



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale in
Chimica e Tecnologie sostenibili

Tesi di Laurea

**UTILIZZO DI LEGANTI *BIOBASED* PER LA
PRODUZIONE DI CATALIZZATORI
IDROSOLUBILI**

Relatori

Prof. Stefano Paganelli

Prof.ssa Valentina Beghetto

Correlatore

Dr. Oreste Piccolo

Laureando

Nicola Massimi

975326

Anno accademico

2021/2022

1	INTRODUZIONE	4
1.1	LA CHIMICA INDUSTRIALE, CENNI STORICI	4
1.2	LA CATALISI, UNO STRUMENTO DI SOSTENIBILITÀ	5
1.3	CATALISI METALLICA IN FASE OMOGENEA E CATALIZZATORI NANOPARTICELLARI IN SOSPENSIONI COLLOIDALI	9
1.3.1	<i>Nanoparticelle di Rodio stabilizzate</i>	<i>9</i>
1.3.2	<i>Nanoparticelle di Palladio stabilizzate.....</i>	<i>10</i>
1.3.3	<i>Nanoparticelle di Rutenio stabilizzate</i>	<i>10</i>
1.4	ACQUA COME SOLVENTE GREEN	10
1.5	BIOMOLECOLE E CMC, UNA CLASSE DI STABILIZZANTI BIOBASED	11
1.6	REAZIONI DI IDROGENAZIONE	13
2	SCOPO DELLA TESI	15
3	RISULTATI E DISCUSSIONE	16
3.1	PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI	16
3.1.1	<i>Preparazione di catalizzatori a base di Rh/CMC, Pd/CMC e Ru/CMC</i>	<i>16</i>
3.1.2	<i>Preparazione di nanoparticelle di Rh, Pd e Ru con NaBH₄ come riducente.....</i>	<i>17</i>
3.1.3	<i>Preparazione di nanoparticelle di Rh, Pd e Ru con H₂ come riducente.....</i>	<i>18</i>
3.2	CARATTERIZZAZIONE DEI CATALIZZATORI	18
3.3	PROVE CATALITICHE	23
3.3.1	<i>Idrogenazione di 2-cicloesen-1-one (I).....</i>	<i>23</i>
3.3.2	<i>Idrogenazione (E)-cinnamaldeide (V)</i>	<i>32</i>
3.3.3	<i>Idrogenazione del furfurale (IX).....</i>	<i>41</i>
3.3.4	<i>Idrogenazione dell'acido levulinico (XII)</i>	<i>44</i>
4	CONCLUSIONI.....	48
5	PARTE SPERIMENTALE	51
5.1	LISTA DEI SOLVENTI E REAGENTI UTILIZZATI	51
5.2	METODI ANALITICI UTILIZZATI	51
5.3	PREPARAZIONE DEI CATALIZZATORI	53
5.3.1	<i>Precursore catalitico RhCl₃*3H₂O/CMC 1/1 e RhCl₃*3H₂O/CMC 1/4</i>	<i>53</i>
5.3.2	<i>Precursore catalitico [Rh(COD)Cl]₂/CMC 1/4.....</i>	<i>54</i>
5.3.3	<i>Precursore catalitico Pd(NO₃)₂*2H₂O/CMC 1/8.....</i>	<i>54</i>

5.3.4	<i>Precursore catalitico RuCl₃/CMC 1/4</i>	54
3.1.2	<i>Preparazione di nanoparticelle di Rh, Pd e Ru ridotte con NaBH₄</i>	55
5.3.6	<i>Preparazione di nanoparticelle di Rh, Pd e Ru ridotte con H₂</i>	55
5.4	PROVE CATALITICHE	56
5.4.1	<i>Procedura generale per le reazioni in autoclave</i>	56
5.4.2	<i>Procedura generale per reazioni a pressione atmosferica</i>	56
5.4.3	<i>Idrogenazione di 2-cicloesen-1-one</i>	57
5.4.4	<i>Idrogenazione di (E)-cinnamaldeide</i>	57
5.4.6	<i>Idrogenazione del Furfurale</i>	57
5.4.7	<i>Idrogenazione dell'Acido levulinico</i>	58
5.4.8	<i>Work up per estrazione dei prodotti di reazione e riciclo del catalizzatore</i>	58
6	BIBLIOGRAFIA	59

1 INTRODUZIONE

1.1 La chimica industriale, cenni storici

L'utilizzo di operazioni legate alla trasformazione della materia ha un'origine molto antica nella storia dell'umanità. I primi prodotti si ottenevano per separazione da materie prime di origine vegetale o animale, come burro, zucchero, olio, vino, porpora oppure per trasformazione di queste, come ad esempio per la produzione di saponi. Le reazioni chimiche sono sempre state utilizzate inconsapevolmente, per esempio nella lavorazione dei metalli e per la produzione dei vetri. La nascita dell'industria chimica per come oggi viene intesa, può essere datata nel XVIII secolo e il suo sviluppo è strettamente legata alla rivoluzione industriale. L'industria chimica a quel tempo era tecnicamente collegata all'industria tessile, prima protagonista della rivoluzione industriale, per le operazioni legate alla produzione di tessuti, quali ad esempio lo sbiancamento e la tintura delle stoffe. Le attività artigianali del trattamento dei tessuti si sono nel tempo trasformate in attività industriali e sono stati avviati impianti per la produzione di acido solforico mediante la combustione dello zolfo e il metodo delle camere a piombo. L'acido solforico, all'epoca, era un reagente essenziale nel processo Leblanc per ottenere la soda artificiale,¹ carbonato di sodio, utilizzata a sua volta per la produzione di sostanze clorate per la decolorazione delle fibre. Si può parlare, in questo periodo storico, di avvento della chimica industriale inorganica con lo sviluppo di processi legati soprattutto alla produzione di acidi, basi e sali. Lo sviluppo, invece, della chimica industriale organica, come oggi la intendiamo, ha origine tra la seconda metà del XIX secolo e la prima metà del XX secolo, dopo i risultati ottenuti da Wöhler nella sintesi dell'urea.² nel 1828 e quelli ottenuti da Kolbe nella sintesi dell'acido acetico³ nel 1844, si ebbe un notevole sviluppo della sintesi organica ma un primo utilizzo industriale derivò dall'ossidazione di anilina al colorante sintetico Malveina, chiamata anche porpora di anilina, sintesi condotta per la prima volta da Perkin nel 1856.⁴ Processi industriali che hanno interessato la prima metà del XX secolo sono stati quelli derivanti da carbone con la possibilità di produrre gas di sintesi, come pure la sintesi di acetilene e metanolo, in questo periodo storico anche le guerre mondiali furono un incentivo importante, la seconda parte del XX secolo invece è stata caratterizzata maggiormente dall'utilizzo di petrolio come fonte primaria di carbonio e, in misura minore, di gas naturale. I primi processi avevano enormi problemi di resa e di impatto ambientale. Oggi il petrolio è ancora la materia prima più utilizzata nella chimica per l'ottenimento di prodotti organici nell'industria chimica, e, anche se la quantità di petrolio complessivamente utilizzato dall'industria petrolchimica è inferiore al 5%, sia per ragioni

economiche – il costo della materia prima incide per il 50-70% sul costo dei prodotti di base, inoltre il prezzo del petrolio è fortemente legato alla situazione geo-politica delle zone di estrazione- sia per ragioni ambientali. Si stanno, inoltre, pian piano affermando diversi processi che utilizzano materie prime alternative, individuate nelle biomasse, materie prime rinnovabili e negli scarti, oltre che a processi resi sempre meno impattanti sfruttando uno strumento sempre più fondamentale nella chimica odierna, la catalisi.⁵

1.2 La catalisi, uno strumento di sostenibilità

Mittasch (1869-1953) “La chimica senza la catalisi sarebbe come una spada senza l’impugnatura, una luce senza brillantezza, una campana senza suono”.

Il termine catalisi fu utilizzato per la prima volta da Berzelius verso la metà dell’800 mentre la definizione di catalizzatore vera e propria è da attribuire a Ostwald,⁶ definizione che è, con qualche precisazione, ancora oggi in uso: “un catalizzatore è una sostanza che agisce sulla velocità di una reazione chimica senza rimanerne coinvolto permanentemente”. La catalisi è da sempre alla base dei processi biochimici in natura: è difficile che un processo biologico possa procedere senza catalizzatore. I catalizzatori sono delle sostanze chimiche che permettono, ad una reazione che sarebbe estremamente lenta, di avvenire in tempi accettabili ed in condizioni di reazione più blande. La catalisi abbassa l’energia di attivazione E_a di una reazione chimica.

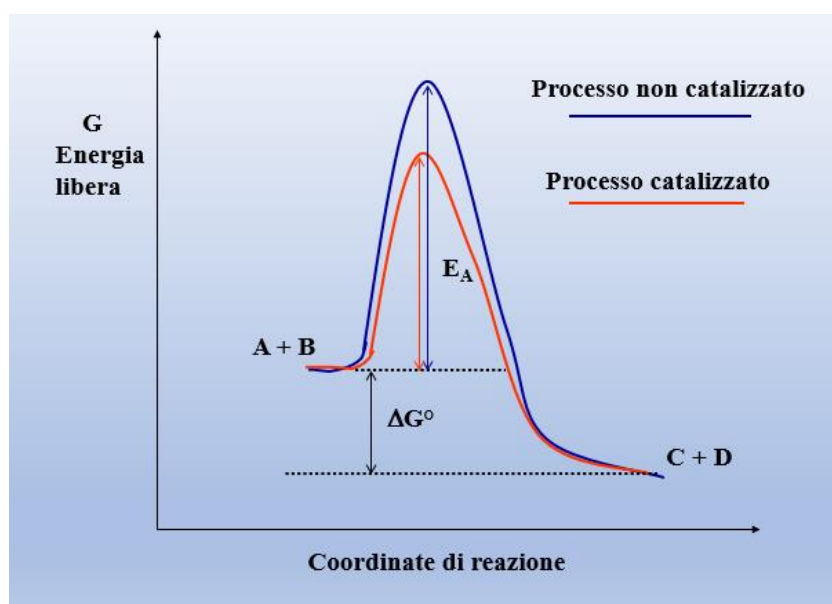
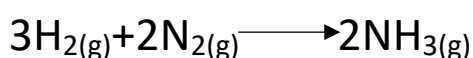


Figura 1: Confronto della cinetica di reazione tra un processo non catalizzato e un processo catalizzato;

I biocatalizzatori più noti sono gli enzimi che, dipendendo dalla loro funzione, sono impiegati dalla natura in forme contenenti o no metalli. Nessun'altra tecnologia combina valori ecologici ed economici così vicini come la catalisi. La prova delle potenzialità che questo campo possiede può essere fornita dagli studi condotti sulla sintesi dell'ammoniaca nei primi del 900'. La sintesi dell'ammoniaca (NH₃) a partire dai suoi elementi fu realizzata da Haber, Mittasch e Bosch con l'aiuto di catalizzatori eterogenei a base di ferro, nel 1908.



Schema 1: Reazione per la produzione di ammoniaca tramite processo Haber-Bosch;

Senza un catalizzatore gli elementi azoto ed idrogeno reagirebbero molto più lentamente e non sarebbe stato possibile, senza un catalizzatore, l'utilizzo di questa reazione a livello industriale. I primi reattori, entrati in funzione nel 1913, richiedevano 300 Kg di un catalizzatore a base di ferro per produrre 5 t di ammoniaca al giorno, un reattore moderno ne produce fino a 1500 t/giorno. Il processo Haber-Bosch fu di vitale importanza per il genere umano a quel tempo, per la possibilità di produrre ammoniaca cataliticamente e utilizzare, l'azoto così ottenuto, come base per diversi fertilizzanti azotati.⁷ Nel corso degli ultimi due secoli, i chimici sono stati in grado di utilizzare catalizzatori e di applicare processi catalitici a livello industriale, permettendoci di produrre a costi decisamente più bassi in termini economici, energetici ed ambientali, una grande quantità di composti chimici utili alla nostra vita di tutti i giorni come materiali polimerici, solventi, plastiche, gomme, pesticidi, fertilizzanti, farmaci e molto altro. I catalizzatori, infatti, sono utili anche in un'ottica di sostenibilità. Un problema odierno, di cui è sicuramente necessario occuparsi è quello che riguarda la gestione delle risorse. Il costo dei prodotti della petrolchimica e il costante aumento di richiesta di energia e di materie prime soprattutto dai mercati emergenti stanno portando a dei cambiamenti. Lo sviluppo sostenibile è un obiettivo strategico che può essere raggiunto usando diversi approcci e qui interviene la green chemistry, il cui termine è stato coniato per la prima volta nei primi anni '90 dal chimico Paul Anastas e sviluppata in 12 principi fondamentali.⁸ Essa è uno step importante lungo la strada della sostenibilità quando si parla di produzione di composti chimici e non solo.

I 12 PRINCIPI DELLA CHIMICA VERDE

1. *Diminuire o prevenire gli scarti*
2. *Utilizzare al meglio 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 principi delle Green Chemistry

Esistono diversi tipi di catalisi denominata in base al tipo di catalizzatore utilizzato, esistono infatti vari tipi di catalizzatori:

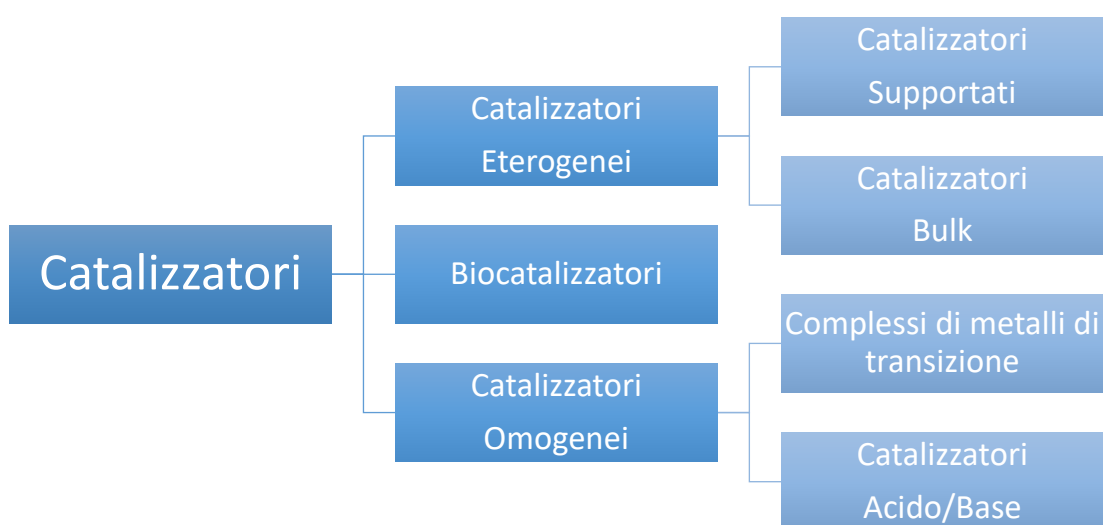


Figura 2: Principali tipi di catalizzatore

Oltre ai già citati biocatalizzatori presenti in natura, nell'industria chimica di sintesi troviamo processi che sfruttano catalizzatori eterogenei oppure omogenei, questo, come già accennato, in base al tipo di processo e alle finalità. A livello industriale, anche se sono comunque presenti numerosi processi in fase omogenea, i processi catalitici maggiormente utilizzati sono quelli che avvengono in fase eterogenea, questo è vero soprattutto per la produzione di bulk chemicals provenienti dall'industria petrolchimica, sostanze prodotte con elevato numero di t/a, mentre andando verso prodotti di chimica fine, prodotti finali o intermedi per l'industria farmaceutica, fitofarmaci, pesticidi o fertilizzanti, si trovano maggiormente reazioni condotte in fase omogenea.⁹ Tra i maggiori punti di forza dei catalizzatori eterogenei si riscontrano una maggior stabilità termica, facilità di rigenerazione e facilità di separazione e recupero mentre come punto a sfavore di cui bisogna tener conto è la minore superficie di contatto con i reagenti con conseguente minore attività e la minor selettività. Anche se meno attivi rispetto ai catalizzatori omogenei sono, appunto, più facilmente separabili dalla miscela di reazione e possono essere usati per moltissimi ricicli prima della loro disattivazione. In catalisi omogenea, invece, il catalizzatore non essendo ancorato e/o inserito all'interno di supporti è completamente disponibile all'azione dei reagenti, con conseguente elevatissima attività. I catalizzatori omogenei sono spesso complessi di metalli di transizione, e sono, appunto, molto più attivi poiché essendo liberi in soluzione possono interagire più facilmente in tutti i loro siti, hanno una selettività e una riproducibilità maggiore, di contro sono molto più difficili da recuperare al termine della reazione oltre a disattivarsi più velocemente. Per aumentare, la selettività di questa classe di catalizzatori, inoltre, a livello industriale vengono spesso utilizzati degli stabilizzanti o dei leganti, il cui scopo è quello di impedire la disattivazione dei metalli e/o di ridurre le possibilità di attacco ai siti attivi del metallo da parte dei reagenti aumentandone, in base al legante, la *shape selectivity* o la *size selectivity*. La qualità di un catalizzatore si può valutare studiandone alcuni parametri:

1)ATTIVITÀ: è la misura della velocità di conversione del substrato ad opera del catalizzatore.

2)SELETTIVITÀ: è la misura della velocità relativa di formazione di ciascun prodotto da due o più reazioni competitive ed è espressa come frazione % della conversione totale. In base al tipo di competizione si possono distinguere inoltre: chemioselettività, regioselettività, diastereoselettività ed enantioselettività.

3)STABILITÀ: è la capacità di un catalizzatore di resistere al degrado, alla decomposizione chimica, termica o meccanica. Essa determina la vita utile del catalizzatore durante la quale mantiene la sua attività e selettività.

