-1-one è stata utilizzata la seguente programmata:

- Temperatura iniziale: 50°C;
- Tempo iniziale: 5 minuti;
- Prima rampa di riscaldamento: 5°C/min fino a 70°C
- Seconda rampa di riscaldamento: 20°C/min fino a 250°C
- Temperatura iniettore: 250°C
- Pressione iniettore: 0.689 bar
- Flusso d'azoto (gas carrier): 7.2 mL/min

Per le analisi dei prodotti di idrogenazione della (*E*)-cinnamaldeide è stata utilizzata la seguente programmata:

- Temperatura iniziale: 100°C;
- Tempo iniziale: 5 minuti;
- Prima rampa di riscaldamento: 10°C/min fino a 170°C
- Seconda rampa di riscaldamento: 20°C/min fino a 250°C
- Temperatura iniettore: 270°C
- Pressione iniettore: 0.689 bar
- Flusso d'azoto (gas carrier): 7.2 mL/min

Per le analisi dei prodotti di idrogenazione del 3-esin-1-olo è stata utilizzata la seguente programmata:

- Temperatura iniziale: 100°C;
- Tempo iniziale: 2 minuti;
- Prima rampa di riscaldamento: 0.5°C/min fino a 110°C
- Seconda rampa di riscaldamento: 20°C/min fino a 250°C
- Temperatura iniettore: 250°C
- Pressione iniettore: 0.689 bar
- Flusso d'azoto (gas carrier): 7.2 mL/min

5.2.2 Analisi GC-MS

Le analisi GC-MS sono state eseguite utilizzando un gascromatografo Agilent 7820° GC System, dotato di una colonna HP5-MS, accoppiato con uno spettrometro di massa Agilent Technologies 5977B MSD a quadrupolo. Le condizioni di lavoro dello strumento sono le seguenti:

- Temperatura iniettore: 250°C;
- Flusso d'elio (gas carrier): 1 mL/min;
- Mass range: 50-500 u.m.a.;
- Voltaggio detector: 70 eV
- Temperatura d'interfaccia: 300°C
- Temperatura della sorgente: 300°C

5.2.2 Autoclave

Le reazioni di idrogenazione sono state effettuate all'interno di autoclavi in acciaio dal volume di 150 mL. L'autoclave è formata da un corpo, dotato di un'incamiciatura esterna per il passaggio del glicole, e una testa, dotata di due rubinetti, per caricare e scaricare i gas, e di un manometro tarato fino a 250 bar.

All'interno dell'autoclave viene posto un provettone in vetro del volume di 50 mL, all'interno del quale vengono posti solventi, reagenti e catalizzatore; il provettone è dotato di un apposito tappo forato.

L'agitazione è garantita da un'ancoretta e un agitatore magnetici e la temperatura è mantenuta costante da un termostato Haake DC 30.

5.3 Preparazione dei catalizzatori

5.3.1 Preparazione dei composti a base di "Rh-CMC", con $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ come precursore

In un pallone a un collo dotato di ancoretta magnetica vengono posti 5 mL di acqua distillata e 20 mg di CMC, lasciando in agitazione fino a completa dissoluzione del solido; in seguito, viene aggiunto il precursore di rodio:

- 24 mg di $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, per un rapporto Rh:CMC 1:1;
- 6 mg di $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, per un rapporto Rh:CMC 1:4.

Dopo l'aggiunta si ottiene una soluzione rossa, che viene posta sotto azoto e lasciata in agitazione a temperatura ambiente per 24 ore, al termine delle quali la soluzione risulta più chiara.

La soluzione viene quindi mantenuta sotto azoto e prelevata all'occorrenza per le prove catalitiche.

5.3.2 Preparazione del composto a base di "Rh-CMC", con $[Rh(COD)Cl]_2$ come precursore

In un pallone a un collo dotato di ancoretta magnetica vengono posti 5 mL di acqua distillata e 20 mg di CMC, lasciando in agitazione fino a completa dissoluzione del solido; in seguito, vengono aggiunti 5 mg del precursore di rodio, per un rapporto Rh:CMC 1:4.

