



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale in
Chimica e tecnologie sostenibili
Curriculum Chimica Industriale

Tesi di Laurea

**Utilizzo di chitosano come legante per la
produzione di catalizzatori idrosolubili**

Relatori

Prof. Stefano Paganelli
Prof.ssa Valentina Beghetto

Correlatore

Dott.ssa Manuela Facchin

Laureanda

Eleonora Brugnera
866820

Anno Accademico

2022/2023

INDICE

ABSTRACT	3
1. INTRODUZIONE	4
1.1 La chimica industriale al servizio della società	4
1.2 La catalisi: uno dei dodici principi della <i>Green Chemistry</i>	5
1.3 La catalisi eterogenea ed omogenea a confronto	8
1.4 La catalisi bifasica acquosa	10
1.5 L'acqua: un solvente <i>green</i>	10
1.6 Le reazioni di idrogenazione	12
1.7 Il chitosano: un polimero derivato da biomassa	14
1.8 Nanoparticelle e stato dell'arte	15
2. SCOPO DELLA TESI	17
3. RISULTATI E DISCUSSIONE	19
3.1 Caratterizzazioni del chitosano cloridrato	19
3.2.1. <i>Preparazione di catalizzatori a base di Rh/CS, Ru/CS e Pd/CS</i>	22
3.2.2. <i>Preparazione di catalizzatori eterogenei a base di rodio, rutenio e palladio stabilizzati da chitosano ottenuti per riduzione con NaBH₄</i>	23
3.3 Caratterizzazione dei catalizzatori eterogenei	24
3.4 Prove catalitiche	31
3.4.1 <i>Idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (I)</i>	31
3.4.2 <i>Idrogenazione della cinnamaldeide (V)</i>	39
3.4.3 <i>Idrogenazione dell'acido levulinico (IX)</i>	48
4. CONCLUSIONI	56
5. PARTE SPERIMENTALE	59
5.1 Reagenti e solventi impiegati	59
5.2 Metodi analitici impiegati	60
5.2.1 <i>Gasromatografia (GC)</i>	60
5.2.2 <i>FT-IR</i>	61
5.2.3 <i>Termogravimetria (TGA) e calorimetria a scansione differenziale (DSC)</i>	61
5.2.4 <i>NMR</i>	61
5.2.5 <i>ICP MASSA</i>	61
5.2.6 <i>Analisi XRD</i>	61
5.3 Purificazione della cinnamaldeide (V)	61
5.4 Preparazione dei catalizzatori	62

5.4.1 Precursore catalitico ottenuto da $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ e Chitosano (CS) rapporto molare 1/4	62
5.4.2 Precursore catalitico ottenuto da $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ e Chitosano (CS) rapporto molare 1/8	62
5.4.3 Precursore catalitico ottenuto da $RuCl_3$ e Chitosano (CS) in rapporto molare 1/4..	62
5.4.4 Precursore catalitico ottenuto da $RuCl_3$ e Chitosano (CS) in rapporto molare 1/8..	63
5.4.5 Precursore catalitico ottenuto da $RuCl_3$ e Chitosano (CS) in rapporto molare 1/1663	
5.4.6 Precursore catalitico ottenuto da $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ e Chitosano (CS) in rapporto molare 1/8	64
5.5 Preparazione dei catalizzatori eterogenei	64
5.5.1 Preparazione di nanoparticelle di $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ stabilizzate con chitosano (CS) utilizzando $NaBH_4$ come riducente (rapporto molare Rh/CS 1/8)	64
5.5.2 Preparazione di nanoparticelle di $RuCl_3$ stabilizzate con chitosano (CS) utilizzando $NaBH_4$ come riducente (rapporto molare Ru/CS 1/8)	65
5.5.3 Preparazione di nanoparticelle di Pd stabilizzate con chitosano (CS) utilizzando $NaBH_4$ come riducente (rapporto molare Pd/CS 1/8).....	65
5.6 Prove catalitiche	66
5.6.1 Procedura generale per le reazioni in autoclave	66
5.6.2 Idrogenazione di 2-Cicloesen-1-one (I) in catalisi omogenea.....	66
5.6.3 Idrogenazione della (E)-cinnamaldeide (V) in catalisi omogenea.....	67
5.6.4 Idrogenazione dell'acido levulinico (IX) in catalisi omogenea.....	67
5.6.5 Idrogenazione di 2-Cicloesen-1-one (I) in catalisi eterogenea con solvente acquoso	68
5.6.6 Idrogenazione della (E)-cinnamaldeide (V) in catalisi eterogenea.....	68
5.6.7 Idrogenazione dell'acido levulinico (IX) in catalisi eterogenea con solvente acquoso	69
5.6.8 Idrogenazione di 2-Cicloesen-1-one (I) in catalisi eterogenea con solvente organico	69
5.6.9 Idrogenazione dell'acido levulinico (IX) in catalisi eterogenea con solvente organico	70
5.7 Preparazione del campione per la valutazione del <i>leaching</i> mediante analisi ICP-MS	70