1.3 Catalisi metallica in fase omogenea e catalizzatori nanoparticellari in sospensioni colloidali.

Nanoparticelle di metalli nobili, con le loro potenziali applicazioni nei campi della fisica, della chimica, della biologia, della medicina e dei materiali, hanno attratto crescente attenzione della ricerca negli ultimi decenni a causa delle loro interessanti proprietà chimico-fisiche dipendenti dalla loro forma e dimensione.¹⁰ In catalisi, ad esempio, vengono spesso utilizzate nanoparticelle di metalli di transizione come catalizzatori in soluzione colloidale. In questo tipo di catalisi, le particelle metalliche vengono disperse in una soluzione organica o acquosa o in una miscela di solventi, queste devono essere stabilizzate per impedirne l'aggregazione con il fine, inoltre, di renderli potenziali catalizzatori riciclabili. È stato dimostrato che maggiore è la stabilità nanoparticelle in soluzione, minore è l'attività catalitica che ne consegue, derivata da una migliore protezione dei siti attivi superficiali.¹¹ In questo lavoro di tesi verranno studiati sistemi metallici nanoparticellari di Rodio, Palladio e Rutenio, in particolare sistemi stabilizzati da opportuni leganti e operanti in soluzioni acquose.

1.3.1 Nanoparticelle di Rodio stabilizzate

Sono state studiate nanoparticelle di Rh(0) formate in fase acquosa dalla riduzione di $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ con sodio boroidruro stabilizzate da sali di N,N-dimetil-N-cetil-N-(2-idrossietil)ammonio bromuro o cloruro.¹² Un sistema colloidale basato su una sospensione acquosa di nanoparticelle di Rodio (0) è stato provato essere un catalizzatore efficiente per l'idrogenazione di derivati arenici in catalisi bifasica in condizioni blande. Anche in questo caso le nanoparticelle di Rodio (2 ± 2.5 nm) sono state sintetizzate per riduzione con sodioboroidruro di una soluzione acquosa formata da $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ stabilizzata da Sali di N-achil-N-(2-idrossietil) ammonio (HEA- C_n).^{13,14} Sistemi idrosolubili a base di rodio in presenza di leganti di origine naturale quali la siero albumina umana (HSA),¹⁵ amminoacidi ed oligopeptidi¹⁶ e il sale sodico dell'acido diidrotiotico¹⁷ sono stati preparati ed impiegati con successo in reazioni di idrogenazione e di idroformilazione.

1.3.2 Nanoparticelle di Palladio stabilizzate

Sono note preparazioni di nanoparticelle di Pd mediante riduzione di sali metallici in presenza di tre diversi stabilizzanti, dendrimeri di poli(ammido-ammina) (PAMAM) a terminazione ossidrilica (G_n -OH, dove G_n rappresenta generazione ennesima), copolimero a blocchi polistirene- β -poli(sodio acrilato) e poli(N-vinil-2-pirrolidone) (PVP) sono stati utilizzati come catalizzatori in reazioni di Suzuki in un solvente acquoso per studiare gli effetti di questi stabilizzanti sull'attività catalitica e sulla stabilità delle nanoparticelle metalliche.¹¹ Inoltre sono presenti altri sistemi idrosolubili a base di Palladio che hanno mostrato ottima attività e riciclabilità, tra questi complessi di Pd e acido diidrotiottico in reazioni di idrogenazione e cross-coupling.¹⁷ Nanoparticelle supportate di Pd stabilizzate da CMC sono state utilizzate con successo per la dechlorurazione di tricloroetilene in mezzo acquoso,¹⁸ mentre un catalizzatore eterogeneo ibrido Pd(II)-Fe₃O₄ stabilizzato con CMC è stato utilizzato con successo, ancora una volta, in reazione Suzuki-Miyaura, rivelandosi stabile.¹⁹ Infine è stato studiato un sistema con Pd supportato su CMC funzionalizzata con N-metilimidazolo.²⁰

1.3.3 Nanoparticelle di Rutenio stabilizzate

Catalizzatori a base di nanoparticelle di Rutenio stabilizzate sono stati preparati utilizzando una CMC modificata come stabilizzante e questi sono stati utilizzati per la riduzione di α -pinene.²¹ Sistemi idrosolubili di Rutenio in presenza di leganti di origine naturale come il sale sodico dell'acido diidrotiottico²² sono stati preparati ed impiegati con successo in reazioni di idrogenazione e di idroformilazione. Le reazioni di idrogenazione di (E)-cinnamaldeide e di vari composti furanici, tra i quali il furfurale, sono state studiate utilizzando sistemi nanoparticellari di diversi metalli di transizione tra cui nanoparticelle di Rutenio supportate su Carbonio mesoporoso modificato con melamina e definito N-doped carbon mesoporous (NCM).²³

1.4 Acqua come solvente green

I componenti principali che partecipano ad una reazione chimica sono: reagenti, energia e un mezzo di reazione, spesso un solvente; per questo motivo quando si effettua lo studio su un qualsiasi processo, su una qualsiasi reazione, anche solo su scala di laboratorio risulta cruciale la scelta di un solvente opportuno. Le caratteristiche che influenzano la scelta sono derivate dalle molte funzioni che questo può avere. Può agire da mediatore sulla cinetica di reazione modulando la velocità e la selettività, può aiutare a controllare meglio gli scambi di energia; infatti, il calore viene fornito per

riscaldamento della soluzione potendo fungere inoltre da volano termico in reazioni esotermiche, consente il mescolamento ed agitazione efficaci dando la possibilità di utilizzare reagenti solidi dispersi. Solitamente la scelta del solvente più opportuno procede normalmente in uno stadio successivo alla definizione di un prodotto di reazione desiderato, i fattori che influenzano la scelta sono: il tipo di reazione, le applicazioni che questo dovrà avere nel processo come la solubilizzazione dei reagenti, la possibilità di riciclo e l'interazione con eventuali altri solventi in fasi successive del processo, le sue caratteristiche chimico-fisiche ed economico-ambientali. Ogni anno più di 20 milioni di tonnellate di solventi vengono rilasciate nell'ambiente e questi rappresentano l'80% del volume impiegato nelle sintesi chimiche, solventi che spesso risultano infiammabili o tossici, per questo motivo si sta cercando di rimpiazzarli con solventi più sostenibili.²⁴ Nell'ultimo decennio la ricerca di solventi che siano ambientalmente compatibili hanno riscosso un interesse sempre maggiore in processi di bioraffineria, reazioni e sintesi chimiche, nel campo delle tecnologie energetiche e nelle separazioni chimiche. Recentemente è stato trovato che alcuni solventi sostenibili possono essere facilmente recuperati e riutilizzati, e si sono rivelati efficienti nel supportare i catalizzatori. Per questo scopo ne sono stati indagati molti, tra cui CO₂ supercritica, polietilenglicole (PEG), glicerolo, liquidi ionici e solventi eutettici profondi (DES).²⁵ L'utilizzo d'acqua come solvente è da sempre ritenuta una scelta interessante per applicazioni industriali. Utilizzare acqua può portare a numerosi vantaggi poichè è una sostanza naturale non tossica, economica, non infiammabile ed ha un'alta capacità di calore specifico, per questo trova largo impiego per il controllo della temperatura in reazioni esotermiche. Ci sono però alcuni svantaggi nel suo utilizzo specialmente a causa della sua non sempre ottima capacità come solvente di composti organici, la sua distillazione porta ad un ingente consumo di energia e la sua purificazione spesso risulta costosa. Negli ultimi decenni però il suo utilizzo è stato notevolmente aumentato visto l'implementazione di processi biochimici e il maggiore utilizzo di sostanze biocompatibili che spesso risultano idrosolubili.²⁶

1.5 Biomolecole e CMC, una classe di stabilizzanti biobased

Come accennato nella precedente sezione, al fine di impedire la precipitazione e quindi la perdita di attività e possibilità di riutilizzo di catalizzatori metallici, operanti in reazioni in fase omogenea, in passato è stato studiato l'utilizzo di numerosi agenti disperdenti e stabilizzanti. Gli stessi stabilizzanti si sono mostrati in grado di avere un ruolo determinante nella produzione di nanoparticelle metalliche, come mostrato in precedenza. In un'ottica di sostenibilità, cercando di ricorrere ai

principi della Green Chemistry sono stati pubblicati, negli ultimi anni, diversi studi in cui sono stati utilizzati composti di origine naturale come stabilizzanti green, tra questi è noto l'utilizzo di polisaccaridi, polipeptidi, lipidi, enzimi e molti altri anche con il fine, spesso, di valorizzare materie di scarto, in sintesi che utilizzino un minor quantitativo di sostanze tossiche ed inquinanti. Sistemi nanoparticellari bimetallici di Ferro-Palladio stabilizzati con CMC²⁷ sono stati preparati in ambiente acquoso tramite riduzione con una fonte di BH₄⁻.

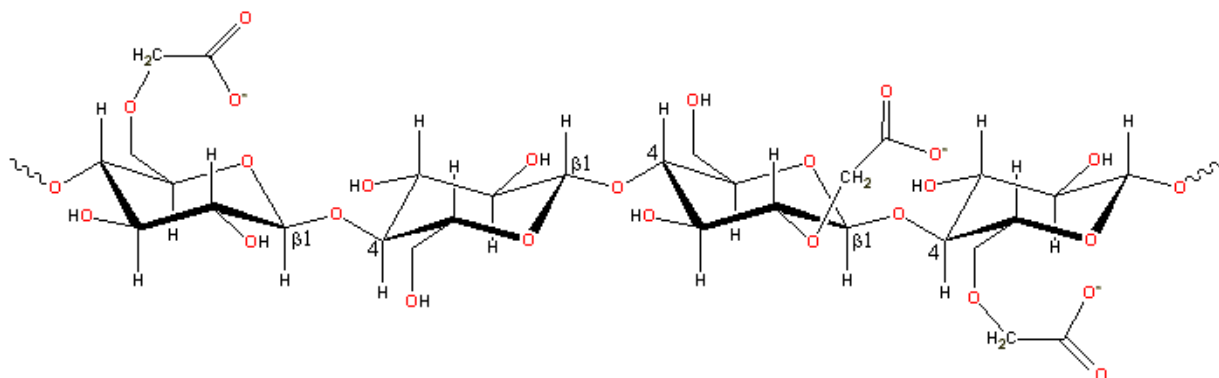


Figura 3: struttura del sale sodico della carbossimetilcellulosa

Tra le numerose altre sostanze surfattanti biobased studiate per la preparazione di catalizzatori la carbossimetilcellulosa (figura 3) che sarà lo stabilizzante utilizzato in questo studio, è sicuramente una di quelle che sta riscuotendo un interesse crescente negli ultimi anni. Essendo una molecola biocompatibile, il cui sale sodico è identificato dal codice E466, trova solitamente il suo maggior impiego come additivo alimentare e nell'industria cartaria per la produzione di carte da imballaggio alimentare. Risulta stabile in un intervallo di pH da 5 a 10 ed ha una buona compatibilità nei confronti degli alcoli: nelle dispersioni a bassa concentrazione se ne può aggiungere sino al 40%. Ha proprietà stabilizzanti e di colloide protettore, ritarda la crescita di cristalli di zucchero e di ghiaccio ad una concentrazione d'uso dello 0,2-2%.²⁸ La preparazione del sale sodico della carbossimetilcellulosa prevede principalmente due steps: mercerizzazione, fase in cui avviene la reazione tra cellulosa e alcali, ed eterificazione. Queste reazioni sono commercialmente effettuate in miscela di acqua e alcoli, solitamente come un processo slurry al 10% di consistenza della polpa. Nella prima fase la polpa viene trattata con NaOH a 20-30 °C e l'alcol è solitamente etanolo o isopropanolo. Questo trattamento funge da fase di rigonfiamento e impregnazione e facilita la penetrazione dell'NaOH nella struttura cellulosa. Il prodotto di questa fase è chiamato alcali cellulosa o cellulosa alcalina (Na-cellulosa) ed è altamente reattiva nei confronti dell'acido monocloroacetico (MCA), o del suo sale sodico, che viene aggiunto nella successiva fase di

eterificazione. La reazione tra la cellulosa alcalina e l'agente di eterificazione viene normalmente effettuata a circa 50-70°C. Contemporaneamente, NaOH reagisce con MCA formando quantità sostanziali di sottoprodotti, tra cui glicolato di sodio e cloruro di sodio. Diversi parametri sono stati indagati per migliorare la fase di mercerizzazione, come percentuale di NaOH, temperature e tempi di reazione.²⁹ Per calcolare il grado di sostituzione medio dei gruppi ossidrilici con i gruppi carbossilato è stato messo appunto un metodo mediante titolazione che sfrutta la seguente equazione dove il DS è calcolato dalla quantità di acido titolato (b /mL) e la quantità di CMC (G /g):³⁰

$$DS = \frac{(0.162)\left(\frac{0.1b}{G}\right)}{(1 - 0.080)\left(\frac{0.01b}{G}\right)}$$

Il sale sodico di CMC, come già accennato, è ritenuto un surfattante interessante nel campo della produzione di catalizzatori, tra cui anche sistemi che utilizzano metalli di transizione. Il polisaccaride viene utilizzato al fine di impedire la loro agglomerazione e precipitazione con conseguente perdita di attività, questo in sistemi operanti in fase omogenea e pure in sistemi nanoparticellari come vedremo in questo studio. Vale la pena citare nuovamente come la CMC si sia rivelata utile nella formazione di nanoparticelle, tra le molte, di Fe-Cu ed Fe-Pd, migliorandone la stabilità verso l'agglomerazione, la reattività chimica e la trasportabilità.²⁷

1.6 Reazione di Idrogenazione

L'idrogenazione è una reazione che consiste nella riduzione di un doppio o triplo legame carbonio-carbonio o carbonio-eteroatomo. Questa reazione può avvenire per riduzione via metallo idruri, come ad esempio sodio boroidruro, oppure tramite l'utilizzo di trasferitori di idrogeno in presenza di un catalizzatore metallico, sia eterogeneo che omogeneo, ma il metodo più utilizzato industrialmente è l'aggiunta di idrogeno molecolare in presenza di catalizzatori sia omogenei che eterogenei. Le reazioni di idrogenazione a livello industriale su larga scala sono solitamente condotte in sistemi eterogenei con metalli supportati come ad esempio per la sintesi dell'ammoniaca. Molto attivi in reazioni di idrogenazione si sono rivelati metalli quali Ni, Cu, Fe, Co, Pt, Pd, Rh, Ru: questi opportunamente supportati possono formare catalizzatori mono o bimetallici aventi selettività diversa, in cui la scelta del sistema metallico può essere condotta in base al gruppo funzionale che si vuole cercare di convertire.³¹

Di seguito si riportano alcuni dei catalizzatori eterogenei maggiormente utilizzati nei rispettivi processi industriali.³¹

Processo	Catalizzatori
Idrogenazione di alcheni	Ni, Cu, Pt, Pd, Ru e Rh supportati
Idrogenazione di alchini	Ni, Pd, Ni-Pd, Co-Pd e Cu-Pd supportati
Idrogenazione di idrocarburi aromatici	Ni, Pd, Rh, Pt e Co-Mo supportati, Ni Raney
Idroraffinazione di carburanti	Ni, Ni-Mo e Co-Mo su allumina
Idrogenazione di composti carbonilici	Ni e Co, Ni, Co, Pd, Rh, Pt supportati
Hydrotreating (idrodesolforazione)	Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo, Co-W e Ru su allumina e carbone
Idrogenazione di nitrili	Ni, Pd e Pt supportati
Idrogenazione di CO e CO ₂	Ni, Cu, Co, Fe, Pt supportati

Tabella 2: Catalizzatori eterogenei maggiormente utilizzati

Le idrogenazioni condotte in fase omogenea invece sono utilizzate principalmente per la produzione di *fine chemicals*. Uno dei primi catalizzatori sviluppati per l'idrogenazione in fase omogenea è stato il catalizzatore di Wilkinson $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ che si è rivelato capace di idrogenare olefine non ingombrate con buone velocità di reazione.³² Nel corso dei decenni tra i catalizzatori omogenei, costituiti da metalli di transizione, che sono stati sviluppati maggiormente per reazioni di idrogenazione per prodotti di chimica fine non si possono non citare come quelli costituiti da complessi metallici chirali si siano rivelati tra i più versatili. Per i metalli di transizione, tra i più attivi si sono rivelati quelli del gruppo dei metalli nobili, specialmente Rh, Pd, Ru e Ir.

2 SCOPO DELLA TESI

Il gruppo di ricerca presso il quale è stato effettuato questo lavoro di tesi si occupa dello studio di nuovi sistemi catalitici, eterogenei e/o omogenei, da applicare nella sintesi di *fine chemicals* focalizzandosi in particolare nel settore della sintesi di fragranze e, più in generale, di *building blocks* di interesse industriale. In questo lavoro, come in altri condotti precedentemente dallo stesso gruppo di ricerca,^{17,33,34} ci siamo posti lo scopo di indagare sistemi catalitici idrosolubili utilizzando diversi metalli di transizioni e in particolare di:

- preparare sistemi catalitici a base di Rodio (0), partendo dal precursore $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ o $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, a base di Palladio (0), partendo dal precursore $\text{PdNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e a base di Ru (0), partendo dal precursore RuCl_3 in ambiente acquoso utilizzando il sale sodico della carbossimetilcellulosa (CMC) come stabilizzante del metallo (0);
- utilizzare, nella preparazione dei catalizzatori sopra menzionati, due diverse CMC sale sodico commercialmente disponibili della Sigma Aldrich, aventi pesi molecolari e grado di sostituzione differenti;
- cercare di individuare il miglior rapporto tra metallo e le CMC usate e i migliori protocolli di preparazione del metallo (0); a questo scopo si utilizzerà il sale metallico della CMC, senza preventiva riduzione con idrogeno o idruri oppure effettuando la riduzione di tale sale metallico con NaBH_4 o con H_2 per confrontare le caratteristiche e le attività delle specie catalitiche così ottenute;
- cercare di caratterizzare i suddetti sistemi catalitici per indagare il modo in cui avviene la stabilizzazione tra il metallo e la carbossimetilcellulosa e valutare le dimensioni delle particelle metalliche di un catalizzatore fresco e usato;
- utilizzare questi catalizzatori in reazioni di idrogenazione in fase acquosa o in bifase acqua/THF di alcuni substrati modello come il 2-cicloesen-1-one ed (E)-cinnamaldeide, studiando l'influenza sulla reazione di diversi parametri come pressione, temperatura, tempo di reazione e rapporto substrato catalizzatore.
- studiare le reazioni di idrogenazione di alcuni substrati di forte interesse industriale in quanto considerati *platform chemicals* derivati direttamente da biomasse come il furfurale e l'acido levulinico.