Dopo l'aggiunta, la miscela viene posta sotto azoto e lasciata in agitazione a temperatura ambiente per almeno 24 ore, fino a completa dissoluzione del solido, ottenendo una soluzione di colore giallo chiaro.

La soluzione viene quindi mantenuta sotto azoto e prelevata all'occorrenza per le prove catalitiche.

5.3.3 Preparazione del composto a base di "Rh-IEC"

In un pallone a un collo dotato di ancoretta magnetica vengono posti 5 mL di acqua distillata e 20 mg di IEC (idrossietil cellulosa), lasciando in agitazione fino a completa dissoluzione del solido; in seguito, vengono aggiunti 25 mg di $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, per un rapporto Rh:IEC 1:1.

Dopo l'aggiunta si ottiene una soluzione rossa, che viene posta sotto azoto e lasciata in agitazione a temperatura ambiente per 24 ore, al termine delle quali la soluzione risulta più chiara.

La soluzione viene quindi mantenuta sotto azoto e prelevata all'occorrenza per le prove catalitiche.

5.3.4 Preparazione del composto a base di "Pt-CMC"

In un pallone a un collo dotato di ancoretta magnetica vengono posti 5 mL di acqua distillata e 20 mg di CMC, lasciando in agitazione fino a completa dissoluzione del solido; in seguito, vengono aggiunti 24 mg di una soluzione al 40% di acido cloroplatinico (H_2PtCl_6), per un rapporto Pt:CMC 1:4.

Dopo l'aggiunta, la soluzione gialla viene posta sotto azoto e lasciata in agitazione a temperatura ambiente per almeno 24 ore.

La soluzione viene quindi mantenuta sotto azoto e prelevata all'occorrenza per le prove catalitiche.

5.3.5 Preparazione delle nanoparticelle di rodio e platino, utilizzando NaBH_4 come riducente

In un pallone a un collo dotato di ancoretta magnetica vengono posti 15 mL di acqua distillata e 60 mg di CMC, lasciando in agitazione fino a completa dissoluzione del solido. In seguito, per la specie contenente rodio, vengono aggiunti 18 mg di $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, per un rapporto Rh:CMC 1:4, e la soluzione viene lasciata in agitazione; per la specie contenente platino, vengono invece aggiunti 70 mg di una soluzione di acido cloroplatinico (H_2PtCl_6) al 40%, per un rapporto Pt:CMC 1:4.

A parte si prepara una soluzione riducente, ponendo in un palloncino a un collo 20 mg di NaBH_4 e 5 mL di acqua distillata, lasciando in agitazione fino a completa dissoluzione del solido.

Quest'ultima soluzione viene quindi aggiunta velocemente alla prima, mantenuta sotto agitazione, a temperatura ambiente; immediatamente si nota la formazione di una soluzione omogenea nera, che viene mantenuta in agitazione, in atmosfera di azoto, per 24 ore. La soluzione viene quindi prelevata all'occorrenza per le prove catalitiche.

Si nota che, anche dopo mesi dalla preparazione della soluzione, non si ha del precipitato sul fondo del palloncino.

5.3.6 Preparazione delle nanoparticelle di rodio, usando H_2 come riducente

Vengono preparati, seguendo simili procedure, tre sistemi catalitici di rodio zerovalente, ridotto con H_2 : uno in ambiente neutro, uno in presenza di NaOH e uno in presenza di triottilammina.

1) In un provettone di vetro da 50 mL dotato di ancoretta magnetica e di un tappo forato coperto con del parafilm vengono introdotti, in atmosfera inerte di azoto, 6 mg di $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, 2 mL di acqua distillata e 2 mL di THF.

2) In un provettone di vetro da 50 mL dotato di ancoretta magnetica e di un tappo forato coperto con del parafilm vengono introdotti, in atmosfera inerte di azoto, 6 mg di $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, 2 mL di acqua distillata e 2 mL di THF. Viene quindi aggiunta una soluzione acquosa contenente tre equivalenti di NaOH, per bilanciare i cloruri del complesso metallico.