ABSTRACT

Nel presente lavoro di tesi sono stati preparati complessi metallici a base di Rh, Ru e Pd stabilizzati da un legante idrosolubile derivato da biomassa: il chitosano. Oltre alle specie catalitiche idrosolubili, sono stati preparati anche catalizzatori eterogenei ottenuti per riduzione con NaBH_4 delle corrispondenti soluzioni acquose. È stata studiata l'attività dei catalizzatori sintetizzati, sia omogenei che eterogenei, in reazioni di idrogenazione di substrati contenenti legami insaturi C=C e/o C=O, in particolare ne sono stati impiegati tre: il 2-cicloesen-1-one, la cinnamaldeide e l'acido levulinico. I sistemi catalitici in esame, hanno permesso di condurre le reazioni di idrogenazione in condizioni non drastiche (25-100°C e 1-20 atmosfere di H_2), di ottenere elevate conversioni e selettività, confermando l'attività e la robustezza del catalizzatore visti gli ottimi risultati ottenuti anche in prove di riciclo.

1. INTRODUZIONE

1.1 La chimica industriale al servizio della società

La chimica industriale sviluppa reazioni condotte normalmente in laboratorio, su larga scala, cercando di incrementarne la conversione e la selettività, ma considerando anche i tempi di reazione ed i costi totali del processo.

Nel XVIII secolo, durante la Rivoluzione Industriale in Inghilterra, la chimica conobbe una rapida espansione grazie all'applicazione in campo tessile. Vennero introdotti i coloranti artificiali [1] in sostituzione a quelli naturali, inoltre venne messo a punto un processo per la produzione dell'acido solforico sfruttando la combustione dello zolfo mediante camere a piombo, essenziale nella preparazione di prodotti clorurati utili nello sbiancamento dei tessuti in tempi molto più brevi. L'acido solforico è anche uno dei reagenti nel processo Leblanc per la produzione del carbonato di sodio, il quale, insieme alla soda caustica, trova impiego nella lavorazione del vetro, della carta, nella produzione di saponi e vernici [2].

A partire dalla seconda metà del XIX secolo, nacque la branca della chimica organica industriale come la si intende oggi, la quale comportò un netto miglioramento nella vita della popolazione se si pensa, ad esempio, alla produzione su larga scala di ammoniaca sintetica grazie agli studi condotti da Haber-Bosh-Mittasch. Il processo contribuì ad una rapida crescita demografica dal momento che l'ammoniaca viene utilizzata nella produzione di fertilizzanti, come il nitrato di sodio, i quali permisero di aumentare la produzione agricola e conseguentemente contribuirono a ridurre la scarsità di cibo. Tuttavia ci furono anche delle applicazioni negative, infatti l'ammoniaca venne convertita ad acido nitrico con l'obiettivo di produrre esplosivi durante la Prima Guerra mondiale [3].

Con lo scoppio della Seconda Guerra mondiale la ricerca scientifica venne indirizzata verso la produzione di nuovi farmaci per curare i feriti, in particolare vennero scoperti la penicillina e l'anti malaria [4], ma anche nuovi metalli più leggeri che consentirono di creare oggetti più facili da trasportare; iniziarono, inoltre, i primi studi sulla produzione di plastiche [5].

Cominciò così l'impiego del petrolio come combustibile che soppiantò il carbone: si stima che nel 1950, il 44% della chimica organica industriale mondiale faceva uso di petrolio, percentuale che sale al 90% negli anni Settanta [6].

Negli anni a venire, il settore chimico conobbe una rapidissima espansione con l'obiettivo di migliorare la vita dell'uomo e far fronte alle richieste di altri settori industriali, tant'è che si può effettuare una prima divisione tra i prodotti della chimica primaria, ovvero *commodities* e *bulk chemicals*, caratterizzati da elevati volumi di produzione e prezzi di vendita relativamente bassi, ad esempio i carburanti o l'acido solforico, e quelli della chimica secondaria, cioè *fine chemicals* e *specialty*, i quali vengono prodotti in piccoli volumi, ma con alto valore aggiunto. Nello specifico, i *fine chemicals* sono intermedi, impiegati per reazioni successive oppure come principi attivi da utilizzare nella sintesi di farmaci, fragranze o aromi. Le *specialty* sono invece prodotti finiti, formulati per uno scopo preciso e che spesso contengono *fine chemicals*.