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Preparazione dei catalizzatori

3.1.1 Preparazione di catalizzatori a base di Rh/CMC, Pd/CMC e Ru/CMC

Il sale sodico della carbossimetilcellulosa (CMC) utilizzato principalmente per questo lavoro di tesi, è una CMC Sigma-Aldrich, con peso molecolare medio di 90.000 e con un grado di sostituzione di 0,7; sulla base del grado di sostituzione è stato calcolato il peso di 218 u. per una singola unità monomerica. È stata utilizzata anche una CMC con peso molecolare medio di 700.000 avente grado di sostituzione tra 0,8 e 0,95 scegliendo di utilizzare il valore medio di 0,875 è la per la scelta del rapporto con il metallo, il peso molecolare della singola unità glucosidica in questo caso è risultata essere 228 u. Per il calcolo ottimale del rapporto Metallo/CMC è stato tenuto conto dei gruppi carbossilato presenti nelle unità monomeriche sostituite e i pesi molecolari utilizzati sono stati ottenuti, sfruttando il grado di sostituzione noto, dalla media ponderata tra un'unità monosostituita (peso molecolare, $a=235$ u.) e un'unità non sostituita (peso molecolare, $b=178$ u.):

$$PM = \frac{(a \cdot X) + [b \cdot (1 - X)]}{1} g/moli$$

Dove X è il grado di sostituzione della carbossimetilcellulosa utilizzata.

Per la preparazione dei catalizzatori a base di Rodio sono stati utilizzati due diversi precursori. Il primo sale utilizzato è $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ che si presenta come solido di colore marroncino con delle note rosso scuro; questo risulta solubile in ambiente acquoso e, lasciandolo dissolvere insieme alla CMC si nota come la soluzione passi da un rosso scuro intenso ad un colore più tenue. Sono stati prodotti in particolare due catalizzatori variando il rapporto molare Rh/CMC e in entrambi i casi il colore ha perso intensità dopo 24 ore sotto agitazione. Nel primo caso, in cui è stato usato un rapporto di 1/1 in moli, il colore che ne deriva è risultato essere tendente all'arancione mentre nel secondo, in cui il rapporto utilizzato è di 1/4 Rh/CMC, il risultante è un color giallo chiaro. Entrambe le soluzioni acquose sono state conservate in atmosfera inerte e prelevate all'occorrenza per eseguire le prove catalitiche.

Il secondo precursore di Rodio utilizzato è stato il complesso $[Rh(COD)Cl]_2$: questo, al contrario del cloruro di Rh, è risultato molto poco solubile in acqua ed è stato necessario impiegare un rapporto

molare Rh/CMC 1/4 per raggiungere la sua completa solubilizzazione. In queste condizioni, dopo circa 24 ore, si ha la formazione di una soluzione limpida gialla, indice che la carbossimetilcellulosa è riuscita a solubilizzare il complesso di rodio. La specie ottenuta con rodio cloruro ha dimostrato alta stabilità nel tempo, mantenendo la propria efficienza anche dopo svariati giorni dalla preparazione. La specie catalitica ottenuta a partire da $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ha dimostrato 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.

Successivamente lo studio è stato esteso ad altri metalli di transizione quali Pd e Ru. Inizialmente è stato utilizzato il sale $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, che ha una buona solubilità in ambiente acquoso, e CMC con un rapporto molare Pd/CMC 1/4. Si è notato però che già dopo 24 ore dalla formazione del catalizzatore si fosse formato all'interno del pallone un leggero strato melmoso marroncino, presumibilmente il Palladio non stabilizzato dalla CMC, e pertanto, per cercare di stabilizzare ulteriormente il metallo è stato deciso di raddoppiare la quantità di CMC (rapporto molare Pd/CMC 1/8) e il volume di acqua.

È stato infine preparato il catalizzatore a base di Ru a partire da RuCl_3 ed utilizzando, analogamente al catalizzatore di rodio, un rapporto molare Ru/CMC 1/4: come nel caso del Rodio la soluzione catalitica è rimasta omogenea anche per diverso tempo non mostrando la formazione di alcun precipitato.

3.1.2 Preparazione di nanoparticelle di Rodio, Palladio e Rutenio con NaBH_4 come riducente
Basandoci su studi precedenti^{21,33,35} si è scelto di focalizzare la ricerca sulla preparazione di sistemi nanoparticellari di Rh, Pd e Ru trattando le soluzioni acquose contenenti CMC ed il sale metallico prescelto con un agente riducente quale sodio boroidruro (NaBH_4); in questa situazione la CMC dovrebbe funzionare da stabilizzante e da spaziatore delle nanoparticelle metalliche formate.^{19,20} È stato pertanto deciso di preparare questi sistemi nanoparticellari e di confrontare poi le prestazioni catalitiche di questi derivati con quelle dei composti metallici non preventivamente ridotti, ottenuti come sopra descritto.

Tutte le soluzioni Metallo-CMC sono state addizionate, a temperatura ambiente, di una soluzione di sodio boroidruro preparata di fresco. Dopo l'aggiunta si è notato in tutti tre i casi un rapido cambio di colore con la soluzione diventata completamente scura, di colore nero però limpido, fatto che indica la riduzione degli ioni metallici allo stato zero valente. Questo ordine di inserimento della

soluzione riducente è risultato ottimale e ha contribuito alla formazione di nanoparticelle molto più finemente disperse, con conseguente maggiore attività catalitica.³⁵ L'aggiunta è necessario condurla in atmosfera inerte ed altrettanto importante è risultata la rapidità di inserimento della soluzione riducente. Le soluzioni catalitiche così preparate sono state mantenute in atmosfera di azoto ed hanno dimostrato essere stabili per periodi lunghi, senza precipitazione di solido. Sicuramente la CMC agisce da stabilizzante delle nanoparticelle metalliche ma, dati di letteratura, ipotizzano che 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 che si abbia la formazione dei boruri dei metalli di transizione.^{36,37}

3.1.3 Preparazione di nanoparticelle di Rodio, Palladio e Rutenio utilizzando H₂ come agente riducente

Si è cercato di indagare altri metodi di riduzione che non contemplassero l'utilizzo del sodioboridruro e fra questi l'idrogeno molecolare appariva particolarmente interessante, sia per motivi economici (minor costo rispetto a specie riducenti quali sodio boroidruro o donatori di idrogeno come gli alcoli) sia per motivi di separazione finale dei prodotti. In questo lavoro di tesi si è quindi provato a preparare specie catalitiche a base di Rh, Pd e Ru stabilizzate da CMC, usando idrogeno molecolare come agente riducente. Per quanto riguarda il catalizzatore a base di rodio, una soluzione acquosa di RhCl₃·3H₂O e CMC in rapporto molare 1/4 è stata mantenuta in agitazione in autoclave ad una pressione di 5 atmosfere di idrogeno a 50°C per 24 ore. Il sistema catalitico a base di rutenio è stato preparato analogamente a quello di rodio, partendo da RuCl₃, ma ad una pressione di idrogeno di 20 atmosfere a 80°C, sempre per 24 ore. Per quanto riguarda invece il catalizzatore a base di palladio è bastato porre la soluzione di Pd/CMC in un palloncino sotto idrogeno a pressione atmosferica e temperatura ambiente per 2 ore. La soluzione catalitica composta da Pd/CMC trattata con H₂ si è rivelata quella più stabile rimanendo di colore nero limpido per un periodo di tempo molto lungo mentre gli altri due sistemi catalitici hanno mostrato una minore stabilità. In particolare, il sistema a base di Rutenio ha subito un deterioramento in un paio di giorni e la soluzione è passata dal colore nero limpido a tonalità grigie sempre più chiare fino a rimanere trasparente con un precipitato nero sul fondo. Il catalizzatore formato da Rh/CMC ha mostrato una stabilità ancora inferiore, portando immediatamente alla formazione di una soluzione leggermente grigia e trasparente con un precipitato nero sul fondo del provettone.

3.2 Caratterizzazione dei catalizzatori

La caratterizzazione dei sistemi catalitici e le dimensioni delle particelle metalliche di un catalizzatore fresco e dopo l'uso sono di importanza cruciale per stabilire con certezza il modo in cui questi addotti si formino e si presentino con lo scopo di prevederne futuri impieghi su più larga scala. In passato il nostro gruppo di ricerca ha utilizzato diverse strategie per poter osservare il modo di interazione metallo-stabilizzante.³³ Una delle problematiche riscontrate è sicuramente quella di analizzare sistemi in ambiente acquoso. Erano stati studiati i sistemi Rh/CMC e Pt/CMC. Dapprima era stata utilizzata la tecnica di analisi a spettrometria infrarossa a riflettanza totale (FTIR-ATR) utile per la possibilità di studiare campioni immersi in matrici altamente assorbenti, come l'acqua.³⁸ Un altro tipo di analisi utilizzata è stata la spettroscopia Raman; questa permette di effettuare analisi in ambiente acquoso, dando la possibilità di distinguere le vibrazioni degli OH.³⁹ I risultati però anche in questo caso non avevano permesso di comprendere appieno la struttura delle specie in soluzione. Come ulteriore tecnica era stato usato un microscopio elettronico a scansione accoppiato ad un rivelatore a dispersione di energia (SEM-EDX) con risultati non del tutto soddisfacenti, anche a causa di problematiche operative: infatti il campione è stato anidrificato per poter condurre le analisi al SEM e l'eliminazione di acqua potrebbe portare ad un collassamento della struttura della specie in esame. Grazie al rivelatore EDX si erano potute ottenere informazioni preliminari solo sul campione Rh/CMC ridotto con NaBH_4 ; le particelle di Rodio in questo sistema risultavano disperse omogeneamente nella matrice polisaccaridica della carbossimetilcellulosa.³³ In questo lavoro sono state condotte analisi utilizzando la microscopia elettronica a trasmissione (TEM) con il fine di stabilire sia la dispersione dei metalli utilizzati nella matrice CMC sia per stabilire la morfologia e la grandezza delle particelle metalliche osservate. Dalle immagini effettuate si evince che le particelle sono dell'ordine dei nanometri, in particolare con un diametro inferiore a 20 nm, che queste inoltre non sono aggregate bensì finemente disperse e che sono inglobate nella matrice di CMC. La cosa interessante è che i catalizzatori non mostrano fenomeni di aggregazione nemmeno dopo il loro impiego, come mostrato dalle misure effettuate sulle specie catalitiche riciclate: figura 4b, 4c, 4e per i catalizzatori di Rodio, figura 5b, 5d, 5f per i catalizzatori di Palladio e figura 4b, 4d per i catalizzatori di Rutenio.

Figura 4: Immagini TEM dei catalizzatori a base di Rodio prima e dopo l'utilizzo. **a)** $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + CMC non pre-ridotto; **b)** $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + CMC dopo idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (1 riciclo); **c)** $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + CMC dopo idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (3 ricicli); **d)** $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + CMC pre-ridotto con NaBH_4 ; **e)** $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ + CMC pre-ridotto con NaBH_4) dopo idrogenazione del 2-cicloesen-1-one

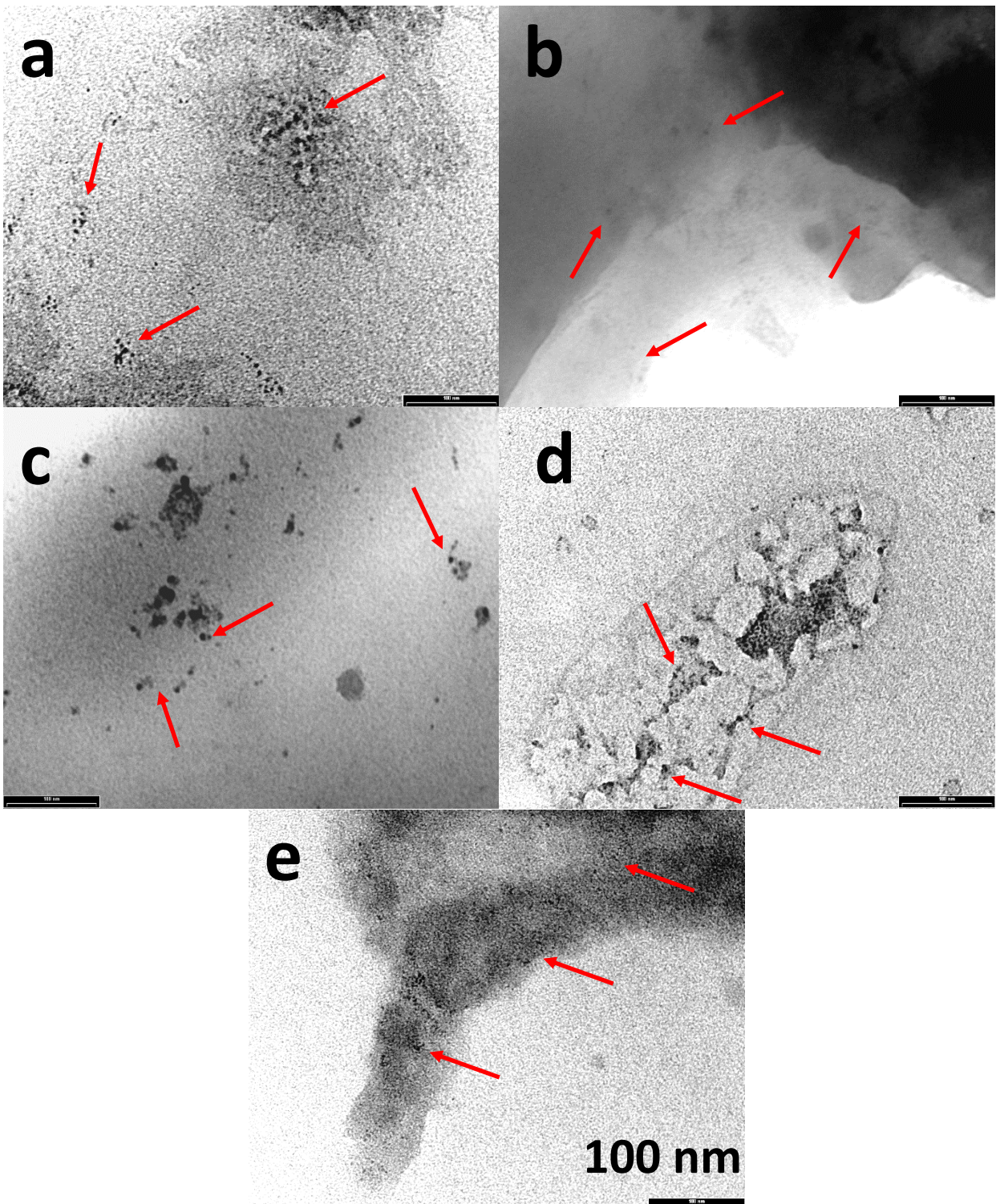


Figura 5: Immagini TEM dei catalizzatori a base di Palladio prima e dopo l'utilizzo. **a)** $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{CMC}$; **b)** $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{CMC}$ dopo idrogenazione del 2-cicloesen-1-one; **c)** $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{CMC}$ pre-ridotto con H_2 ; **d)** $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{CMC}$ pre-ridotto con H_2 dopo idrogenazione del 2-cicloesen-1-one; **e)** $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{CMC}$ pre-ridotto con NaBH_4 ; **f)** $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{CMC}$ pre-ridotto con NaBH_4 dopo idrogenazione del 2-cicloesen-1-one;