3) In un provettone di vetro da 50 mL dotato di ancoretta magnetica e di un tappo forato coperto con del parafilm vengono introdotti, in atmosfera inerte di azoto, 6 mg di $RhCl_3 \cdot 3H_2O$, 2 mL di acqua distillata e 2 mL di THF. Vengono quindi aggiunti 0.045 mL di TOA (3 equivalenti).

Le soluzioni vengono quindi poste in autoclave, facendo attenzione a mantenere l'atmosfera di azoto; l'autoclave viene chiusa e vengono poi introdotte 4 MPa di idrogeno. Utilizzando un bagno ad acqua termostata, l'autoclave viene mantenuta a 50°C per 20 ore, sotto agitazione.

Dopo il tempo di reazione, l'autoclave viene raffreddata, sfiatata e aperta. In tutti i casi si nota la formazione di un precipitato nero.

Vengono quindi aggiunti 20 mg di CMC, per un rapporto Rh:CMC 1:4, e si lascia in agitazione per 24 ore, sotto atmosfera di azoto. Al termine di questo periodo, i sistemi 1 e 2 non presentano differenze visibili a occhio nudo, mentre nel caso del sistema 3 la miscela di solventi assume un colore grigio, presentando comunque il solido nero precipitato.

Le miscele vengono quindi mantenute sotto azoto e prelevate all'occorrenza per le prove catalitiche.

5.3.7 Preparazione delle nanoparticelle di rodio, usando TES come riducente

In un pallone a un collo, dotato di ancoretta magnetica, vengono introdotti 6 mg di $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2 mL di acqua distillata e 2 mL di THF. Vengono quindi aggiunti, sotto agitazione e in atmosfera inerte, 0.011 mL di trietilsilano (3.2 equivalenti), a temperatura ambiente. La soluzione cambia immediatamente colore, passando da rossa a nera; si nota la formazione di un solido nero, che precipita sul fondo del pallone. Vengono quindi aggiunti 20 mg di CMC, per un rapporto Rh:CMC 1:4.

La miscela viene lasciata in agitazione, in atmosfera di azoto, per 24 ore e, in seguito, prelevata all'occorrenza per le prove catalitiche.

5.4 Reazioni di idrogenazione

5.4.1 Idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (I)

In un provettone da 50 mL dotato di ancoretta magnetica, vengono introdotti, in atmosfera inerte, 4 mL di acqua distillata e 0.1 mL (1.03 mmoli) di 2-cicloesen-1-one; infine viene aggiunta la quantità della soluzione catalitica scelta per la prova, in modo da ottenere il rapporto substrato/Rh desiderato.

Il provettone viene quindi tappato con un tappo forato, coperto con del parafilm; facendo attenzione a non perdere l'atmosfera di azoto, il provettone viene posto in autoclave, viene rimosso il parafilm, per poi procedere alla chiusura dell'autoclave, utilizzando sei viti filettate.

Un flusso di H_2 viene fatto passare all'interno dell'autoclave che poi viene caricata con le atmosfere desiderate di idrogeno. L'autoclave viene collegata ad un bagno ad olio o ad acqua termostato alla temperatura di reazione, e lasciata in agitazione con l'utilizzo di una piastra magnetica.

Al termine del periodo di reazione, l'autoclave viene raffreddata a temperatura ambiente, sfiatata e poi aperta.

La miscela di reazione viene quindi estratta con due aliquote da 5 mL di etere dietilico; la fase organica viene anidrificata con Na_2SO_4 , filtrata su carta e analizzata tramite analisi GC-MS per identificare i prodotti e gascromatografia, per valutare conversione e selettività.

I risultati ottenuti nelle diverse condizioni di reazione sono riportati in Tabelle 3-5.

GC-MS m/z cicloesanone (II): 98 $[\text{M}]^+$; 83 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$; 80 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$; 55 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$.