Negli ultimi anni la ricerca si è focalizzata sulla riduzione dell'impatto ambientale dell'industria chimica, cercando di ridurre gli scarti ed il consumo di energia, impiegando sostanze meno tossiche ed implementando la sicurezza (anche come conseguenza dei grandi incidenti chimici, tra cui Seveso nel 1976 e Bhopal nel 1984), ma soprattutto si è alla ricerca di materie prime derivanti da biomassa o da scarti di lavorazione di altri settori [7].

In questo lavoro di tesi verrà utilizzata biomassa per la produzione di leganti per realizzare dei catalizzatori.

1.2 La catalisi: uno dei dodici principi della *Green Chemistry*

Il catalizzatore è una sostanza presente nell'ambiente di reazione che ha lo scopo di accelerarne la velocità, senza spostarne l'equilibrio ed entrare a far parte della composizione dei prodotti finali. È presente in piccolissime quantità e rimane inalterato alla fine del processo [8]. Si tratta di un concetto molto importante perché dopo aver interagito con il substrato ed aver dato inizio al ciclo catalitico, esso libera il prodotto e può essere utilizzato per ulteriori reazioni. Ciò comporta un grande risparmio economico se si pensa che la maggior parte dei catalizzatori in commercio, sono costituiti da metalli di transizione aventi costi elevati.

L'effetto di un catalizzatore è quindi quello di abbassare l'energia di attivazione (E_a) di una reazione, rendendola termodinamicamente favorita: si tratta di un fenomeno esclusivamente cinetico. Durante il processo catalitico, si instaurano dei legami chimici tra il catalizzatore ed i reagenti, che portano alla formazione di intermedi a bassa energia (**Fig.1**).

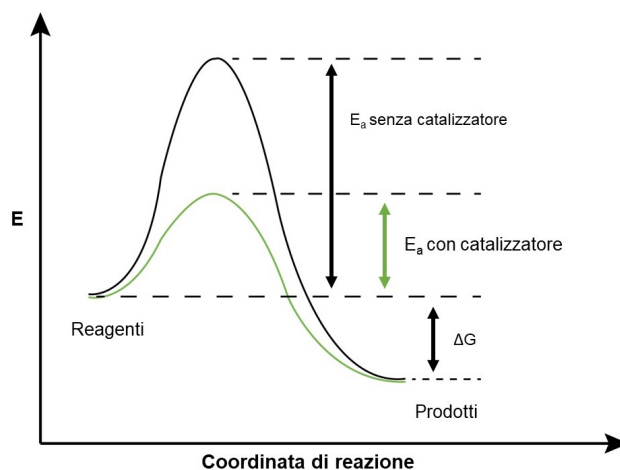


Figura 1. Effetti del catalizzatore sulla cinetica della reazione.

I catalizzatori, non agiscono solamente sulla velocità di reazione, ma anche sulla selettività. Pertanto, le proprietà che devono essere valutate sono:

- Attività
- Selettività
- Stabilità chimica e meccanica
- Forma
- Tempo di vita

Per attività si intende la velocità con cui il catalizzatore converte il substrato in prodotto.

La selettività è la misura della velocità relativa di formazione di ciascun prodotto da due o più reazioni competitive.

La stabilità, invece, determina il tempo di vita, l'attività e la selettività del catalizzatore, in quanto si tratta della resistenza alla degradazione chimica, termica e meccanica.

A livello industriale, per stabilire l'efficacia di un catalizzatore, si utilizzano altri due parametri, il TON (*Turnover Number*), definito come il numero di moli di substrato che una mole di catalizzatore riesce a convertire prima di disattivarsi (**Formula 1**), ed il TOF (*Turnover Frequency*), ovvero il TON per unità di tempo (**Formula 2**). Affinché un catalizzatore sia considerato efficiente, questi due parametri devono essere il più elevati possibile [9].

$$TON = \frac{\text{moli di substrato convertite}}{\text{moli di catalizzatore}} \quad (1); \quad TOF = \frac{TON}{\text{tempo}} \quad (2).$$

L'impiego di catalizzatori rientra tra i dodici principi della *Green Chemistry* (**Fig. 2**), un concetto sviluppato agli inizi degli anni novanta dai chimici Paul Anastas e John Warner, nell'ottica di apportare dei miglioramenti significativi nel campo della sostenibilità e della tutela della salute [10]. Si tratta di una guida per la progettazione di nuovi prodotti e processi chimici, che riguarda l'intero ciclo di vita del processo stesso, dalle materie prime, all'efficienza e sicurezza della trasformazione, alla tossicità e biodegradabilità dei prodotti e reagenti utilizzati.