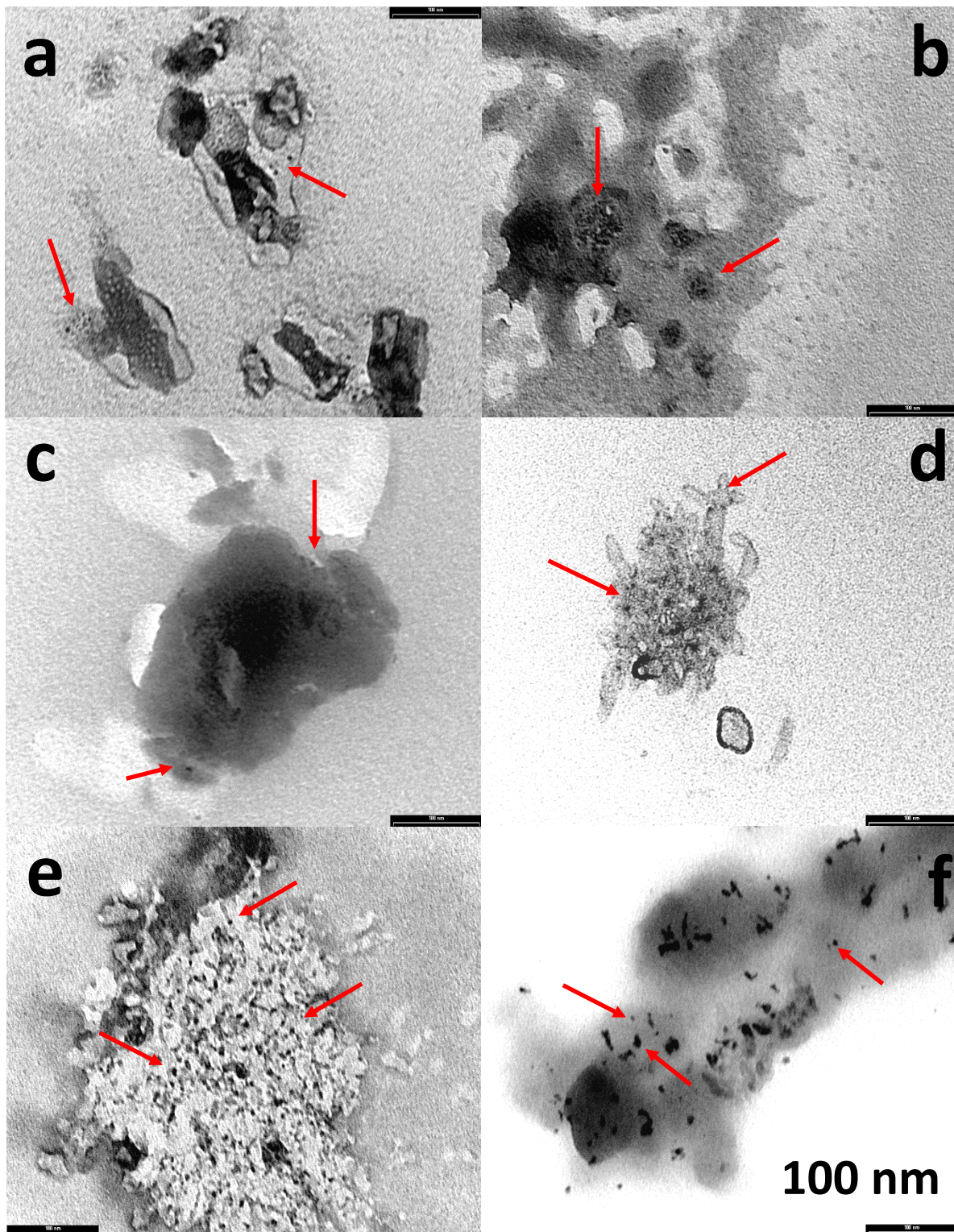
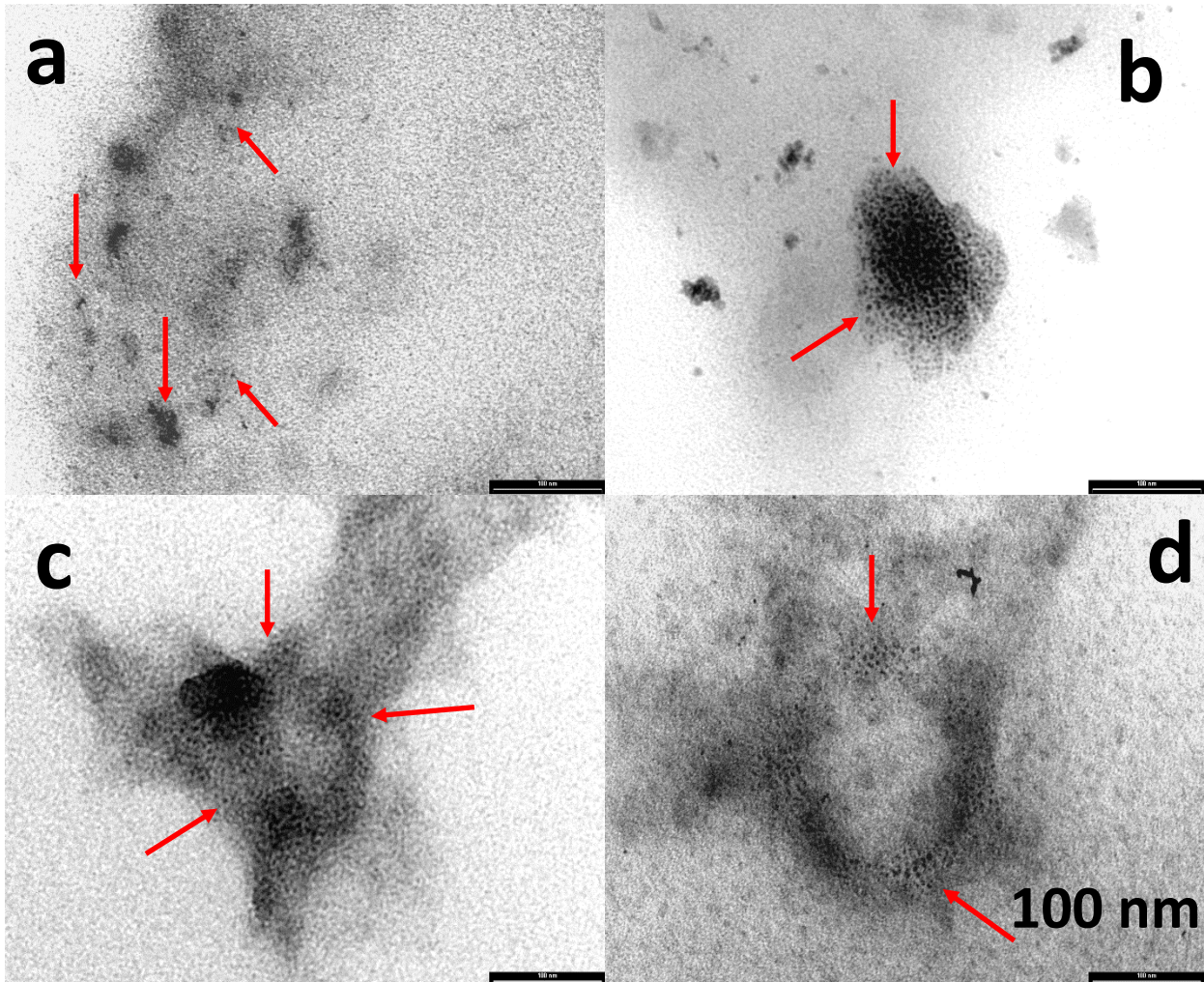
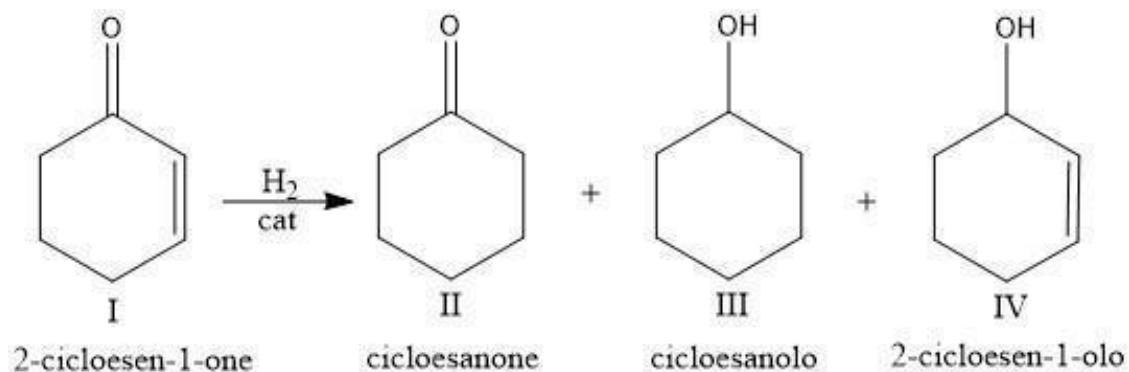


Figura 6: Immagini TEM dei catalizzatori a base di Rutenio prima e dopo l'utilizzo. **a)** $\text{RuCl}_3 + \text{CMC}$; **b)** $\text{RuCl}_3 + \text{CMC}$ dopo idrogenazione del furfurale; **c)** $\text{RuCl}_3 + \text{CMC}$ pre-ridotto con NaBH_4 ; **d)** $\text{RuCl}_3 + \text{CMC}$ pre-ridotto con NaBH_4 dopo idrogenazione del furfurale (80 °C, 40 atm, 4 h)



3.3 Prove catalitiche

3.3.1 Idrogenazione di 2-cicloesen-1-one (I)



Schema 1: Reazione di idrogenazione di 2-cicloesen-1-one (I)

Il primo substrato modello utilizzato per condurre i test di attività di questi sistemi catalitici è stato il 2-cicloesen-1-one (I). Le caratteristiche che rendono questo composto utile al nostro scopo risiedono innanzitutto nella sua solubilità in acqua ma anche nella sua reattività verso l'idrogenazione essendo un composto ciclico chetonico α,β -insaturo. Le diverse insaturazioni danno la possibilità di testare la selettività dei nostri catalizzatori verso la saturazione del doppio legame C=C e/o del doppio legame C=O. Sono possibili, infatti, tre prodotti di reazione: il cicloesanone (II), derivato dall'idrogenazione preferenziale del legame C=C, il cicloesanol (III), derivante dalla saturazione di entrambi i doppi legami e il 2-cicloesen-1-olo (IV) in cui solo il gruppo carbonile è stato idrogenato. Sono stati inizialmente provati i catalizzatori formati usando come precursore $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in diversi rapporti molari con il sale sodico della carbossimetilcellulosa (CMC), senza una riduzione preventiva.

Tabella 3 Idrogenazione di 2-cicloesen-1-one (I) catalizzata da Rodio/CMC (rapporto molare 1/1) ottenuto a partire da $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ senza preventiva riduzione

Prova	Rh/S (moli/moli)	T (°C)	Conv. (%) ^a	II (%) ^a	III (%) ^a
1	1/500	25	>99	94	5
1 R	1/500	25	>99	94	5
2	1/1000	25	>99	98	1
2 R	1/1000	25	72	72	0
3	1/2000	25	85	85	0
3 R	1/2000	25	37	37	0
4	1/1000	40	>99	95	4
4 R	1/1000	40	>99	96	3
4 R2	1/1000	40	>99	95	4
4 R3	1/1000	40	>99	97	2
5	1/2000	40	>99	96	3
5 R	1/2000	40	98	96	2
6	1/5000	40	34	34	0
6 R	1/5000	40	32	32	0

Condizioni di reazione: S: substrato (I) 0,1 mL (1.03 mmoli); solvente: 4 mL di H_2O ; $p(\text{H}_2) = 2 \text{ atm}$; $t = 1 \text{ h}$. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %); R = prova effettuata utilizzando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente

Il primo catalizzatore utilizzato per le prove è stato il sistema a base di Rodio ottenuto da RhCl_3 in rapporto molare 1/1 con la CMC, basandoci su un precedente lavoro di tesi.³³ Questo è risultato molto attivo riuscendo a raggiungere in quasi tutti i casi conversione completa del substrato (I), risultati ritenuti eccellenti anche per le condizioni blande utilizzate: infatti, è stato possibile lavorare con un rapporto molare substrato/catalizzatore di 2000/1 a 40°C e 2atm di idrogeno per 1 ora o con un rapporto di 1000/1 a 25°C e 2atm per 1 ora. In quest'ultimo caso però, lavorando solo a 25°C, si nota una discreta perdita di attività nella prova di riciclo (Prova 2R). Probabilmente, in queste condizioni (basso quantitativo di catalizzatore impiegato e temperatura di soli 25°C), anche una piccola perdita di catalizzatore nell'operazione di recupero o *leaching* del metallo e/o un parziale avvelenamento del catalizzatore stesso può influenzare fortemente l'attività catalitica. La selettività si è mostrata sempre molto elevata verso l'idrogenazione del doppio legame carbonio-carbonio con formazione del chetone (II), sempre al di sopra del 90%. In tutte le prove effettuate si osserva inoltre la formazione di una piccola percentuale dell'alcol saturo (III) con percentuali variabili fra il 4% e l'8%. Il catalizzatore è risultato stabile ed è stato in grado di mantenere una conversione pressoché completa e con selettività paragonabile alla prima prova anche dopo 3 ricicli (Prove da 4 a 4 R3). Analisi TEM condotte su questi catalizzatori risultano concordi con quanto rilevato, solitamente, dalla loro riciclabilità poichè i campioni analizzati mostrano che le nanoparticelle non si sono aggregate nel tempo anche in seguito a diversi ricicli. In generale, secondo queste analisi, i dati relativi all'attività catalitica dovrebbero, in linea teorica, essere paragonabili anche nelle reazioni di riciclo.

Lavorando con rapporti molari Rh/CMC 5000/1 a 40°C e 2 atm di H_2 per 1h la conversione diminuisce notevolmente (Prova 6); Probabilmente, tempi di reazione più lunghi avrebbero potuto portare a conversioni maggiori. Occorre comunque sottolineare che sia la conversione che la selettività rimangono invariate in una prova di riciclo (Prova 6 R). Lavorando con un rapporto molare Rh/CMC 1/1, in alcuni casi è stata notata la presenza di una leggera polvere nera; questo suggerisce una possibile separazione del metallo dalla CMC stabilizzante. Per questo motivo si è scelto di lavorare in presenza di quantità maggiori di CMC, con il fine di stabilizzare maggiormente le particelle metalliche. Sono state quindi condotte ulteriori prove utilizzando un rapporto molare Rh/CMC di 1/4 ed i risultati sono riportati in Tabella 4.

Tabella 4 Idrogenazione di 2-cicloesen-1-one (I) catalizzata da Rodio/CMC (rapporto molare 1/4) preparato a partire da $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ senza preventiva riduzione

Prova	Conv. (%) ^a	II (%) ^a	III (%) ^a
1	>99	98	1
1 R	>99	98	1
1 R2	>99	96	3
1 R3	93	91	2

Condizioni di reazione: S: substrato (I) 0,1 mL (1.03 mmoli); Rh/substrato (rapporto molare) = 1/1000; solvente: 4 mL di H_2O ; T = 40 °C; $p(\text{H}_2) = 2 \text{ atm}$; t = 1 h. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %); R = prova effettuata utilizzando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente

Il nuovo sistema formato con un rapporto molare Rh/CMC 1/4 ha mostrato risultati in linea con quanto già riscontrato con il sistema 1/1. In questo caso però, non solo sono stati ottenuti risultati simili dal punto di vista della reattività, ma si è riscontrata una maggiore stabilità della specie catalitica che ha mantenuto la sua attività praticamente invariata in tre prove di riciclo (Prove 1R, 1 R2 e 1 R3), senza formazione di alcun precipitato. Possiamo pertanto affermare che CMC in eccesso rispetto al precursore di Rh riesca a stabilizzare maggiormente la specie catalitica formatasi.

Tabella 5 Idrogenazione di 2-cicloesen-1-one (**I**) con catalizzatori di Rodio/CMC 1/1 e 1/4 da $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, senza preventiva riduzione, dopo 30 giorni dalla preparazione del catalizzatore

Rh/CMC (moli/moli)	Conv. (%)^a	II (%)^a	III (%)^a
1/1	54	53	1
1/4	61	59	2

Condizioni di reazione: S: substrato (I) 0,1 mL (1.03 mmoli); Rh/substrato (rapporto molare) = 1/1000; solvente: 4 mL di H_2O ; T = 40 °C; $p(\text{H}_2) = 2 \text{ atm}$; t = 1 h. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %).

Si è voluto, inoltre, verificare la stabilità nel tempo delle soluzioni catalitiche, utilizzandole 30 giorni dopo la loro preparazione. Si nota, dalle prove condotte a 40°C e 2 atm di H_2 per 1 h, utilizzando un rapporto molare substrato (**I**)/Rh 1000/1, che l'attività, anche se accettabile, subisce una perdita consistente, arrivando ad una conversione del 61% per quanto riguarda la miscela Rh/CMC 1/4 e del 54% per la miscela 1/1 (tabella 5). Questo risultato però dimostra ulteriormente l'effetto positivo, in termini di stabilità, della maggior quantità di derivato cellulosico presente in soluzione. È doveroso precisare che le soluzioni sono rimaste entrambe omogenee nell'arco dei 30 giorni mentre dopo l'utilizzo le soluzioni hanno mostrato la formazione di una leggera polvere nera, segno di una destabilizzazione del metallo avvenuta nel tempo.

Basandoci su una precedente sperimentazione effettuata presso il laboratorio di ricerca dove si è svolto questo lavoro di tesi,³³ abbiamo voluto valutare l'attività della specie catalitica Rh-CMC ottenuta utilizzando come precursore metallico il complesso Rodio cicloottadiene cloro dimero, catalizzatore a base di Rodio molto utilizzato per reazioni in fase omogenea. Come substrato modello è stato scelto ancora il 2-cicloesen-1-one (**I**), mantenendo un rapporto molare Rh/CMC 1/4. I risultati sono riportati in Tabella 6.

Tabella 6 Idrogenazione di 2-cicloesen-1-one (I) catalizzata da Rodio/CMC (rapporto molare 1/4) preparato a partire da $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ senza preventiva riduzione

Prova	Rh/S (moli/moli)	t (h)	Conv. (%) ^a	II (%) ^a	III (%) ^a
1	1/500	1	>99	92	7
1 R	1/500	1	>99	95	4
2	1/1000	1	>99	92	7
3	1/2000	2	81	77	4
3 R	1/2000	2	73	71	2

Condizioni di reazione: S: substrato (I) 0,1 mL (1.03 mmoli); solvente: 4 mL di H_2O ; $T = 40\text{ }^\circ\text{C}$; $p(\text{H}_2) = 2\text{ atm}$. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %); R = prova effettuata utilizzando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente

Il catalizzatore si è rivelato ancora attivo ma lavorando con rapporti molari substrato/Rh molto elevati (2000/1) l'attività diminuisce fortemente (Prove 3 e 3 R), mostrando in generale una minore attività rispetto alla specie catalitica ottenuta a partire da RhCl_3 .