GC-MS m/z cicloesanolo (III): 82 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$; 71 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5]^+$; 67 $[\text{M}-\text{CH}_5\text{O}]^+$; 57 $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$.

5.4.2 Idrogenazione della (*E*)-cinnamaldeide (IV)

In un provettone da 50 mL dotato di ancoretta magnetica, vengono introdotti, in atmosfera inerte, 2 mL di acqua distillata, 2 mL di THF e 0.05 mL (0.397 mmoli) di (*E*)-cinnamaldeide; infine viene aggiunta la quantità della soluzione catalitica scelta per la prova, in modo da ottenere il rapporto substrato/metallo desiderato.

Nelle reazioni effettuate in presenza di una base vengono inoltre aggiunti, rispettivamente:

- 0.173 mL di triottilammina (0.397 mmoli), o
- 0.055 mL di trietilammina (0.396 mmoli), o
- 21 mg di Na₂CO₃ (0.198 mmoli).

Il provettone viene quindi tappato con un tappo forato, coperto con del parafilm; facendo attenzione a non perdere l'atmosfera di azoto, il provettone viene posto in autoclave, viene rimosso il parafilm, per poi procedere alla chiusura dell'autoclave, utilizzando sei viti filettate.

Un flusso di H₂ viene fatto passare all'interno dell'autoclave che poi viene caricata con le atmosfere desiderate di idrogeno. L'autoclave viene collegata ad un bagno ad olio termostato alla temperatura di reazione, e lasciata in agitazione con l'utilizzo di una piastra magnetica.

Al termine del periodo di reazione, l'autoclave viene raffreddata a temperatura ambiente, sfiatata e poi aperta.

La miscela di reazione viene quindi estratta con due aliquote da 5 mL di etere dietilico; la fase organica viene anidrificata con Na₂SO₄, filtrata su carta e analizzata tramite analisi GC-MS per identificare i prodotti e gascromatografia, per valutare conversione e selettività.

I risultati ottenuti nelle diverse condizioni di reazione sono riportati in Tabelle 6-14.

GC-MS m/z 3-fenil propanale (V): 134 [M]⁺; 105 [M-CHO]⁺; 91 [M-C₂H₃O]⁺; 78 [M-C₃H₄O]⁺.

GC-MS m/z 3-fenil propanolo (VI): 136 [M]⁺; 118 [M-H₂O]⁺; 105 [M-CH₂OH]⁺; 91 [M-C₂H₅O]⁺; 77 [M-C₃H₇O]⁺.

GC-MS m/z alcol cinnamico (VII): 134 [M]⁺; 115; 92; 78 [M-C₃H₄O]⁺.

GC-MS m/z propil benzene (VIII): 120 [M]⁺; 105 [M-CH₃]⁺; 91 [M-C₂H₅]⁺.

GC-MS m/z propenil benzene (IX): 118 [M]⁺; 103 [M-CH₃]⁺; 91 [M-C₂H₃]⁺.

5.4.3 Idrogenazione del 3-esin-1-olo (X)

In un provettone da 50 mL dotato di ancoretta magnetica, vengono introdotti, in atmosfera inerte, 2 mL di acqua distillata, 2 mL di THF e 0.05 mL (0.457 mmoli) di 3-esin-1-olo; infine viene aggiunta la quantità della soluzione catalitica scelta per la prova, in modo da ottenere il rapporto substrato/metallo desiderato.

Nelle reazioni effettuate in presenza di una base vengono inoltre aggiunti, rispettivamente:

- 0.199 mL di triottilamina (0.457 mmoli), o
- 24 mg di Na₂CO₃ (0.228 mmoli).

Il provettone viene quindi tappato con un tappo forato, coperto con del parafilm; facendo attenzione a non perdere l'atmosfera di azoto, il provettone viene posto in autoclave, viene rimosso il parafilm, per poi procedere alla chiusura dell'autoclave, utilizzando sei viti filettate.