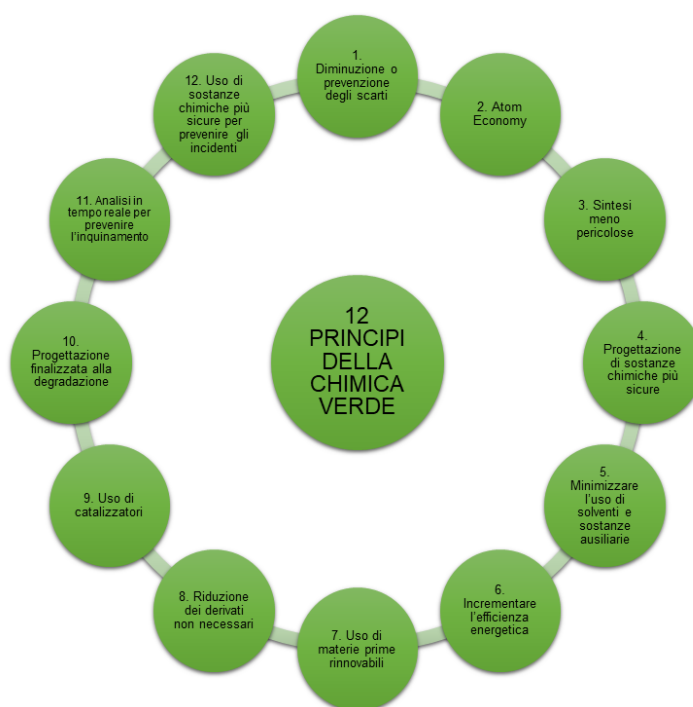


Figura 2. I dodici principi della *Green Chemistry*.

Lo scopo dei postulati è quello di rendere possibile la sintesi ideale, ovvero un processo chimico che permetta il raggiungimento della sostenibilità andando incontro alle esigenze delle generazioni attuali e di quelle future [11]. La minimizzazione degli scarti, dei solventi organici tradizionali a favore di altri ecocompatibili, la riduzione nell'impiego di reagenti e quindi l'uso di catalizzatori, sono vantaggiosi innanzitutto da un punto di vista economico poiché richiedono minori costi a livello industriale, ma anche dal punto di vista del pensiero sociale. Infatti, una forte spinta allo sviluppo della Chimica Verde è stata data proprio dalla necessità di evitare quei disastri ambientali che hanno spinto la popolazione a giudicare le industrie chimiche con una certa criticità.

Tra i dodici principi vi è, appunto, l'impiego di catalizzatori, in quanto essi comportano un miglioramento nell'efficienza della reazione dato che richiedono una minor energia di attivazione, evitano l'uso stechiometrico dei reagenti e comportano ad una miglior selettività del prodotto desiderato. Tutto ciò si traduce in una riduzione nell'impiego di energia, materie prime e minori scarti [12].

1.3 La catalisi eterogenea ed omogenea a confronto

I catalizzatori sono suddivisi in due macrocategorie, gli eterogenei e gli omogenei. I primi si trovano in uno stato fisico differente rispetto ai reagenti, mentre i secondi si trovano nella medesima fase. Tuttavia, può essere considerata anche una terza categoria, i catalizzatori bioenzimatici (**Fig. 3**).

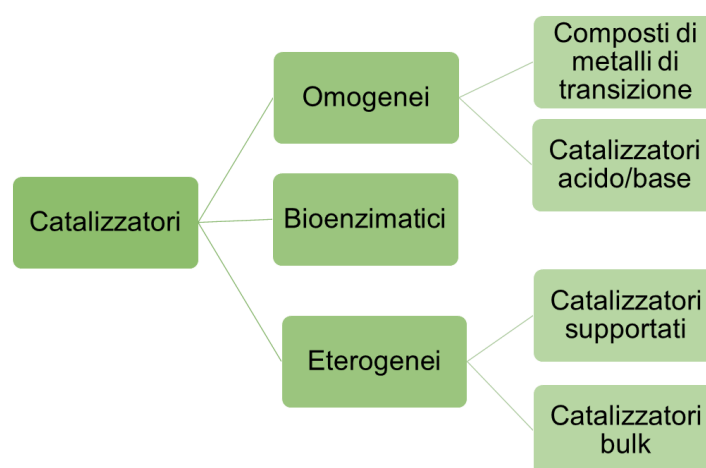


Figura 3. Classificazione dei catalizzatori.