Dato che le specie catalitiche impiegate, mediante analisi TEM, sono risultate essere formate da nanoparticelle di rodio stabilizzate dalla CMC, abbiamo deciso di preparare preventivamente la specie nanoparticellare di rodio mediante una pre-riduzione del catalizzatore, come accennato in precedenza. Basandoci allora su articoli di letteratura¹²⁻¹⁴, abbiamo deciso di preparare la specie catalitica effettuando la pre-riduzione del sale metallico mediante trattamento con NaBH_4 della soluzione acquosa contenente il precursore metallico ed il sale sodico della carbossimetilcellulosa, per verificare se il catalizzatore pre-ridotto avesse un comportamento confrontabile o diverso rispetto a quanto osservato precedentemente. L'aggiunta di una soluzione acquosa di NaBH_4 alla miscela di RhCl_3 e CMC ha portato all'immediata formazione di una soluzione nera ma limpida trasparente. Questa soluzione è stata impiegata come catalizzatore per l'idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (I). Inizialmente è stata impiegata la specie catalitica ottenuta da miscele Rh/CMC in rapporto molare 1/1 ed i risultati sono riportati in Tabella 7.

Tabella 7 Idrogenazione di 2-cicloesen-1-one (I) catalizzata da Rodio/CMC 1/1 ridotto con NaBH₄

Prova	Conv. (%) ^a	II (%) ^a	III (%) ^a
1	>99	97	2
2 R	>99	95	4

Condizioni di reazione: S: substrato (I) 0,1 mL (1.03 mmoli); Rh/substrato (rapporto molare) = 1/1000; solvente: 4 mL di H₂O; T = 40 °C; p(H₂) = 2 atm; t = 1 h. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %); R = prova effettuata utilizzando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente

Il sistema catalitico, seppur molto attivo, con conversioni superiori al 99%, ha mostrato una stabilità non elevata nel tempo, al contrario di quanto invece verrà poi osservato con i catalizzatori ottenuti impiegando una maggiore quantità di CMC. In particolare, è stata osservata la formazione di una polvere nera sia sul fondo del pallone che sulle pareti. Il sistema catalitico formato da Rh e CMC in rapporto molare 1/4 invece, non solo è risultato molto attivo ma anche molto più stabile, a prova che le nanoparticelle di metallo sono più efficacemente stabilizzate dall'azione sinergica dell'agente riducente e della carbossimetilcellulosa. È stato infatti ipotizzato che le nanoparticelle, oltre che da CMC, possano subire una ulteriore 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 che si abbia la formazione dei boruri dei metalli di transizione.^{36,37}

Sono state quindi eseguite numerose prove di idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (I) in presenza della specie catalitica Rh/CMC (rapporto molare 1/4), ridotta con NaBH₄, i cui risultati sono riportati in tabella 8.

Tabella 8 Idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (I) catalizzata da Rodio/CMC 1/4 ridotto con NaBH₄

Prova	T (°C)	P (atm)	t (h)	Conv. (%) ^a	II (%) ^a	III (%) ^a
1	40	2	1	91	90	1
1 R	40	2	1	93	91	2
2	40	1	1	45	43	2
2 R	40	1	1	43	42	1
3	40	1	4	50	50	0
3 R	40	1	4	48	48	0
4	60	1	1	47	47	0
4 R	60	1	1	45	45	0

Condizioni di reazione: S: substrato (I) 0,1 mL (1.03 mmoli); Rh/substrato (rapporto molare) = 1/1000; solvente: 4 mL di H₂O; ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %); R = prova effettuata utilizzando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente

Il catalizzatore mostra un'elevata attività dando conversioni e selettività verso il cicloesanone (II) molto buone ma, lavorando a pressione atmosferica di idrogeno, si osserva una forte diminuzione di attività (Prove 2 e 2 R). Anche un aumento del tempo di reazione (4 ore) (Prove 3 e 3 R) o della temperatura (60°C) (Prove 4 e 4 R) non porta nessun miglioramento, dimostrando così come la reazione dipenda fortemente dalla pressione di idrogeno. Occorre sottolineare però che basta solo una pressione di due atmosfere per avere conversioni maggiori del 90% già dopo un'ora di reazione a 40°C. Occorre sottolineare che, anche se apparentemente la pre-riduzione, almeno su questo substrato, non porta a risultati migliori rispetto a quanto precedentemente riportato in Tabella 3, nel tempo è stata osservata una maggiore stabilità della soluzione catalitica rispetto alla specie non pre-ridotta.

Alla luce dei risultati interessanti ottenuti con i catalizzatori a base di rodio, abbiamo deciso di valutare l'attività anche di altre specie metalliche. Inizialmente la nostra attenzione si è rivolta a specie catalitiche a base di palladio, metallo notoriamente attivo nelle reazioni di idrogenazione.^{17,40} Il nitrato di Palladio (II) è il precursore utilizzato, essendo solubile in ambiente acquoso. Osservando i dati presenti in tabella 9 si nota una buona attività nella prima prova ma una perdita significativa nel riciclo con formazione di un leggero strato nero sulle pareti del provettone. Il catalizzatore a base di Palladio è risultato infatti instabile e pur lavorando con un rapporto molare Pd/CMC 1/8, si ha formazione di un precipitato già dopo 2 o 3 giorni dalla sua preparazione.

Tabella 9 Idrogenazione di 2-cicloesen-1-one (I) catalizzata da Pd/CMC (rapporto molare 1/8) senza preventiva riduzione

Prova	Conv. (%) ^a	II (%) ^a	III (%) ^a
1	>99	99	0
1 R	23	23	0

Condizioni di reazione: S: substrato (I) 0,1 mL (1.03 mmoli); Pd/substrato (rapporto molare) = 1/1000; solvente: 4 mL di H₂O; T = 40 °C; p(H₂) = 2 atm; t = 1 h. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %); R = prova effettuata utilizzando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente

Dati i buoni risultati ottenuti con la specie catalitica a base di rodio ridotta con NaBH₄, sono state preparate anche soluzioni catalitiche a partire da Pd(NO₃)₂, CMC e NaBH₄. Analogamente a quanto osservato con il rodio, anche in questo caso l'aggiunta di NaBH₄ porta alla formazione di una soluzione nera limpida trasparente. Il catalizzatore così preparato ha mostrato un'elevata attività con conversioni praticamente quantitative e selettività del 100% verso il chetone saturo (II), che vengono mantenute anche in una prova di riciclo. Un'ulteriore prova di riciclo ha però portato ad una diminuzione di conversione (74%) (Prova 1 R2), pur mantenendo completa selettività verso il cicloesanone (II) (Tabella 10). In questo caso, la pre-riduzione sembra offrire dei vantaggi almeno per quanto riguarda la stabilità del catalizzatore.

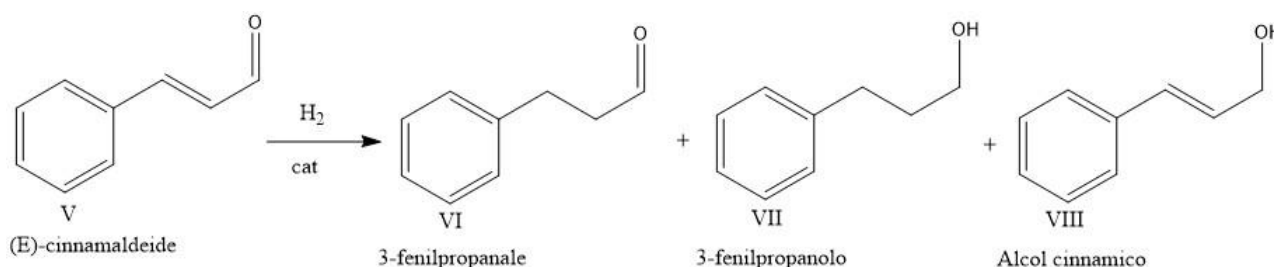
Tabella 10 Idrogenazione di 2-cicloesen-1-one (**I**) catalizzata da Pd/CMC (rapporto molare 1/8)

ridotto con NaBH₄

Prova	Conv. (%) ^a	II (%) ^a	III (%) ^a
1	>99	99	0
1 R	>99	99	0
1 R2	74	74	0

Condizioni di reazione: S: substrato (**I**) 0,1 mL (1.03 mmoli); Pd/substrato (rapporto molare) = 1/1000; solvente: 4mL di H₂O; T = 40°C; p(H₂) = 2 atm; t = 1 h. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %); R = prova effettuata utilizzando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente

3.3.2 Idrogenazione (E)-cinnamaldehyde (V)



Schema 2: Reazione di idrogenazione di (E)-cinnamaldehyde

La (E)-cinnamaldehyde (**V**) è il secondo substrato modello impiegato nella reazione di idrogenazione. L'aldeide cinnamica è una sostanza presente negli oli essenziali della cannella, di cui è il componente più abbondante con più del 90% del totale e che le conferisce il caratteristico sapore e odore dolciastro e pungente. La sua struttura la rende un composto di notevole interesse non solo per i suoi utilizzi come fragranza ma risulta essere anche un substrato interessante per studi sulla selettività di sistemi catalitici.⁴¹⁻⁴⁴ L'idrogenazione selettiva della (E)-cinnamaldehyde (**V**) 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.⁴⁵

Per questo motivo si è scelto di testare i nostri catalizzatori nell'idrogenazione di questo substrato. Considerata la minore solubilità in acqua della (E)-cinnamaldeide (**V**) è stato utilizzato come solvente una miscela di acqua e THF in rapporto 1/1, osservando la reattività dei nostri catalizzatori anche in una reazione bifasica. Le prime prove sono state effettuate utilizzando la specie catalitica a base di rodio con un rapporto molare Rh/CMC 1/4 e trattata con NaBH₄. I risultati sono riportati in Tabella 11.

Tabella 11 Idrogenazione di (E)-cinnamaldeide (**V**) catalizzata da Rodio/CMC 1/4 ridotto con NaBH₄

Prova	Rh/S (moli/moli)	T (°C)	P (atm)	Conv. (%) ^a	VI (%) ^a	VII (%) ^a
1	1/100	80	10	>99	97	2
1 R	1/100	80	10	>99	99	0
2	1/100	60	10	>99	94	5
2 R	1/100	60	10	>99	93	6
3	1/100	80	5	96	96	0
3 R	1/100	80	5	38	38	0
4	1/200	80	10	31	31	0

*Condizioni di reazione: S: substrato (**V**) 0,05 mL (0,397 mmoli); solvente: 2mL di H₂O / 2mL di THF; t = 24 h. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area%); R = prova effettuata utilizzando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente*

Il catalizzatore, operando a 80°C e 10 atm di H₂, si è dimostrato in grado di ridurre il substrato con conversioni elevate, riuscendo ad idrogenare selettivamente il doppio legame olefinico e fornendo il 3-fenilpropanale (**VI**) con rese maggiori del 90%. Il sistema catalitico ha mantenuto la sua attività praticamente invariata anche in una prova di riciclo (Prova 1R). Anche diminuendo la temperatura a 60°C l'attività rimane inalterata sia nel primo esperimento che nella prova di riciclo del catalizzatore (Prove 2 e 2R). Nel caso del decremento di pressione a 5 atmosfere invece, si è notata una marcata diminuzione di attività nella reazione di riciclo (prova 3R), a dimostrazione, anche in questo caso, della forte influenza della pressione di idrogeno sulla reazione di idrogenazione.

Dimezzando la quantità di metallo l'attività diminuisce sensibilmente, pur mantenendo totale selettività verso l'aldeide satura (**VI**) (Prova 4). Successivamente sono stati testati due catalizzatori a base di Palladio, ottenuti entrambi a partire da Pd(NO₃)₂ ed il sale sodico della carbossimetilcellulosa ma trattando poi la soluzione acquosa con NaBH₄ in un caso e con idrogeno nell'altro. Il primo catalizzatore impiegato è stato quello ridotto con NaBH₄ ed i risultati sono riportati in Tabella 12 mentre i dati ottenuti con la specie catalitica trattata con idrogeno sono descritti in Tabella 13.

Tabella 12 Idrogenazione di (E)-cinnamaldeide (**V**) catalizzata da Palladio/CMC 1/8 ridotto con NaBH₄

Prova	Pd/S (moli/moli)	T (°C)	Conv. (%) ^a	VI (%) ^a	VII (%) ^a	VIII (%) ^a
1	1/100	80	>99	84	15	0
1 R	1/100	80	>99	59	40	0
2	1/500	80	>99	92	7	0
2 R	1/500	80	89	47	42	0
3	1/500	60	>99	74	24	1
3 R	1/500	60	>99	60	36	3

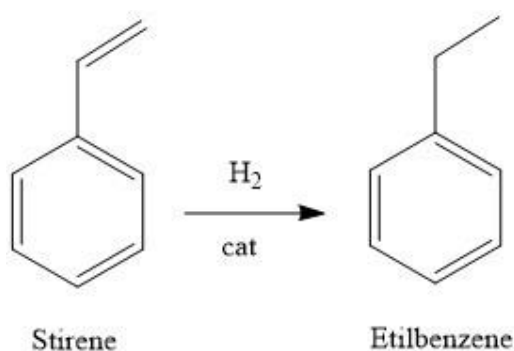
Condizioni di reazione: S: substrato (**V**) 0,05 mL (0,397 mmoli); solvente: 2mL di H₂O / 2mL di THF; p(H₂) = 10 atm; t = 24 h.^a Risultati determinati per via gascromatografica (area%); R = prova effettuata utilizzando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente

Una prova preliminare è stata effettuata a 80°C e 10 atm di H₂ per 24h, impiegando un rapporto molare substrato/Pd 100/1 (Prova 1, tabella 12). Si ottiene una conversione praticamente quantitativa con una selettività però decisamente inferiore a quella osservata con il catalizzatore a base di rodio: oltre alla formazione di 3-fenilpropanale (**VI**) (86%) si ha anche la formazione del corrispondente alcol (**VII**) (16%). È interessante notare che in una prova di riciclo (Prova 1 R) viene mantenuta la conversione quantitativa ma si osserva un drastico cambiamento di selettività, con un forte aumento percentuale dell'alcol (**VII**) (41%). La diversa selettività è probabilmente dovuta alla

formazione di palladio black dovuta ad una maggiore difficoltà di stabilizzazione delle particelle di Palladio da parte della CMC rispetto ai corrispettivi sistemi di Rodio: infatti, durante la fase di estrazione è stata notata la presenza di una leggera polvere nera in tutte le prove.

Il catalizzatore si è dimostrato molto attivo anche lavorando con un rapporto molare substrato/Pd 500/1 sia a 80°C che a 60°C ma anche in queste condizioni si osserva un marcato aumento della formazione dell'alcol saturo (VII) nelle prove di riciclo (Prove 2 R e 3 R).

Con il fine di indagare le cause della perdita di selettività e di stabilizzazione con formazione di particelle nere visibili in fase acquosa è stata condotta una prova per verificare un possibile *leaching* del metallo. Il catalizzatore ottenuto per riduzione con NaBH₄ è stato dapprima impiegato in una reazione di idrogenazione di (E)-cinnamaldeide (V) nelle medesime condizioni della prova 1 di tabella 12, ovvero p(H₂) = 10 atm, T = 80 °C e t = 24 h, con rapporto Pd/substrato di 1/100 e, dopo estrazione con solvente, la fase organica è stata utilizzata in una reazione di idrogenazione dello stirene, sempre nelle medesime condizioni di reazione.



Schema 3: Reazione di idrogenazione di Stirene a Etilbenzene per prova di leaching

La miscela di reazione ottenuta è stata analizzata tramite gascromatografia e questa ha mostrato la conversione di gran parte dello stirene presente con formazione di etilbenzene (72%), dimostrando così, anche se solo a livello qualitativo, l'avvenuto *leaching* della specie metallica.

Tabella 13 Idrogenazione di (E)-cinnamaldehyde (V) catalizzata da Palladio/CMC 1/8 ridotto con H₂

Prova	Pd/S (moli/moli)	Conv. (%) ^a	VI (%) ^a	VII (%) ^a	VIII (%) ^a
1	1/100	>99	61	38	0
1 R	1/100	98	44	47	7
2	1/500	>99	73	26	0
2 R	1/500	33	23	5	5
3	1/500	>99	71	28	0
3 R	1/500*	47	16	11	10

Condizioni di reazione: S: substrato (V) 0,05mL (0,397 mmoli); %; solvente: 2mL di H₂O / 2mL di THF; T = 80°C; p(H₂) = 10 atm; t = 24h; ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %); *: con riattivazione del catalizzatore preriscaldamento; R = prova effettuata utilizzando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente

Per quanto riguarda il sistema a base di Palladio ridotto con H₂ l'attività si mantiene molto alta, dando conversioni quantitative (Prova 1) ma la selettività è decisamente inferiore rispetto a quella della specie catalitica trattata con NaBH₄, selettività che diminuisce ulteriormente nella prova di riciclo (prova 1 R). È interessante notare che utilizzando rapporti molari substrato/Pd 500/1, a parità di condizioni operative, la conversione rimane quantitativa ma cala drasticamente in una prova di riciclo. Al fine di aumentare l'attività catalitica è stata effettuata anche una prova in cui il catalizzatore è stato riattivato in atmosfera di idrogeno (10 atm) prima di essere riciclato ma, come si osserva dalla prova 3 R, l'aumento di conversione è del tutto modesto. In ogni caso si dimostra che utilizzando due diverse tipologie di riducente si hanno specie catalitiche con differenti attività e che, in entrambi i casi, avviene in modo più o meno marcato un fenomeno di leaching.