Un flusso di H₂ viene fatto passare all'interno dell'autoclave che poi viene caricata con le atmosfere desiderate di idrogeno. L'autoclave viene collegata ad un bagno ad olio termostato alla temperatura di reazione, e lasciata in agitazione con l'utilizzo di una piastra magnetica.

Al termine del periodo di reazione, l'autoclave viene raffreddata a temperatura ambiente, sfiatata e poi aperta.

La miscela di reazione viene quindi estratta con due aliquote da 5 mL di etere dietilico; la fase organica viene anidrificata con Na₂SO₄, filtrata su carta e analizzata tramite analisi GC-MS per identificare i prodotti e gascromatografia, per valutare conversione e selettività.

I risultati ottenuti nelle diverse condizioni di reazione sono riportati in Tabelle 15 e 16.

GC-MS m/z (Z)-3-esen-1-olo (XI) e (E)-3-esen-1-olo (XII): 100 [M]⁺; 82 [M-H₂O]⁺; 69 [M-CH₂OH]⁺; 67 [M-H₂O-CH₃]⁺.

GC-MS m/z esanolo (XIII): 84 [M-H₂O]⁺; 69 [M-CH₅O]⁺; 56 [M-C₂H₆O]⁺.

GC-MS m/z esanale: 82 [M-H₂O]⁺; 72 [M-C₂H₄]⁺; 56 [M-C₂H₄O]⁺.

GC-MS m/z (Z)-4-esen-1-olo e (E)-4-esen-1-olo: 100 [M]⁺; 82 [M-H₂O]⁺; 72 [M-C₂H₅]⁺; 67 [M-CH₄O]⁺.

5.4.4 Idrogenazione di 3-(1,3-Benzodiossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide (XIV)

In un provettone da 50 mL dotato di ancoretta magnetica, vengono introdotti, in atmosfera inerte, 2 mL di acqua distillata, 2 mL di THF o di i-propanolo e 30 mg (0.134 mmoli) di substrato

(XIV); infine viene aggiunta la quantità della soluzione catalitica scelta per la prova, in modo da ottenere il rapporto substrato/metallo desiderato.

Nelle reazioni effettuate in presenza di una base vengono inoltre aggiunti, rispettivamente:

- 0.071 mL di triottilammina (0.162 mmoli), per un rapporto substrato/base 1/1.2, o
- 0.117 mL di triottilammina (0.268 mmoli), per un rapporto substrato/base 1/2, o
- 14 mg di Na₂CO₃ (0.134 mmoli).

Il provettone viene quindi tappato con un tappo forato, coperto con del parafilm; facendo attenzione a non perdere l'atmosfera di azoto, il provettone viene posto in autoclave, viene rimosso il parafilm, per poi procedere alla chiusura dell'autoclave, utilizzando sei viti filettate.

Un flusso di H₂ viene fatto passare all'interno dell'autoclave che poi viene caricata con le atmosfere desiderate di idrogeno. L'autoclave viene collegata ad un bagno ad olio termostato alla temperatura di reazione, e lasciata in agitazione con l'utilizzo di una piastra magnetica.

Al termine del periodo di reazione, l'autoclave viene raffreddata a temperatura ambiente, sfiatata e poi aperta.

La miscela di reazione viene quindi estratta con due aliquote da 5 mL di etere dietilico; la fase organica viene anidrificata con Na₂SO₄, filtrata su carta e analizzata tramite analisi GC-MS per identificare i prodotti e per valutare conversione e selettività.

I risultati ottenuti nelle diverse condizioni di reazione sono riportati in Tabelle 17-19.

GC-MS m/z 3-(Benzo-1,3-diossol-5-il)-3-metilpropanale (Helional®) (XV): 192 [M]⁺; 164 [M-CO]⁺; 135 [M-CO-C₂H₄]⁺; 121 [M-CO-C₂H₄-CH]⁺.

GC-MS m/z 3-(1,3-Benzodiossol-5-il)-2-metilacrilaldeide (XVI): 190 [M]⁺; 175 [M-CH₃]⁺; 161 [M-CHO]⁺.