Gli eterogenei sono costituiti da un supporto, generalmente un ossido come l'allumina, oppure carbone, su cui è dispersa la fase attiva, solitamente un metallo di transizione, in quantità inferiore al 10% in peso. Esistono anche i catalizzatori bulk in cui tutta la massa è da considerarsi fase attiva, ad esempio il Nickel Raney. In genere sono in fase solida, mentre i reagenti si trovano in fase gassosa o liquida. La reazione avviene quando tutti i reagenti vengono adsorbiti sulla superficie del catalizzatore e questo fenomeno può essere di due tipi: il fisisorbimento, ovvero deboli interazioni, per lo più forze di Van der Waals, tra la superficie catalitica ed i reagenti, oppure il chemisorbimento, quando si instaurano veri e propri legami chimici tra la molecola reagente ed il catalizzatore [13].

I catalizzatori omogenei sono complessi di metalli di transizione solubili nello stesso solvente in cui si trovano sciolti anche i reagenti, si lavora dunque in fase liquida. Rientrano nella categoria anche gli acido/base, oggi sostituiti dai catalizzatori eterogenei per motivi di sicurezza e costi.

La catalisi eterogenea è preferita a livello industriale per la facilità con cui il catalizzatore può essere rimosso, e dunque riciclato, dall'ambiente di reazione, per la maggior stabilità termica e la facilità di rigenerazione. Tuttavia, la catalisi omogenea possiede dei vantaggi che non possono essere sottovalutati rispetto alla controparte eterogenea: l'elevata attività e selettività, fattori dovuti alla solubilità del catalizzatore, infatti esso interagisce in maniera più efficace con il substrato, essendo attivo in tutti i suoi siti. Inoltre gli omogenei sono più facilmente riproducibili degli eterogenei [14], [15].

I migliori vantaggi della catalisi omogenea consistono nel fatto che le reazioni possono avvenire in condizioni blande e che i parametri di reazione possono essere modificati numerose volte senza che il catalizzatore possa subire ripercussioni.

Tra gli svantaggi, sicuramente vi è la scarsa stabilità, problema che, grazie allo sviluppo dei processi industriali, è stato superato. In secondo luogo vi è la difficoltà di separazione dall'ambiente di reazione per un eventuale riciclo. Per far fronte al problema, si è rivolta l'attenzione sempre più verso la catalisi omogenea bifasica.

1.4 La catalisi bifasica acquosa

La catalisi bifasica è un sistema costituito da due fasi, una in cui sono solubili il catalizzatore ed i reagenti, ed una in cui è solubile il prodotto: in questo modo si ha il vantaggio della catalisi eterogenea per la facilità di separazione del catalizzatore dall'ambiente di reazione, ma si hanno anche le elevate selettività ed attività tipiche della catalisi omogenea [16].

Si utilizzano dunque più solventi immiscibili tra loro in modo tale che il catalizzatore omogeneo sia confinato in un solvente specifico, ad esempio l'acqua (catalisi bifasica acquosa) e che il substrato, allo stesso modo sia solubile, o parzialmente solubile, nello stesso solvente. Questo è il caso ideale, tuttavia può essere necessaria l'introduzione di un altro solvente organico per consentire una migliore solubilizzazione del substrato. Di fondamentale importanza è il fatto che i prodotti di reazione non devono essere solubili nello stesso solvente, ma in uno organico, quindi diverso da quello utilizzato per il catalizzatore. È molto importante favorire il contatto tra la fase cataliticamente attiva ed i reagenti, e ciò può essere assicurato mediante una vigorosa agitazione. Al termine della reazione, la fase catalitica si separa facilmente da quella organica e può essere riciclata [17].

In questo lavoro di tesi è stata impiegata l'acqua come solvente per la fase catalitica.

1.5 L'acqua: un solvente *green*

Nella chimica industriale si utilizzano grandi quantità di solventi, si pensi che annualmente, solo in Europa, se ne impiegano 4×10^6 tonnellate [18]. Il principale problema che ne deriva, è quello dello smaltimento e purificazione dagli inquinanti a fine processo, il che contribuisce all'aumento dei costi totali. Tuttavia, come riportato precedentemente, uno dei 12 principi della *Green Chemistry*, ribadisce l'importanza dell'impiego di solventi più sicuri o la minimizzazione del loro utilizzo.

I solventi sono fondamentali in una reazione chimica dal momento che permettono di controllarne la cinetica e la termodinamica, ma vengono utilizzati anche per altri scopi, come la purificazione dei prodotti attraverso cristallizzazioni, estrazioni, separazioni o cromatografie [19]. Per ridurre l'impatto ambientale dovuto allo smaltimento ed i costi relativi alla purificazione dagli inquinanti, si sono cercate vie

più sostenibili: tra questi il solvente più promettente è l'acqua, anche se ve ne sono altri, tra quali i liquidi supercritici, i liquidi ionici o gli idrocarburi perfluorurati. Infatti, un solvente ideale, deve essere sicuro per la salute e l'ambiente, quindi, possibilmente, degradabile, atossico, non volatile; deve rispettare alcune proprietà chimiche, come ad esempio la buona capacità solvente e rientrare nell'ingegneria di processo necessaria allo scopo, quindi vanno valutate, ad esempio, la viscosità o la possibilità di riciclo [20].