Al fine di preparare specie catalitiche più stabili ed attive è stato deciso di preparare nuovi catalizzatori a base di metalli di transizione utilizzando però il sale sodico della carbossimetilcellulosa con PM 700.000 (CMC 700) e diverso grado di sostituzione invece della CMC 90 (PM 90.000) fino ad ora usata nella nostra sperimentazione. Come substrato modello da idrogenare è stata scelta la (E)-

cinnamaldeide (**V**) e sono state effettuate prove in parallelo utilizzando specie catalitiche contenenti la CMC 90 o la CMC 700. Nel caso della CMC 90 i catalizzatori sono stati preparati con lo stesso rapporto molare metallo/CMC impiegato nelle prove precedenti mentre nel caso della CMC 700 i catalizzatori sono stati preparati o con lo stesso rapporto molare metallo/CMC usato per CMC 90 o con lo stesso rapporto in peso rispetto al metallo. È stato scelto di lavorare anche con un rapporto in peso in quanto questo permetteva di usare un quantitativo minore di CMC e di preparare così soluzioni meno dense e viscosi, più facili da maneggiare. In tutti i casi le soluzioni catalitiche acquose sono state trattate con NaBH₄. Le prime prove di idrogenazione sono state effettuate impiegando la specie catalitica a base di rodio (Tabella 14).

Tabella 14 Idrogenazione di (E)-cinnamaldeide (**V**) catalizzata Rodio/CMC 1/4 (in moli o in peso) ridotto con NaBH₄

Prova	CMC	Conv.% (%) ^a	VI% (%) ^a	VII% (%) ^a	VIII% (%) ^a
1	90	>99	85	13	1
1 R	90	74	57	15	2
2	700 P	>99	98	1	0
2 R	700 P	70	68	1	1
3	700 M	>99	98	1	0
3 R	700 M	91	88	2	1

Condizioni di reazione: S: substrato (**V**) 0,05mL di (0,397 mmol); solvente: 2mL di H₂O / 2mL di THF; rapporto Rh/substrato (rapporto molare) = 1/100; T = 60 °C; p(H₂) = 10 atm, t = 4 h. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %); 90 = CMC con peso molecolare di 90.000 in rapporto in moli 4/1 rispetto al metallo; 700 P = CMC con peso molecolare 700.000 usata in rapporto in peso 4/1 rispetto al metallo; 700 M = CMC con peso molecolare 700.000 usata in rapporto in moli 4/1 rispetto al metallo. R = prova effettuata utilizzando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente.

Dai dati riportati in tabella 14 si osserva che l'attività catalitica è sempre molto elevata, indipendentemente dalla CMC utilizzata, pur operando in condizioni relativamente blande ($T = 60^{\circ}\text{C}$, $P = 10\text{ atm}$, $t = 4\text{ h}$) e con un rapporto molare substrato/metallo 100/1. In particolare, si nota che operando in presenza della CMC 700 si ha una maggiore selettività verso il 3-fenilpropanale (**VI**) e che i migliori risultati sono stati ottenuti utilizzando CMC 700 in rapporto molare con Rh 4/1, portando a una conversione maggiore del 90% anche in una prova di riciclo (prove 3 e 3 R).

Anche le prove eseguite con il catalizzatore a base di Pd hanno mostrato l'alta attività dei sistemi catalitici ottenuti sia con CMC 90 che CMC 700 e, anche in questo caso, si può osservare una maggiore selettività verso il 3-fenilpropanale (**VI**) con i catalizzatori modificati con CMC 700 (Tabella 15). È stato però notato che prolungando i tempi di reazione a 24h, sia con CMC 90 che CMC 700, si ha perdita di stabilità del catalizzatore con formazione di Pd black: inoltre si ha una maggiore formazione di 3-fenilpropanolo (**VII**) e la soluzione catalitica riciclata risulta inattiva (vedi prove a 24h).

Tabella 15 Idrogenazione di (E)-cinnamaldeide (**V**) catalizzata da Palladio/CMC 1/8 ridotto con NaBH₄

Prova	CMC	t (h)	Conv. (%) ^a	VI (%) ^a	VII (%) ^a
1	90	4	>99	74	25
1 R	90	4	>99	67	32
2	90	24	>99	15	84
2 R	90	24	/	/	/
3	700 P	4	>99	90	9
3 R	700 P	4	>99	84	15
4	700 P	24	>99	15	84
4 R	700 P	24	/	/	/
5	700 M	4	>99	76	23
5 R	700 M	4	99	78	21
6	700 M	24	>99	24	75
6 R	700 M	24	/	/	/

Condizioni di reazione: S: substrato (**V**) 0,05mL (0,397 mmoli); solvente: 2mL di H₂O / 2mL di THF; rapporto Pd/substrato (rapporto molare) = 1/100; T = 60 °C; p(H₂) = 10 atm. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %); rapporto; 90 = CMC con peso molecolare di 90.000 in rapporto in moli 8/1 rispetto al metallo; 700 P = CMC 700 usata in rapporto in peso 8/1 rispetto al metallo; 700 M = CMC 700 usata in rapporto in moli 8/1 rispetto al metallo. R = prova effettuata utilizzando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente.

Abbiamo voluto estendere la nostra ricerca anche a sistemi catalitici a base di rutenio in quanto è noto che catalizzatori di rutenio sono in grado di idrogenare non solo doppi legami olefinici ma

anche gruppi carbonilici.^{23,46} I catalizzatori sono stati preparati in modo del tutto analogo a quelli di Rh, utilizzando come precursore metallico RuCl₃ (vedi parte sperimentale) con rapporti molari con CMC 1/4 e trattati con NaBH₄. I risultati ottenuti nell'idrogenazione della (E)-cinnamaldeide (**V**) sono riportati in Tabella 16.

Tabella 16 Idrogenazione di (E)-cinnamaldeide (**V**) catalizzata da Rutenio/CMC 1/4 ridotto con NaBH₄

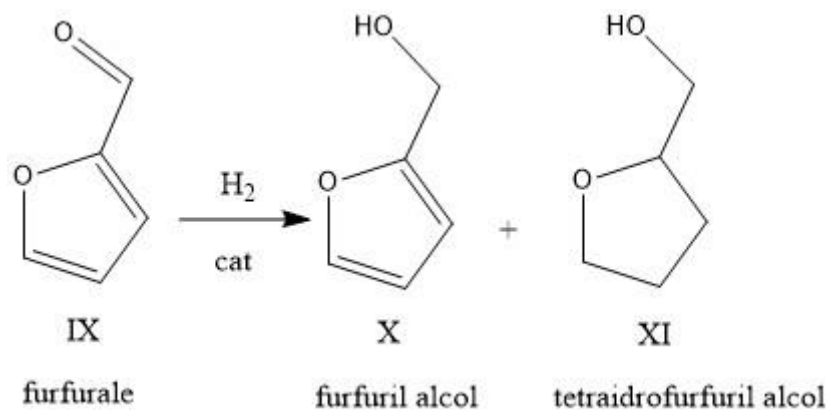
Prova	CMC	t (h)	Conv. (%) ^a	VI (%) ^a	VII (%) ^a	VIII (%) ^a
1	90	4	63	49	14	0
1 R	90	4	46	41	5	0
2	90	24	>99	65	34	0
2 R	90	24	97	78	17	2
3	700	4	99	96	2	1
3 R	700	4	92	88	4	0
4	700	24	>99	75	24	0
4 R	700	24	87	75	11	1

Condizioni di reazione: S: substrato (**V**) 0,05mL (0,397 mmoli); solvente: 2mL di H₂O / 2mL di THF; rapporto Ru/ substrato (rapporto molare) = 1/100; T = 60 °C; p(H₂) = 10 atm. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %); 90 = CMC con peso molecolare di 90.000 in rapporto in moli 4/1 rispetto al metallo; 700 P = CMC con peso molecolare 700.000 usata in rapporto in peso 4/1 rispetto al metallo; 700 M = CMC con peso molecolare 700.000 usata in rapporto in moli 4/1 rispetto al metallo. R = prova effettuata utilizzando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente.

Anche i sistemi catalitici a base di Rutenio si sono dimostrati molto attivi ed è interessante notare la capacità di idrogenare i doppi legami carbonio-ossigeno. In particolare, a tempi di reazione più

lunghi (24 h), aumenta la percentuale di 3-fenilpropanolo (VII) formatosi per idrogenazione sia del doppio legame olefinico che del gruppo aldeidico (Prove 2 e 4).

3.3.3 Idrogenazione del furfurale (IX)



Schema 4: Reazione di idrogenazione del furfurale

Il furfurale (FF) (IX) è il terzo substrato utilizzato in questa sperimentazione. Ha una discreta solubilità in acqua e pertanto permette di effettuare reazioni di idrogenazione in fase acquosa omogenea. Chimicamente si presenta come un'aldeide aromatica costituita da un'unità furanica sostituita; sono quindi presenti sia insaturazioni C=C all'interno dell'anello sia un gruppo carbonilico e sono possibili diversi prodotti di idrogenazione. FF (IX) sta riscuotendo un interesse crescente in quanto è considerato una delle più promettenti *platform chemical* derivata direttamente da biomasse. L'idrogenazione di FF è considerata una delle reazioni più versatili per formare composti utilizzabili come additivi furanici ai biofuels.⁴⁷ Una grandissima quantità di catalizzatori sono stati testati, eterogenei ed omogenei, utilizzando metalli non nobili e metalli nobili e tra questi il Rutenio si è rivelato molto selettivo verso la produzione di Furfuril alcol (FA) (X), mentre diversi sistemi a base di Palladio sono stati in grado di arrivare al prodotto tetraidrofurfuril alcol (THFA) (XI).⁴⁸

Sono state condotte allora prove di idrogenazione del furfurale utilizzando i catalizzatori nanoparticellari da noi preparati, in particolare quelli a base di Rh e di Ru. Le prime prove sono state effettuate impiegando il sistema catalitico a base di Rh (rapporto molare Rh/CMC 1/4) ridotto con NaBH₄. Data la maggiore difficoltà riscontrata nella preparazione dei catalizzatori a base di CMC 700 a causa della sua maggiore viscosità e densità e della sua minore solubilità in acqua, abbiamo deciso di continuare la nostra ricerca usando esclusivamente la CMC 90. In tabella 17 sono riportati i

risultati ottenuti in prove preliminari di idrogenazione del furfurale catalizzata da Rodio/CMC 1/4 ridotto con NaBH₄.

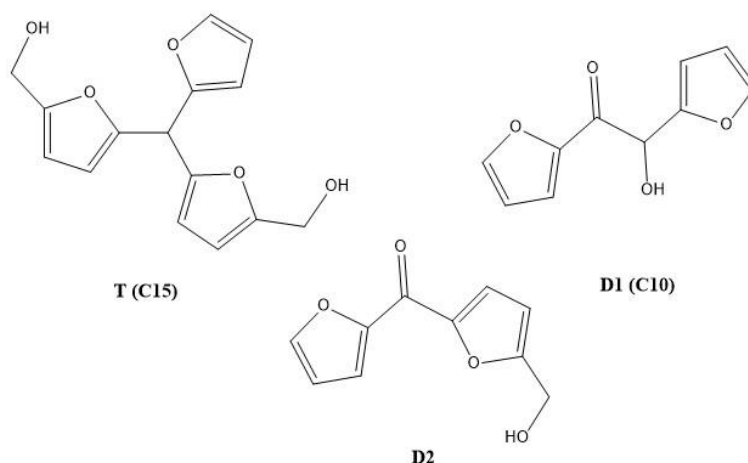
Tabella 17 Idrogenazione del Furfurale (**IX**) catalizzata da Rodio/CMC 1/4 ridotto con NaBH₄

Prova	Conv. (%) ^a	IX% (%) ^a	T (%) ^a	D1 (%) ^a	D2 (%) ^a
1	75	25	26	13	11
1 R	72	66	6	0	0
1 R2	79	79	0	0	0

Condizioni di reazione: S: substrato (**IX**) 0,033 mL (0,398 mmoli); solvente: 4mL di H₂O; rapporto Rh/substrato (rapporto molare) = 1/100; T = 80°C; p(H₂) = 20 atm; t = 24h. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %); R = prova effettuata utilizzando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente. T = trimero di FA; D1 e D2 = dimeri di FA.

I primi risultati non sono stati molto incoraggianti in quanto hanno evidenziato che per tempi lunghi (24 h), la conversione è di poco superiore al 70% e la selettività verso l'alcol furfurilico (**X**) veramente bassa data la formazione di sottoprodotti altobollenti. Infatti, un'analisi GC-MS della miscela di reazione della prova 1 ha portato all'identificazione di tre prodotti incogniti e, sulla base del picco molecolare e delle frammentazioni, è stato ipotizzato che si tratti di un trimero (**T**) e due dimeri di FA (**X**) (**D1** e **D2**). Nella prova di riciclo 1R però, oltre al desiderato alcol furfurilico (**X**), è stato individuato come sottoprodotto solo il prodotto di trimerizzazione.

A supporto di questa ipotesi è stato rintracciato in letteratura uno studio su reazioni di idrogenazione di furfurale, condotta attraverso trasferitori di idrogeno e catalizzatori a base di Ferro, in cui è stata riscontrata la formazione, oltre al Furfuril alcol (**X**), anche di diversi oligomeri tra cui due coincidenti con quelli ipotizzati in questo lavoro, in particolare il trimero (**T**) e (**D1**), corrispondenti nello studio al composto **C15** e **C10** rispettivamente⁴⁹



Schema 5: Altri possibili prodotti di reazione di furfurale (IX)

Il metallo utilizzato maggiormente per idrogenare il furfurale è, come abbiamo già detto in precedenza, il Rutenio, ritenuto più adatto per la sua selettività nota verso la riduzione del carbonile.⁴⁶ È stato pertanto impiegato il sistema catalitico a base di Ru ottenuto da RuCl₃ e CMC in rapporto molare 1/4, ridotto con NaBH₄, ed i risultati sono riportati in tabella 17. Prove preliminari condotte a 80°C e 20 atm di H₂ per 24 h, con un rapporto molare substrato/Ru 100/1, hanno dato conversioni non molto elevate ma totale selettività verso l'alcol furfurilico (**X**). Il sistema catalitico ha però mantenuto la sua attività anche in due prove consecutive di riciclo (Prove 1, 1 R, 1 R2). Il catalizzatore ha mostrato un'attività del tutto paragonabile anche lavorando con un rapporto molare substrato/Ru 1000/1 e pertanto, allo scopo di aumentare la conversione, pur mantenendo la totale selettività verso l'alcol furfurilico (**X**), sono state effettuate delle prove a temperature e pressioni diverse, sempre con un rapporto substrato/Ru 1000/1 ed i risultati migliori sono stati ottenuti lavorando a 100°C e 60 atm di H₂: in questo caso la conversione è stata del 95% ed è rimasta praticamente invariata anche in una prova di riciclo (prove 3 e 3 R, Tabella 18). Anche in queste condizioni di reazione la selettività verso l'alcol (**X**) è totale e non si sono mai osservati prodotti oligomerici di autocondensazione di FF (**IX**).

Tabella 18 Idrogenazione del Furfurale (**IX**) catalizzata di Rutenio/CMC 1/4 ridotto con NaBH₄

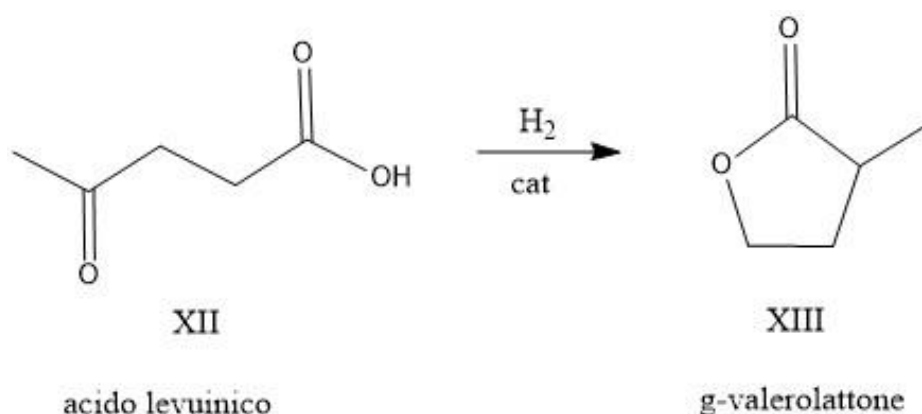
Prova	Ru/S (moli/moli)	T (°C)	P (atm)	Conv. (%) ^a	XII (%) ^a
1	1/100	80	20	55	55
1 R	1/100	80	20	65	65
1 R2	1/100	80	20	71	71
2	1/1000	80	20	59	59
3	1/1000	100	60	95	95
3 R	1/1000	100	60	92	92

Condizioni di reazione: S: substrato (**IX**) 0,033 mL (0,398 mmoli); solvente: 4mL di H₂O; t = 24 h. ^a

Risultati determinati per via gascromatografica (area %). R = prova effettuata utilizzando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente.

Si è scelto, infine, di non testare sistemi di Palladio per idrogenare FF (**IX**) a causa della sua minore stabilità riscontrata nelle reazioni condotte sui substrati modello.

3.3.4 Idrogenazione dell'acido levulinico (XII)



Schema 5: Reazione di idrogenazione dell'Acido levulinico

Ulteriori tests sono stati eseguiti in questo lavoro utilizzando l'acido Levulinico (LA) come substrato di idrogenazione. Noto anche come acido 4-ossopentanoico, acido β-acetilpropionico o acido γ-chetovalerico, è un acido grasso a catena corta avente oltre ad un gruppo carbossilico, un gruppo

chetonico; queste due funzionalità, insieme, conferiscono alla molecola una reattività molto interessante rendendola adatta per molte applicazioni.⁵⁰ LA può essere ottenuto anche da numerose biomasse usando catalizzatori omogenei,⁵¹ oppure da idrossimetilfurfurale (HMF) in sistemi eterogenei,⁵⁰ o da Furfurale (**IX**).⁵² Viene usato spesso come intermedio per la produzione di γ -valerolattone, interessante composto con possibilità di utilizzo come solvente, additivo di benzine e in altri campi.^{53,54} Sono presenti in letteratura, inoltre, diversi studi sulla reazione di idrogenazione di Acido Levulinico (LA) a γ -valerolattone (GVL) mediata da sistemi a base di nanoparticelle di Ru, in particolare supportati su γ -Al₂O₃ modificata con 3-amminopropiltriethossilano,⁵⁵ supportati su ZrO₂,⁵⁶ oppure su carbone attivo (AC) e TiO₂ con utilizzo mediato da microonde;⁵⁷ Questi si sono mostrati tutti catalizzatori promettenti di idrogenazione.