GC-MS m/z 5-(2-metilallil)-1,3-benzodiossol (XVII): 176 [M]⁺; 161 [M-CH₃]⁺; 146 [M-CH₂O]⁺; 135 [M-C₃H₅]⁺.

5.4.5 Idrogenazione di 3-(1,3-Benzodiossol-5-il)-2-metilacrilaldeide (XVI)

In un provettone da 50 mL dotato di ancoretta magnetica, vengono introdotti, in atmosfera inerte, 2 mL di acqua distillata, 2 mL di THF e 30 mg (0.158 mmoli) di substrato (XVI); infine viene

aggiunta la quantità della soluzione catalitica scelta per la prova, in modo da ottenere il rapporto substrato/metallo desiderato.

Nelle reazioni effettuate in presenza di una base vengono inoltre aggiunti 0.068 mL (0.158 mmoli) di triottilamina.

Il provettone viene quindi tappato con un tappo forato, coperto con del parafilm; facendo attenzione a non perdere l'atmosfera di azoto, il provettone viene posto in autoclave, viene rimosso il parafilm, per poi procedere alla chiusura dell'autoclave, utilizzando sei viti filettate.

Un flusso di H₂ viene fatto passare all'interno dell'autoclave che poi viene caricata con le atmosfere desiderate di idrogeno. L'autoclave viene collegata ad un bagno ad olio termostato alla temperatura di reazione, e lasciata in agitazione con l'utilizzo di una piastra magnetica.

Al termine del periodo di reazione, l'autoclave viene raffreddata a temperatura ambiente, sfiatata e poi aperta.

La miscela di reazione viene quindi estratta con due aliquote da 5 mL di etere dietilico; la fase organica viene anidrificata con Na₂SO₄, filtrata su carta e analizzata tramite analisi GC-MS per identificare i prodotti e per valutare conversione e selettività.

I risultati ottenuti nelle diverse condizioni di reazione sono riportati in Tabella 20.

GC-MS m/z 3-(1,3-benzodiossol-5-il)-2-metilpropan-1-olo (XVIII): 192 [M]⁺; 174; 159; 135; 115.

5.4.6 Procedura generale per le reazioni a 0.1 Mpa

Nel caso delle reazioni effettuate a bassa pressione (0.1 Mpa) si utilizza un palloncino di vetro a un collo dotato di un'incamiciatura esterna, all'interno della quale passa il fluido di riscaldamento. Il palloncino viene munito di un refrigerante a bolle e di un rubinetto, al quale viene collegata una camera d'aria riempita di H₂. Nel palloncino di vetro vengono introdotti solventi, reagenti e catalizzatore, seguendo le stesse procedure sopra riportate.

5.4.7 Procedura generale delle reazioni di riciclo

Per le reazioni di riciclo della fase catalitica acquosa si procede nelle seguenti modalità: la miscela di reazione viene prima estratta con due aliquote da 5 mL di etere dietilico; la fase acquosa rimanente viene insufflata con azoto, per eliminare le tracce di solvente organico rimanenti.

A questo punto, senza rimuovere la fase acquosa dal provettone o dal palloncino di reazione, vengono aggiunti solvente organico e reagenti, seguendo la stessa procedura utilizzata per la prima reazione.