L'acqua è sicuramente un solvente *green* promettente dal momento che è abbondante in natura, atossica, economica, ininfiammabile, possiede un'elevata capacità di potere specifico e dunque permette di controllare le reazioni esotermiche, inoltre è una valida sostituita dei solventi organici volatili [21].

Le proprietà chimico fisiche che la rendono un buon solvente di reazione, sono il fatto che possiede un'elevato *range* di temperatura in cui rimane liquida, forma legami ad idrogeno, ha un'alta capacità di calore, un'ampia costante dielettrica ed un'ottima capacità di solubilizzare l'ossigeno.

Tuttavia, tra gli svantaggi vi è la scarsa capacità solvente nei confronti delle molecole organiche, in quanto la maggior parte di esse sono insolubili, o parzialmente solubili, in acqua, e la solubilità è considerata un prerequisito per la reattività. Inoltre, gli elevati costi di purificazione dai composti organici per lo smaltimento e l'elevata richiesta di energia per la sua distillazione, rimangono dei punti critici per l'uso di tale solvente. Nonostante questi svantaggi, le ottime proprietà chimico fisiche dell'acqua e la compatibilità ambientale permettono di considerarla un solvente *green* ampiamente utilizzato nelle reazioni della chimica industriale.

Nel presente lavoro di tesi verranno condotte reazioni di idrogenazione in ambiente acquoso e bifasico acquoso.

1.6 Le reazioni di idrogenazione

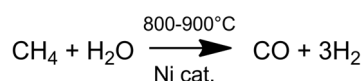
Le reazioni di idrogenazione ricoprono un ruolo di grande importanza sia a livello accademico che industriale, in particolare sono largamente impiegate nella preparazione di prodotti farmaceutici, fragranze ed altri derivati della chimica fine [22]. Si tratta di reazioni chimiche in cui un doppio o triplo legame carbonio-carbonio o carbonio-eteroatomo viene ridotto grazie all'addizione di idrogeno. Le fonti di idrogeno sono principalmente tre.

La prima è costituita dai metallo idruri, ad esempio il sodio boridruro, che sono storicamente i riducenti più utilizzati. Tuttavia, oggi, si cerca di sostituirne l'uso con altre fonti del gas in questione, a causa degli alti costi e degli svantaggi ambientali che conseguono al loro utilizzo: infatti vengono impiegati in quantità stechiometrica e dunque si hanno una serie di sottoprodotti di reazione che devono essere smaltiti [23].

La seconda via è costituita dai trasferitori di idrogeno, ovvero molecole, generalmente alcoli, che permettono di trasferire un atomo di idrogeno ad un doppio o triplo legame del substrato, l'accettore, riducendolo. Il donatore, a sua volta, si trasforma nella corrispondente forma ossidata. Si tratta di reazioni che avvengono grazie ad un catalizzatore, che può essere sia omogeneo che eterogeneo [24]. Gli svantaggi sono che la specie ossidata generatasi, potrebbe essere tossica, dare reazioni secondarie ed in più, il meccanismo di reazione non è ancora ben chiaro.

La terza possibilità è l'utilizzo di idrogeno molecolare. Si tratta dell'agente riducente più diffuso a livello industriale visti i vantaggi in termini di economicità ed *atom efficiency* [25]. Le reazioni di idrogenazione catalitica sono ben consolidate, tant'è che il primo esempio risale al 1874 con la riduzione delle olefine, poiché permettono l'ottenimento di alte rese di reazione, prodotti con elevata purezza e perché richiedono un minimo *workup* a fine processo [26].

L'idrogeno molecolare si ottiene principalmente dalla reazione di *Steam Reforming* di metano:



Schema 1. Reazione di *Steam Reforming* di metano.

Si tratta di una reazione endotermica che avviene a temperature comprese tra 800-900°C, in presenza di catalizzatori a base di nichel e con un eccesso di vapore per evitare reazioni indesiderate di *cracking*. I prodotti sono una miscela, il *syngas*, costituita da una mole di monossido di carbonio ogni tre moli di idrogeno.

In genere, le reazioni di idrogenazione condotte su larga scala industriale, richiedono l'uso di catalizzatori eterogenei, quindi metalli supportati, quali Ni, Pt, Pd, Rh, che sono i preferiti vista la loro elevata attività nella riduzione della maggior parte dei gruppi funzionali organici. Tuttavia, sono impiegati anche Co, Os e Ir. Oltre ai sistemi mono metallici, i metalli sopracitati possono essere combinati tra loro per formare sistemi bimetallici con diversa selettività, a seconda del gruppo funzionale che deve essere idrogenato [27], [28].