LA è stato ritenuto interessante come substrato per il nostro studio per la sua miscibilità in acqua e in dietilere, utilizzato come solvente di estrazione in questo studio. Come per il furfurale però si è scelto di testare solo i sistemi di Rodio (0) e di Rutenio (0) e non di Palladio (0) a causa della sua minore stabilità riscontrata nelle reazioni condotte sui substrati modello.

Prove preliminari di idrogenazione effettuate impiegando il sistema catalitico a base di rodio ottenuto da RhCl₃ e CMC in rapporto molare 1/4 e ridotto con NaBH₄ hanno dato conversioni molto basse e pertanto la nostra attenzione si è rivolta al sistema catalitico a base di rutenio ed i risultati sono descritti in Tabella 19.

Tabella 19 Idrogenazione dell'Acido Levulinico (**XVIII**) catalizzata da Rutenio/CMC 1/4 ridotto con NaBH₄

Prova	Ru/S	T(°C)	p(atm)	t(h)	Conv.%	XX%
1	1/100	60	20	24	>99	99
1 R	1/100	60	20	24	>99	99
2	1/100	60	10	24	>99	99
2 R	1/100	60	10	24	>99	99
3	1/100	100	20	1	>99	99
3 R	1/100	100	20	1	95	95
4	1/100	60	20	2	>99	99
4 R	1/100	60	20	2	88	88
5	1/100	40	20	4	>99	99
5 R	1/100	40	20	4	84	84
6	1/100	30	20	6	>99	99
6 R	1/100	30	20	6	>99	99
7	1/500	60	20	2	72	72
7 R	1/500	60	20	2	50	50
8	1/500	40	20	4	65	65
8 R	1/500	40	20	4	60	60

Condizioni di reazione: S: substrato (XII) 0,042mL (0,412 mmoli); solvente: 4mL di H₂O. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %). R = prova effettuata utilizzando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente.

Dai risultati si evince chiaramente l'elevata attività del catalizzatore anche in condizioni di reazione blande. Infatti, operando con un rapporto molare substrato/Ru 100/1 a 30°C e 20 atm di H₂, dopo 6 ore di reazione si ottiene una completa conversione a γ -valerolattone e sia la conversione che la

selettività vengono mantenute anche in una prova di riciclo (Prove 6 e 6 R). Quello che si nota è che in tutte le condizioni operative adottate il catalizzatore riciclato mostra una leggera perdita di attività per tempi relativamente brevi, inferiori alle 6h. Ad esempio, operando a 100°C ma per un'ora solamente, la conversione passa da essere quantitativa nella prima prova al 95% nella prova di riciclo (Prove 3 e 3 R). Passando da rapporti molar substrato/Ru 100/1 a 500/1 si nota una diminuzione di attività con conversioni massime intorno al 70%, attività che diminuisce ulteriormente, anche se non molto, nelle prove di riciclo (prove 7-8 R). Possiamo pertanto ipotizzare che in presenza di piccole quantità di catalizzatore un'eventuale perdita della specie catalitica durante la fase di recupero e/o un accidentale avvelenamento ha un effetto marcato sull'attività del catalizzatore riciclato.

4 CONCLUSIONI

Il primo obiettivo che ci si prefissava con il presente lavoro era quello di studiare dei sistemi a base di metalli nobili, in questo caso, di preparare sistemi catalitici a base di Rodio (0) partendo dai precursori $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ o $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, a base di Palladio (0) partendo dal precursore $\text{PdNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e a base di Rutenio (0) partendo dal precursore RuCl_3 in ambiente acquoso utilizzando il sale sodico della carbossimetilcellulosa (CMC) come stabilizzante. Per quanto riguarda i catalizzatori formati dai sali di Rodio(III) quello preparato con rapporto molare di 1/4 rispetto alla CMC è risultato un po' più stabile alla degradazione nel tempo anche se leggermente meno attivo del sistema 1/1. Il secondo sale di Rodio (I) utilizzato si è dimostrato stabile con il rapporto 1/4 anche se meno attivo del corrispettivo formato dal cloruro, per questo motivo non si è proseguito con l'utilizzo di questo precursore. Il sistema formato da Palladio invece è risultato meno stabile utilizzando il rapporto 1/4 del metallo rispetto alla CMC, formando in particolare un precipitato marroncino sul fondo del pallone, ed è stato necessario raddoppiare le moli di carbossimetilcellulosa ed il volume di solvente, giungendo al rapporto di 1/8, per ottenere una maggior stabilizzazione del sistema. Il Rutenio (0) invece si è dimostrato anch'esso abbastanza stabilizzato con il rapporto molare 1/4 senza la formazione di precipitato nero. Per la preparazione dei suddetti sistemi è stata utilizzata la CMC con peso molare di 90.000 e grado di sostituzione 0,7 della Sigma Aldrich ma si è scelto inoltre di confrontare le preparazioni utilizzando una CMC differente, in particolare una CMC del peso di 700.000 e grado di sostituzione di 0,875 sempre prodotto dalla Sigma Aldrich, nella preparazione si è utilizzato lo stesso procedimento addizionando il precursore successivamente alla CMC nella soluzione, la maggior viscosità ha impedito una rapida solubilizzazione dei Sali. Questo ha impedito la formazione di un sistema omogeneo ed è stato necessario raddoppiare il volume di solvente. Si ritiene però che questa maggiore viscosità possa avere un effetto positivo sulla stabilità dei metalli ma sarebbe necessaria una diversa procedura, ad esempio addizionando la CMC in due passaggi o di unire due soluzioni distinte, una con il metallo disciolto ed una con la CMC. I catalizzatori sono stati caratterizzati tramite analisi TEM e, come accennato in precedenza, dalle immagini effettuate si evince che le particelle sono dell'ordine dei nanometri, in particolare con un diametro inferiore a 20 nm, che queste inoltre non sono aggregate bensì finemente disperse e che sono inglobate nella matrice di CMC, La cosa interessante che dopo i trattamenti non vediamo fenomeni di aggregazione, i dati relativi all'attività catalitica perciò dovrebbe, in linea teorica, essere

paragonabile anche nelle ragioni di riciclo grazie al fatto che le nanoparticelle non si sono aggregate nel tempo.

Un ulteriore obiettivo era quello di studiare l'attività come catalizzatori in reazioni di idrogenazione in fase omogenea o in sistema bifasico THF/H₂O di alcuni substrati modello come il 2-cicloesen-1-one ed (E)-cinnamaldeide e di alcuni substrati derivati da biomasse di notevole interesse industriale come il Furfurale e l'Acido levulinico. I primi catalizzatori studiati sono stati quelli di Rodio(III) utilizzando due diversi di sali precursori di Rodio si è notata in tutti i casi un'elevatissima attività e altrettanto ottima selettività al doppio legame carbonio-carbonio per quanto riguarda l'idrogenazione del 2-cicloesen-1-one. Questo lo si è potuto riscontrare sia utilizzando il nostro stabilizzante in rapporto molare 1/1 sia utilizzando il rapporto 1/4, riuscendo ad arrivare a conversione completa e selettività quasi totale in condizioni molto blande sia nel primo che nel secondo caso, a 25 e 40 gradi rispettivamente a pressione atmosferica di idrogeno in rapporto 1/1000. È risultata utile la prova condotta su i due sistemi con diversa percentuale di CMC, dopo trenta giorni dalla preparazione del catalizzatore. Si è scelto poi di concentrarsi maggiormente su sistemi pre-ridotti con due diversi metodi di riduzione dei metalli. I sistemi si sono rivelati tutti stabili utilizzando come riducente il sodioboroidruro, notando visivamente il rapido passaggio ad una soluzione nera limpida con tutti i metalli utilizzati, l'aggiunta di sodioboroidruro si è rivelata critica in quanto la soluzione deve essere preparata di fresco per ovviare una rapida precipitazione e agglomerazione delle particelle metalliche. Utilizzando Idrogeno come riducente solo il sistema di Palladio si è rivelato stabile con soluzione mantenuta di colore nero limpido mentre sistemi di Rh (0) e Ru (0) non si sono rivelati stabili perdendo, in poche ore o al più in due giorni, il tipico colore nero con le particelle metalliche precipitate sul fondo. Questo dimostra un possibile effetto benefico dell'utilizzo di sodioboroidruro in questi sistemi per la possibile formazione di boruri metallici. I catalizzatori sono poi stati testati anche su un secondo substrato ovvero la (E)-cinnamaldeide. Tutte le soluzioni catalitiche si sono rivelate molto attive: nel caso del Rodio sempre molto selettivo verso il legame carbonio-carbonio mentre il Palladio si è rivelato in grado di idrogenare sia il doppio legame carbonio-carbonio sia quello carbonio-ossigeno, in modo proporzionale al tempo di reazione anche se con perdita di attività durante le reazioni di riciclo. Sono stati poi testati i sistemi di Rh, Pd e Ru, utilizzando le due diverse CMC studiate: la prima a PM 90.000 coinvolta in tutti i catalizzatori di questo studio e la seconda avente peso PM 700.000, in uguale rapporto mole su mole (700 M) e in uguale rapporto peso su peso (700 P), i cui i migliori risultati sono riportati nelle tabelle 12,13,14. Dopo aver condotto per tutti e tre i metalli la prima prova e il rispettivo riciclo, con gli stessi

parametri, osservando l'andamento per tempi brevi (4 h) e tempi più lunghi (24h), i risultati ottenuti si sono rivelati, in tutti i casi, abbastanza in linea a prescindere dalla CMC utilizzata, sebbene sia risultata più complessa la preparazione per la CMC a PM maggiore, questo, come già accennato, è dovuto presumibilmente alla maggior viscosità della soluzione. Si è scelto infine il catalizzatore di Rutenio per l'idrogenazione dei due substrati, importanti feedstock per l'industria chimica, come Furfurale e Acido Levulinico. Il Rutenio si è rivelato capace di convertire Furfurale a Furfurolo, con elevata efficienza dipendente dalla temperatura e pressione utilizzate, arrivando fino al 95% di selettività. Inoltre, lo stesso metallo si è dimostrato in grado di idrogenare LA a GVL, con elevatissima conversione e grandissima selettività. È stato tentato per entrambi i substrati l'utilizzo del Rodio ma con risultati non altrettanto soddisfacenti.

5 PARTE SPERIMENTALE

5.1 Lista dei solventi e reagenti utilizzati

- 2-Cicloesen-1-one (Sigma-Aldrich);
- Tetraidrofurano (Sigma-Aldrich);
- (E)-Cinnamaldehyde (Sigma-Aldrich);
- Acetone tecnico;
- Acqua distillata;
- Nitrato di Palladio (II) idrato (Sigma-Aldrich);
- Tricloruro di Rodio (III) triidrato (Sigma-Aldrich);
- [Cloro(1,5-cicloottadiene)Rodio(I)]₂(Sigma-Aldrich);
- Solfato di sodio (Sigma-Aldrich);
- Triottillamina (Sigma-Aldrich);
- Etere dietilico (Sigma-Aldrich);
- Cicloesanone (Sigma-Aldrich);
- Cicloesano (Sigma-Aldrich);
- Sodio-carbossimetil cellulosa (Sigma-Aldrich);
- Azoto (SIAD);
- Idrogeno (SIAD);
- 3-Fenilpropanale (Sigma-Aldrich);
- Sodio boroidruro (Sigma-Aldrich);
- n-Ottano (Sigma-Aldrich);
- Metanolo (Sigma-Aldrich);
- Toluene (Sigma-Aldrich);
- Acetato di etile (Sigma-Aldrich);

5.2 Metodi analitici utilizzati

- **Gasromatografia GC:**

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 HP-1 o DB-624 e di un detector a ionizzazione di fiamma (FID).

Condizioni di lavoro per i prodotti di idrogenazione di 2-cicloesen-1-one:

- Temperatura iniettore: 250°C
- Pressione iniettore: 606bar
- Flusso di Azoto, gas carrier: 77,2mL/min
- Temperatura e tempo iniziali: 50°C per 5 minuti
- Prima rampa di temperatura: 5°C/min fino a 70°C
- Seconda rampa di temperatura: 20°C/min fino a 250°C
- Tipo di colonna: HP-1

Condizioni di lavoro per i prodotti di idrogenazione di (E)-cinnamaldeide:

- Temperatura iniettore: 270°C
- Pressione iniettore: 606bar
- Flusso di Azoto, gas carrier: 77,2mL/min
- Temperatura e tempo iniziali: 100°C
- Prima rampa di temperatura: 10°C/min fino a 170°C
- Seconda rampa di temperatura: 20°C/min fino a 250°C
- Tipo di colonna: HP-1

Condizioni di lavoro per i prodotti di idrogenazione di Furfurale:

- Temperatura iniettore: 270°C
- Pressione iniettore: 606bar
- Flusso di Azoto, gas carrier: 77,2mL/min
- Temperatura e tempo iniziali: 100°C
- Prima rampa di temperatura: 20°C/min fino a 250°C
- Tipo di colonna: DB-624

Condizioni di lavoro per i prodotti di idrogenazione dell'acido Levulinico:

- Temperatura iniettore: 270°C
- Pressione iniettore: 606bar
- Flusso di Azoto, gas carrier: 77,2mL/min
- Temperatura e tempo iniziali: 100°C
- Prima rampa di temperatura: 10°C/min fino a 170°C
- Seconda rampa di temperatura: 20°C/min fino a 250°C
- Tipo di colonna: DB-624

- **Gasromatografia abbinata a spettrometria di massa GC-MS:**

Lo strumento utilizzato è un gascromatografo Agilent 7820° GC System, dotato di una colonna HP5-MS, accoppiato con uno spettrometro di massa Agilent Technologies 5977B MSD a quadrupolo.

Condizioni di lavoro dello strumento:

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

Le analisi tramite microscopia elettronica a trasmissione sono state utilizzate per eseguire analisi sui sistemi catalitici utilizzati, in particolare sono state analizzate le soluzioni catalitiche prima e dopo l'utilizzo in reazioni di idrogenazione. Lo strumento utilizzato è un microscopio elettronico a trasmissione Philips 208 Transmission Electron Microscope.

5.3 Preparazione dei catalizzatori

5.3.1 Precursore catalitico $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{CMC}$ 1/1 e $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{CMC}$ 1/4

In un pallone ad un collo da 25mL dotato di ancoretta magnetica vengono inseriti 5mL di acqua distillata e 20mg (0,0918mmol) del sale sodico di carbossimetilcellulosa e lasciati sotto agitazione fino alla formazione di una soluzione omogenea. Successivamente vengono inseriti 24mg (0,0912mmol) di cloruro di Rodio triidrato per la soluzione 1/1 mentre 6mg (0,0228mmol) dello stesso per la soluzione 1/4 in atmosfera inerte di azoto. La soluzione viene mantenuta sotto agitazione in atmosfera inerte per 24 ore e piccole aliquote vengono prelevate all'occorrenza per le reazioni catalitiche.

Dopo l'aggiunta del sale di Rodio si nota che la soluzione pur rimanendo limpida acquista un colore rosso acceso nel pallone della soluzione Rh/CMC 1/1, cambio di colore meno marcato ma comunque presente anche nella soluzione in rapporto Rh/CMC 1/4. Trascorse 24 ore si nota che le due soluzioni prendono un colore più chiaro, tendente all'arancione la prima e al giallo la seconda.

5.3.2 Precursore catalitico $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2/\text{CMC } 1/4$

In un pallone ad un collo da 25mL dotato di ancoretta magnetica vengono inseriti 5mL di acqua distillata, 20mg (0,0918mmol) del sale sodico di carbossimetilcellulosa e lasciati sotto agitazione fino alla formazione di una soluzione omogenea. Successivamente vengono inseriti 5,1mg (0,0207mmol) di rodio cicloottadiene cloro dimero in atmosfera inerte di azoto. La soluzione viene mantenuta sotto agitazione in atmosfera inerte per 24 ore e piccole aliquote vengono prelevate all'occorrenza per le reazioni catalitiche. Dopo l'aggiunta del sale di Rodio si nota che la soluzione rimane trasparente a lungo con il sale di Rodio sospeso in soluzione, sono necessarie più di 24 ore per notare la scomparsa totale del solido.

5.3.3 Precursore catalitico $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CMC } 1/8$

In un pallone ad un collo da 25mL dotato di ancoretta magnetica vengono inseriti 5mL di acqua distillata, 20mg (0,0918mmol) del sale sodico di carbossimetilcellulosa e lasciati sotto agitazione fino alla formazione di una soluzione omogenea. Successivamente vengono inseriti 6,1mg (0,0229mmol) di nitrato di palladio diidrato per la soluzione prevista di 1/4 (rapporto molare) rispetto alla carbossimetilcellulosa, in atmosfera inerte di azoto. La soluzione viene mantenuta sotto agitazione in atmosfera inerte per 24 ore. Trascorso questo tempo vengono aggiunti ulteriori 20 mg di carbossimetilcellulosa e ulteriori 5mL di H_2O per una soluzione finale con Palladio in rapporto molare 1/8 rispetto alla CMC. La soluzione viene mantenuta sotto agitazione per ulteriori 24 ore sotto atmosfera inerte di N_2 e piccole aliquote vengono prelevate all'occorrenza per le reazioni catalitiche.

La seconda aggiunta di carbossimetilcellulosa e di acqua è stata resa necessaria dal fatto che dopo 24 ore si sia notato la presenza di un solido melmoso marrone sul fondo del pallone, il tentativo è stato quello di aumentare il rapporto con la CMC per cercare di stabilizzare ulteriormente il sistema. Dopo l'aggiunta si nota la dissoluzione completa del precipitato. Dopo circa una settimana è visibile la ricomparsa di questo solido di fondo anche se quantitativamente minore, la messa sotto agitazione provoca una parziale ridissoluzione dello stesso.