6. Bibliografia

- (1) F. Aftalion. *A history of the international chemical industry: from the "early days" to 2000; 2nd Edition*. Chemical Heritage Foundation, **2001**.
- (2) K. Liu, C. Song, V. Subramani. *Hydrogen and syngas production and purification technologies*. John Wiley & Sons, **2010**.
- (3) O. C. Eneh. *J. of Appl. Sci.* 12 (**2011**) 2084-2091.
- (4) J. J. Bozell. *Chemicals and materials from renewable resources*. American Chemical Society, **2001**.
- (5) P. T. Anastas, J. C. Warner. *Green Chemistry: Theory and Practice*. Oxford University Press Inc, **1998**
- (6) J. Van Houten. *J. Chem. Educ.* 79, 2 (**2002**) 146-148.
- (7) S. Bhaduri, D. Mukeshi. *Homogeneous catalysis: Mechanisms and Industrial applications, 2nd Edition*. John Wiley & Sons, **2014**.
- (8) A. Arman, F. Y. Hagos, A. A. Abdullah, R. Mamat, A. R. A. Aziz, C. K. Cheng. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 736 (**2020**).
- (9) D. J. Roddy. *Appli. Therm. Eng.* 53,2 (**2013**) 299-304.
- (10) J. Biswas, I. E. Maxwell. *Appl. Catal.* 63,2 (**1990**) 197-258.
- (11) J. W. Ward. *Fuel Process. Technol.* 35 (**1993**) 55-85.
- (12) L. Gonsalvi, A. Guerriero, E. Monflier, F. Hapiot, M. Peruzzini. *The Role of Metals and Ligands in Organic Hydroformylation*. In: M. Taddei, A. Mann. *Hydroformylation for Organic Synthesis*, 1-47. Springer, **2013**.
- (13) O. Roelen. US Pat. 2327066, **1943**.
- (14) R. Franke, D. Selent, A. Börner. *Chem. Rev.* 112,11 (**2012**) 5675-5732.
- (15) W. Keim. *Angew. Chem. Int. Edit.* 52,48 (**2013**) 12492-12496.
- (16) M. Beller. *Homogeneous catalysis for fine chemical synthesis — New trends and perspectives*. In: *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals IV*, 1-16. Elsevier, **1197**.
- (17) H. U. Blaser, H. P. Buser, K. Coers, R. Hanreich, H. P. Jalett, E. Jelsch, A. Wegmann. (1999). *Chimia Int. J. Chem.* 53, 6 (**1999**) 275-280.
- (18) H. U. Blaser, H. J. Federsel. *Asymmetric catalysis on industrial scale: challenges, approaches and solutions, 2nd Edition*. John Wiley & Sons, **2011**.

- (19) M. D. Navalikhina, O. V. Krylov. *Russ. Chem. Rev.* 67, 7 (1998) 587-616.
- (20) C. W. Kohlpaintner, R. W. Fischer, B. Cornils. *Appl. Catal. A-Gen.* 221 (2001) 219-225.
- (21) B. Cornils, W. A. Herrmann. *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis: Concepts and Applications*. John Wiley & Sons (2004) .
- (22) J. Lu, M. J. Lazzaroni, J. P. Hallett, A. S. Bommarium, C. L. Liotta, C. A. Eckert. (2004). *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 1586-1590.
- (23) P. Pollet, R. J. Hart, C. A. Eckert, C. L. Liotta. *Accounts Chem. Res.* 43 (2010) 1237-1245.
- (24) R. L. Feddersen, S. N. Thorp. *Sodium Carboxymethylcellulose*. In: *Industrial Gums: Polysaccharides and Their Derivatives: Third Edition*, p 537-578. Academic press, 2012.
- (25) M. A. Harrad, P. Valerga, M. C. Puerta, I. Houssini, M. A. Ali, L. E. Firdoussi, A. Karim. *Molecules* 16 (2011) 367-372.
- (26) M. A. Harrad, B. Boualy, L. El Firdoussi, A. Mehdi, C. Santi, S. Giovagnoli, M. Nocchetti, M. A. Ali. *Catal. Commun.* 32 (2013) 92-100.
- (27) J. Xiao, Z. Lu, Y. Li. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 790-797.
- (28) X. Liu, B. Lin, Z. Zhang, H. Lei, Y. Li. *RSC Adv.* 6 (2016) 94399-94407.
- (30) Tunç, N., & Rakap, M. *Inorg. Nano-Met. Chem.* 50 (2020), 665-673.
- (31) F. Baldi, D. Marchetto, D. Zanchettin, E. Sartorato, S. Paganelli, O. Piccolo. *Green Chem.*, 12 (2010) 1405-1409.
- (32) F. Baldi, D. Marchetto, S. Paganelli, O. Piccolo. *New Biotechnol.* 29 (2011) 74-78
- (33) S. Paganelli, O. Piccolo, F. Baldi, R. Tassini, M. Gallo, G. La Sorella. *Appl. Catal. A: Gen.* 451 (2013) 144-152.
- (34) S. Paganelli, R. Tassini, G. La Sorella, O. Piccolo, F. Baldi, V.D. Rathod. *New Biotechnology*, 32 (2015) 313-317.
- (35) I. Arc`on, S. Paganelli, O. Piccolo, M. Gallo, K. Vogel-Mikus`, F. Baldi. *J. Synchrotron Rad.* 22 (2015) 1215-1226
- (36) S. Paganelli, O. Piccolo, F. Baldi, M. Gallo, R. Tassini, M. Rancan, L. Armelao. *Catalysis Commun.* 71 (2015) 32-36.
- (37) F. Baldi, M. Gallo, S. Paganelli, R. Tassini, L. Sporni, O. Piccolo, S. Zambon, R. Piazza, M.M. Natile, L. Armelao, *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry*, 11 (2016) 1-9.