Si riportano in **Tabella 1** alcuni esempi di processi chimici di idrogenazione con i corrispondenti catalizzatori eterogenei utilizzati [27], [28].

Tabella 1. Esempi di processi chimici di idrogenazione con i corrispondenti catalizzatori impiegati.

Colonna	Catalizzatori
Idrogenazione di alcheni	Ni, Cu, Pt, Pd, Ru, Rh supportati
Idrogenazione di alchini	Ni, Pd, Ni-Pd, Co-Pd, Cu-Pd supportati
Idrogenazione di idrocarburi aromatici	Ni, Pd, Rh, Pt, Co-Mo supportati, Ni-raney
Idrogenazione di composti carbonilici	Ni, Co, Ni-Co, Pt, Pd, Rh supportati
Idrogenazione di nitrili	Ni, Pt, Pd supportati
Idrogenazione di CO e CO ₂	Ni, Cu, Co, Fe Pt supportati
Idroraffinazione di carburanti	Ni, Ni-Mo, Co-Mo su allumina
<i>Hydrotreating</i> (idrosolfurazione)	Ni-Mo, Ni-W, Co-Mo, Co-W, Ru su allumina e carbone

I processi di idrogenazione in catalisi omogenea, invece, sono principalmente utilizzati per la produzione di *fine chemicals*. Il primo catalizzatore omogeneo sviluppato con elevate prestazioni, è stato il catalizzatore di Wilkinson, [RhCl(PPh₃)₃], impiegato per l'idrogenazione delle olefine [29].

In questo lavoro di tesi sono stati testati i catalizzatori mediante reazioni di idrogenazione impiegando idrogeno molecolare.

1.7 Il chitosano: un polimero derivato da biomassa

Diversi studi si sono posti l'obiettivo di cercare agenti stabilizzanti e disperdenti derivanti da biomassa, con lo scopo di impedire la precipitazione, e quindi la diminuzione dell'attività e l'incrementare della possibilità di riciclo, dei catalizzatori metallici operanti in fase omogenea. Sono stati impiegati polisaccaridi, polipeptidi, lipidi, enzimi e molti altri, tra cui la carbossimetilcellulosa [30], [31]. Sono risorse che rientrano nell'ottica della *Green Chemistry* in quanto facilmente rigenerabili e rinnovabili, che permettono di minimizzare e valorizzare gli scarti e sono atossiche [32].

Una valida alternativa è il chitosano (CS), **Figura 4**.

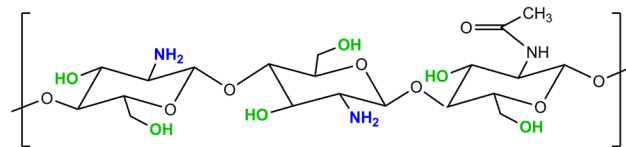


Figura 4. Struttura chimica del chitosano.

Si tratta di un polisaccaride lineare ottenuto dalla deacetilazione, parziale o completa in ambiente alcalino, della chitina. Quest'ultima si ricava dall'esoscheletro degli artropodi e dalla parete cellulare dei funghi [33], [34]: è una materia di scarto di origine naturale, abbondante ed economica, rinnovabile, biocompatibile e biodegradabile.

È un eteropolimero costituito da due unità ripetitive, la D-glucosammina e l'N-acetil-D-glucosammina legate tramite legami β (1->4).

Il grado di deacetilazione ed il peso molecolare sono i due parametri fondamentali da cui dipendono le proprietà chimico-fisiche del chitosano, quali la viscosità, l'elasticità o la resistenza alla trazione. Il peso molecolare del polimero disponibile in commercio, varia tra i 3800 – 20000 Da ed il grado di deacetilazione è compreso tra il 60% ed il 100%. Le caratteristiche principali sono la buona stabilità termica e chimica ed il fatto che può legare a sé diversi ioni metallici grazie alla presenza dei gruppi ossidrilici ed amminici primari [35], [36].

Tuttavia, il chitosano è insolubile in acqua e nei solventi organici. È solubile, invece, in soluzioni acquose debolmente acide, a pH intorno a 6.5 [37].

Per rendere il chitosano solubile a pH neutro, è possibile funzionalizzarlo, ad esempio mediante acilazione [38]. In questo lavoro di tesi, invece, verrà impiegato il chitosano cloridrato fornito dall'azienda *G.T.C. Bio Corporation*, solubile in acqua grazie alla funzionalizzazione con i gruppi cloridrati (**Figura 5**).