5.3.4 Precursore catalitico $\text{RuCl}_3/\text{CMC } 1/4$

In un pallone ad un collo da 25mL dotato di ancoretta magnetica vengono inseriti 5mL di acqua distillata, 20mg (0,0918mmol) del sale sodico di carbossimetilcellulosa e lasciati sotto agitazione fino

alla formazione di una soluzione omogenea. Successivamente vengono inseriti 4,7mg (0,0227mmol) di cloruro di Rutenio in atmosfera inerte di azoto. La soluzione viene mantenuta sotto agitazione in atmosfera inerte per 24 ore e piccole aliquote vengono prelevate all'occorrenza per le reazioni catalitiche.

5.3.5 Preparazione di nanoparticelle di Rh, Pd e Ru stabilizzate con CMC utilizzando NaBH₄ come riducente

In un pallone ad un collo da 25mL dotato di ancoretta magnetica vengono inseriti 5mL di acqua distillata, 20mg (0,0918mmol) del sale sodico di carbossimetil cellulosa e lasciati sotto agitazione fino alla formazione di una soluzione omogenea. Per quanto riguarda le soluzioni di Rodio vengono successivamente inseriti 24mg (0,0912mmol) di cloruro di Rodio triidrato per la soluzione 1/1 e 6mg (0,0228mmol) di cloruro di Rodio triidrato per la soluzione 1/4, in atmosfera inerte di azoto. Per la soluzione di Palladio vengono inseriti 6,1mg (0,0229mmol) di nitrato di palladio diidrato rispetto alla carbossimetil cellulosa, per la soluzione di Rutenio 4,7mg (0,0227mmol) di Rutenio cloruro anidro anch'essi in atmosfera inerte. Ad ogni soluzione così preparata viene aggiunta una soluzione di 20mg (0,529mmol) di sodio boro idruro in 5mL di H₂O. Le soluzioni vengono mantenute sotto agitazione in atmosfera inerte per 24 ore e piccole aliquote vengono prelevate all'occorrenza per le reazioni catalitiche.

L'aggiunta della soluzione di NaBH₄ porta immediatamente ad un cambio di colore passando ad un colore nero intenso ma pur sempre limpido e trasparente. Trascorsi tre giorni si inizia a notare la formazione di un solido nero sulle pareti del recipiente nel caso del catalizzatore Rh/CMC 1/1 mentre nel caso della soluzione contenente Pd/CMC 1/8 si inizia a notare un precipitato nero dopo dieci giorni. Le soluzioni Ru/CMC 1/4 e Rh/CMC 1/4 rimangono invece limpide e omogenee per molto tempo dovuto presumibilmente ad una maggiore stabilità del sistema.

5.3.6 Preparazione di nanoparticelle di Rh, Pd e Ru stabilizzate con CMC utilizzando H₂ come riducente

Come precedentemente descritto vengono preparati i sistemi catalitici Rh/CMC 1/4, Pd/CMC 1/8 e Ru/CMC1/4 mantenendo le soluzioni in atmosfera inerte per 24 fino a completa dissoluzione dei sali

precursori mantenendolo sotto agitazione in 1atmosfera di N₂. Dopodichè le soluzioni vengono poste in reattori in atmosfera di H₂ secondo i seguenti parametri:

- Pd/CMC 1/8 1 atm di H₂ 2h a T. ambiente
- Rh/CMC 1/4 5 atm di H₂ 24h 50°C
- Ru/CMC 1/4 20 atm di H₂ 24h 80°C

Dopo la riduzione si nota il cambio di colore passando ad un colore nero intenso ma pur sempre limpido per tutti e tre le soluzioni. Per quanto riguarda il Rutenio, trascorse 24h, si inizia a notare la formazione di un solido nero sulle pareti e nel fondo del recipiente mentre nel caso della soluzione contenente il Rodio si inizia a notare lo stesso fenomeno dopo circa 5 giorni. La soluzione di Palladio, più stabile, inizia a decomporsi formando del solido nero dopo circa 15 giorni. Dopo le riduzioni le soluzioni vengono mantenute in atmosfera inerte e piccole aliquote vengono prelevate all'occorrenza per le reazioni catalitiche.

5.4 Prove catalitiche

5.4.1 Procedura generale per reazioni in autoclave

Le reazioni in pressione superiore a quella atmosferica vengono condotte in autoclave contenente un provettone dotato di ancoretta magnetica. L'autoclave in acciaio dal volume di 150 mL 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.

5.4.2 Procedura generale per reazioni a pressione atmosferica

Per quanto riguarda le reazioni condotte ad 1 atmosfera viene utilizzato un pallone in vetro a un collo con incamiciatura esterna e dotato di ancoretta magnetica. Nel pallone, sotto atmosfera di azoto, vengono inseriti il solvente, il substrato e la soluzione catalitica. Successivamente sul collo del pallone viene posto un rubinetto al quale viene collegata una vescica riempita di H₂. Il pallone contenente la miscela di reazione viene "lavato" tre volte in atmosfera di idrogeno per allontanare

eventuali tracce di aria e infine collegato ad un bagno termostato e posto sotto agitazione. Al termine della reazione la miscela viene raffreddata a temperatura ambiente e viene eseguita l'estrazione dei prodotti di reazione in modo analogo alle reazioni condotte in autoclave.

5.4.3 Idrogenazione di 2-cicloesen-1-one (I)

In un provettone da 50 mL dotato di ancoretta magnetica, vengono inseriti dapprima il solvente, 4mL di H₂O, il 2-cicloesen-1-one 0,1mL (1,03 mmol) e il catalizzatore nella quantità desiderata (vedi tabelle). Il catalizzatore viene inserito per ultimo sotto atmosfera inerte ed il provettone viene poi tappato con un tappo forato e inserito nell'autoclave. La miscela di reazione viene analizzata mediante GC e GC-MS.

GC-MS m/z cicloesanone: 98 [M]⁺; 83 [M-CH₃]⁺; 80 [M-H₂O]⁺; 55 [M-C₃H₇]⁺

GC-MS m/z cicloesanolo: 82 [M-H₂O]⁺; 71 [M-C₂H₅]⁺; 67 [M-CH₃O]⁺; 57 [M-C₃H₇]⁺

5.4.4 Idrogenazione di (E)-cinnamaldeide (V)

In un provettone da 50 mL dotato di ancoretta magnetica, vengono inseriti dapprima il solvente, 2mL di H₂O e 2mL di THF, (E)-cinnamaldeide 0,05mL (0,397 mmol) distillata di fresco e il catalizzatore nella quantità desiderata (vedi tabelle). Il catalizzatore viene inserito per ultimo sotto atmosfera inerte e il provettone viene poi tappato con un tappo forato e inserito nell'autoclave. La miscela di reazione viene analizzata mediante GC e GC-MS.

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

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

GC-MS m/z alcol cinnamico: 134 [M]⁺; 116 [M-H₂O]⁺; 91 [M-C₂H₃O]⁺; 78 [M-C₃H₄O]⁺;

5.4.5 Idrogenazione del Furfurale (IX)

In un provettone da 50 mL dotato di ancoretta magnetica, vengono inseriti dapprima il solvente, 4mL di H₂O, il Furfurale 0,033mL (0,398 mmol) distillato di fresco e il catalizzatore nella quantità desiderata (vedi tabelle). Il catalizzatore viene inserito per ultimo prelevandolo sotto atmosfera

inerte e il provettone viene poi tappato con un tappo forato e inserito nell'autoclave. La miscela di reazione viene analizzata mediante GC e GC-MS.

GC-MS m/z furfurale: 96 [M]⁺; 95 [M-H]⁺; 39 [M-C₂HO₂]⁺;

GC-MS m/z furfuril alcol: 98 [M]⁺; 47 [M-CH₂OH]⁺ ; 43 [C₂H₃O₂]⁺;

GC-MS m/z dimero 1 del furfurale: 193 [M]⁺; 175 [M-H₂O]⁺; 151 [M-H₄O₂]⁺;

GC-MS m/z dimero 2 del furfurale: 192 [M]⁺; 174 [M-H₂O]⁺; 161 [M-CH₂OH]⁺;

GC-MS m/z trimero del furfurale: 242 [M]⁺; 224 [M-H₂O]⁺; 161 [M-C₅H₅O]⁺; 98 [C₅H₆O₂]⁺;

5.4.6 Idrogenazione dell'Acido levulinico (XII)

In un provettone da 50 mL dotato di ancoretta magnetica, vengono inseriti dapprima il solvente, 4mL di H₂O, l'Acido Levulinico 0,042mL (0,412 mmoli) e il catalizzatore nella quantità desiderata (vedi tabelle). Il catalizzatore viene inserito per ultimo sotto atmosfera inerte e il provettone viene poi tappato con un tappo forato e inserito nell'autoclave. La miscela di reazione viene analizzata mediante GC e GC-MS.

GC-MS m/z acido levulinico: 116 [M]⁺; 87 [M-CHO]⁺; 73 [M-C₂H₃O]⁺;

GC-MS m/z γ -valerolattone: 100 [M]⁺; 85[M-CH₃]⁺; 56[M-C₂H₄O]⁺; 28[C₂H₄]⁺;

5.4.7 Work up per estrazione dei prodotti di reazione e riciclo del catalizzatore

La procedura generale per l'estrazione dei prodotti consiste nel trattamento della miscela di reazione acquosa con due aliquote da 5 mL di dietiletere sotto agitazione. La fase organica viene separata e anidrificata con Na₂SO₄. La fase acquosa catalitica, prima di essere riutilizzata, viene sottoposta ad un flusso di azoto per allontanare eventuali tracce di etere dietilico e poi addizionata della quantità desiderata di substrato fresco.

6 BIBLIOGRAFIA

1. Gillispie C.C., *Isis*, 48 (1957) 152-170.
2. Chooljian S. H., Kauffman G. B., *Wohler's synthesis of artificial urea. A modern version of a classical experiment. J. Chem. Educ.*, 1979.
3. Frankland E., *Frankland and Kolbe*. In: *A History of Chemistry*. Macmillan Education, UK, 1964.
4. Pasquon I., *Le applicazioni industriali della chimica nell'Ottocento Bologna Casalini*. In: *Scienza e Tecnica Nel Settecento e Nell'Ottocento: La Rivoluzione Industriale Vista Dagli Ingegneri*. CLUEB, 2012.
5. Cavani F., Centi G., Di Serio M., Rossetti I., Salvini A., Strukul G., *Fondamenti Di Chimica Industriale*. Prima edizione, Zanichelli editore S.p.A, 2022.
6. Bancroft W.D., *Wilhelm Ostwald, the great protagonist. Part II.*, *J. Chem. Educ.*, 10 (1933) 609.
7. Smil V., *Enriching the Earth: Fritz Haber, Carl Bosch, and the Transformation of World Food Production*. The MIT press; 2004.
8. Anastas P.T., Williamson T.C., *Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment*. Vol. 626. American Chemical Society, 1996.
9. Van Leeuwen P.W.N.M., *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*. Kluwer academic publisher, 2004.
10. Burda C., Chen X., Narayanan R., El-Sayed M.A., *Chem Rev.*, 105 (2005) 1025-1102.
11. Li Y., El-Sayed M.A., *J. Phys. Chem. B.*, 105 (2001) 8938-8943.
12. Mévellec V., Roucoux A., *Inorganica Chim. Acta*, 357 (2004) 3099-3103.
13. Schulz J., Roucoux A., Patin H., *Chem. Commun.*, (1999) 535-536.
14. Schulz J, Roucoux A, Patin H., *Chem. - Eur. J.*, 6 (2000) 618-624.
15. Marchetti M., Minello F., Paganelli S., Piccolo O., *Appl. Catal. Gen.*, 373 (2010) 76-80.

16. Paganelli S., Marchetti M., Bianchin M., Bertucci C., *J. Mol. Catal. Chem.*, 269 (2007) 234-239.
17. Sponchiado A., Tesi di Laurea. *Idrogenazioni e Reazioni Di Cross-Coupling in Sistemi Bifasici Catalizzate Da Un Complesso Di Palladio e Acido Diidrotiottico Solubile in Acqua*. Università Ca' Foscari, Venezia, 2015.
18. Zhang M., Bacik D.B., Roberts C.B., Zhao D., *Water Res.*, 47 (2013) 3706-3715.
19. Zhang Z., Zhang Y., Liu X., Shen B., Zhang T., Li Y., *Appl. Organomet. Chem.*, 32 (2018) 3912.
20. Dong Y., Wu X., Chen X., Wei Y., *Carbohydr. Polym.*, 160 (2017) 106-114.
21. Qu L., Yu H., Yu F., Yuan B., Xie C., Yu S., *Appl Surf Sci.*, 453 (2018) 271-279.
22. Buranello C., Tesi di Laurea. *Sintesi, caratterizzazione ed uso di complessi idrosolubili di metalli soft con acido diidrotiottico per reazioni di idrogenazione in ambiente acquoso*. Università Ca' Foscari, Venezia, 2019.
23. Nagpure A.S., Gogoi P., Lucas N., Chilukuri S.V., *Sustain. Energy Fuels.*, 4 (2020) 3654-3667.
24. Capello C., Fischer U., Hungerbühler K., *Green Chem.*, 9 (2007) 927.
25. Wagare D.S., Shirsath S.E., Shaikh M., Netankar P., *Environ Chem Lett.*, 19 (2021) 3263-3282.
26. Hartonen K., Riekkola M.L., *Water as the First Choice Green Solvent*. In: *The Application of Green Solvents in Separation Processes.*, Elsevier, 2017.
27. He F., Zhao D., Liu J., Roberts C.B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46 (2007) 29-34.
28. Keller J.D., *Sodium carboxymethylcellulose(CMC)*. In: *Food Hydrocolloids*. CRC Press; 1986.
29. Almlöf Ambjörnsson H., Schenzel K., Germgård U., *BioResources*, 8 (2013) 1918-1932.
30. Hong L.T., Borrmeister B., Dautzenberg H., Filipp B., *Zellstoff und Papier*, 27 (1978) 207-210.
31. Navalikhina M.D., Krylov O.V., *Russ. Chem. Rev.*, 67 (1998) 587-616.
32. Osborn J. A., Jardine F. H., Young J. F., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.*, (1966) 1711-1732.

33. Cattazzo L., Tesi di Laurea. *Preparazione e Applicazioni Di Nuovi Sistemi Catalitici Idrosolubili a Base Di Metalli Di Transizione*. Università Ca' Foscari, Venezia; **2020**.
34. Pollon D. *Sintesi Di Fragranze Mediante Reazioni Catalitiche*. Università Ca' Foscari Venezia; 2019.
35. Abay B., Rakap M., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 8 (**2020**) 16197-16204.
36. Van Wonterghem J., Mørup S., Koch C.J.W., Charles S.W., Wells S., *Nature*, 322 (**1986**) 622-623.
37. Glavee G.N., Klabunde K.J., Sorensen C.M., Hadjipanayis G.C., *Langmuir.*, 9 (**1993**) 162-169.
38. Grdadolnik J., *Acta Chim. Slov.*, 49 (**2002**) 631-642.
39. Durickovic I., *Using Raman spectroscopy for characterization of aqueous media and quantification of species in aqueous solution*. In: *Application of Molecular Spectroscopy to Current Research in the Chemical and Biological Sciences*, M.T.Stauffer (Editore), Intech, Rijeka, **2016**.
40. Saudan L.A., *Acc. Chem. Res.*, 40 (**2007**) 1309-1319.
41. Marchi A.J., Gordo D.A., Trasarti A.F., Apesteguía C.R., *Appl. Catal. Gen.*, 249 (**2003**) 53-67.
42. Durndell L.J., Wilson K., Lee A.F., *RSC Adv.*, 5 (**2015**) 80022-80026.
43. Jiménez S., López J.A., Ciriano M.A., Tejel C., Martínez A., Sánchez-Delgado R.A., *Organometallics.*, 28 (**2009**) 3193-3202.
44. Giroir-Fendler A., Richard D., Gallezot P., *Catal. Lett.*, 5 (**1990**) 175-181.
45. Wang X., Liang X., Geng P., Li Q., *ACS Catal.*, 10 (**2020**) 2395-2412.
46. Michel C., Gallezot P., *ACS Catal.*, 5 (**2015**) 4130-4132.
47. Li S., Li N., Li G., et al., *Green Chem.*, 17 (**2015**) 3644-3652.
48. Wang Y., Zhao D., Rodríguez-Padrón D., Len C., *Catalysts*, 9 (**2019**) 796.

49. Zhong Y., Zhou B., Wang L., *Mol. Catal.*, 493 (2020) 111056.
50. Rackemann D.W., Doherty W.O., *Biofuels Bioprod. Biorefining.*, 5 (2011) 198-214.
51. Muranaka Y., Suzuki T., Sawanishi H., Hasegawa I., Mae K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53 (2014) 11611-11621.
52. Velaga B., Peela N.R., *Green Chem.*, 24 (2022) 3326-3343.
53. Dutta S., Yu I.K.M., Tsang D.C.W, et al., *Chem Eng J.*, 372 (2019) 992-1006.
54. Abdelrahman O.A., Heyden A., Bond J.Q., *ACS Catal.*, (2014) 41171-1181.
55. Tan J., Cui J., Ding G., Deng T., Zhu Y., Li Y. W., *Catal. Sci. Technol.*,6 (2016) 1469-1475.
56. Coşkuner Filiz B., Gnanakumar E.S., Martínez-Arias A., et al., *Catal. Lett.*,147 (2017) 1744-1753.
57. Grillo G., Manzoli M., Bucciol F., et al., *Ind Eng Chem Res.*;60 (2021) 16756-16768.