- (38) S. Tieuli, F. Baldi, I. Arčon, K. Vogel-Mikuš, M. Gallo, L. Sporni, O. Piccolo, S. Paganelli, *Chemistry Select*, 4 (2019) 4624-4632.
- (39) O. Piccolo, S. Paganelli, P. Zanatta, S. Tieuli, L. Sporni, F. Baldi, M. Gallo, I. Arčon, K. Vogel-Mikuš. *Chemical Science International Journal*, 27 (2019) 1-12.
- (40) T. Caneva. *Reazioni di idrogenazione ed idroformilazione catalizzate da complessi idrosolubili*. Venezia: Università Ca' Foscari: 2020
- (41) Z. Zhang, Y. Zhang, X. Liu, B. Shen, T. Zhang, Y. Li. *Appl. Organomet. Chem.* 32 (2018) e3912.
- (42) Y. Dong, X. Wu, X. Chen, Y. Wei. *Carbohydr. Polym.* 160 (2017) 106-114.
- (43) J. Van Wonterghem, S. Mørup, C. J. Koch, S. W. Charles, S. Wells. *Nature* 322 (1986) 622-623.
- (44) G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen, G. C. Hadjipanayis. *Langmuir* 9 (1993) 162-169.
- (45) H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, R. Fretzen, T. Jousen, R. Köppler, J. Richter. *J. Mol. Catal.* 86 (1994) 129-177.
- (46) R. Franke, J. Rothe, J. Pollmann, J. Hormes, H. Bönemann, W. Brijoux, T. Hindenburg. *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 12090-12097.
- (47) X. Li, Y. Li, Y. Tan, C. Yang, Y. Li. *J. Phys. Chem.* 108 (2004), 5192-5199.
- (48) S. Jiménez, J. A. López, M. A. Ciriano, C. Tejel, A. Martinez, R. A. Sánchez-Delgado. *Organometallics* 28 (2009) 3193-3202.
- (49) S. Paganelli, R. Tassini, V.D. Rathod, B. Onida, S. Fiorilli, O. Piccolo. *Catal. Lett.* 151 (2021) 1508-1521.
- (50) S. Paganelli, A. Angi, N. Pajer, O. Piccolo. *Catalysts* 11 (2021) 14.
- (51) J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin. *Chem. Comm.* (1999) 535-536.
- (52) G. Vitulli, C. Evangelisti, P. Pertici, A. M. Caporusso, N. Panziera, P. Salvadori, S. Mobilio. *J. Organomet. Chem.* 681 (2003) 37-50.
- (53) V. M. Frolov. *Platin. Met. Rev.* 40 (1996) 8-18.
- (54) L. J. Durndell, K. Wilson, A. F. Lee. (2015). *RSC Adv.* 5 (2015) 80022-80026.
- (55) A. B. Da Silva, E. Jordao, M. J. Mendes, P. Fouilloux. (1997). *Appl. Catal. A-Gen.* 148 (1997) 253-264.