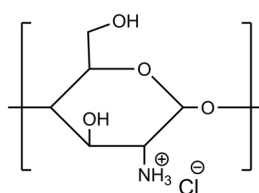


Figura 5. Immagine dell'unità ripetitiva del chitosano cloridrato.

Attualmente il chitosano cloridrato viene utilizzato nell'industria farmaceutica come *drug delivery* oppure come agente antivirale, antibatterico e anticancro [39]. Viene impiegato anche in agricoltura come additivo per mangimi, fertilizzante o come agente antibatterico nel trattamento contro i patogeni di alcune piante [40].

1.8 Nanoparticelle e stato dell'arte

Le nanoparticelle di metalli nobili godono di un crescente interesse in diversi ambiti, tra cui quello chimico, fisico e biomedico, grazie alle caratteristiche chimico-fisiche dovute alla forma e alla dimensione [41]. In catalisi, ad esempio, vengono impiegate nanoparticelle di metalli di transizione come catalizzatori in soluzioni colloidali, dunque vengono disperse in una soluzione acquosa, organica o in una miscela di solventi; tuttavia, per impedirne l'aggregazione e consentirne il riciclo, devono essere stabilizzate.

Il chitosano, vista l'elevata affinità con gli ioni metallici, in particolare con palladio e rutenio, trova applicazione come supporto in catalisi eterogenea in reazioni di *coupling* di Heck, Sonogashira e Suzuki e nella produzione di ammidi a partire da nitrili [42]–[45]. Per quanto riguarda il suo impiego come stabilizzante di nanoparticelle, pochi sono gli studi riportati in letteratura. Tra questi, M. Adlim *et Al.* [46], riportano l'ottenimento di nanoparticelle metalliche a base di platino e

palladio supportate su chitosano, riducendo la soluzione acquosa del metallo e del polimero con metanolo o sodioboridruro. I catalizzatori così ottenuti sono stati impiegati in reazioni di idrogenazione per ridurre il cicloottene a cicloottano, ottenendo elevate selettività.

Un ulteriore studio condotto da J. Liu *et Al.* [47], riporta la sintesi di nanoparticelle a base di rutenio supportato su chitosano, mediante riduzione con sodioboridruro, allo scopo di realizzare un catalizzatore per potenziare l'idrolisi di borano ammoniacale. Dai risultati ottenuti emergono alti TOF.

In questo lavoro di tesi verranno studiati sistemi nanoparticellari di rodio, rutenio e palladio stabilizzati dal chitosano.

2. SCOPO DELLA TESI

Il gruppo di ricerca presso il quale è stato svolto questo lavoro di tesi, si occupa dello studio di nuovi sistemi catalitici eterogenei ed omogenei da applicare nella sintesi di *fine chemicals*, focalizzandosi in particolare sulla sintesi di fragranze e *building blocks* di interesse industriale. In questo lavoro, come in altri condotti precedentemente dallo stesso gruppo di ricerca [30], lo scopo consiste nell'indagare sistemi catalitici idrosolubili utilizzando diversi metalli di transizione, ed in particolare:

- Sistemi catalitici a base di rodio preparati a partire dal precursore $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a base di rutenio a partire dal precursore RuCl_3 e a base di palladio ottenuto dal precursore $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in ambiente acquoso utilizzando il chitosano cloridrato (CS) come stabilizzante del metallo.
- Si cercherà di individuare il miglior rapporto tra il metallo ed il chitosano ed il miglior protocollo di preparazione della specie catalitica. Per tale scopo, si utilizzerà il precursore catalitico metallo/CS senza preventiva riduzione con idruri (catalisi omogenea), oppure effettuando la preventiva riduzione di tale precursore con NaBH_4 (catalisi eterogenea), per confrontare le caratteristiche e le attività delle specie così ottenute.
- I sistemi catalitici eterogenei, ottenuti per riduzione con NaBH_4 dei corrispondenti catalizzatori omogenei, verranno caratterizzati mediante analisi IR, DSC, TGA, EDX, SEM ed XRD, per capire il modo in cui il metallo viene stabilizzato dal chitosano e per valutare le dimensioni di eventuali nanoparticelle che si formano.
- I catalizzatori verranno impiegati in reazioni di idrogenazione in fase acquosa o in bifase acqua/tetraidrofurano (THF) di alcuni substrati modello, come il 2-cicloesen-1-one e la (*E*)-cinnamaldeide, studiando l'influenza di diversi parametri quali pressione, temperatura, tempo di reazione e rapporto substrato / catalizzatore sulla reazione di idrogenazione.

- Verrà studiata la reazione di idrogenazione dell'acido levulinico con i catalizzatori preparati, in quanto si tratta di un substrato di forte interesse industriale poiché considerato un *platform chemical* derivato direttamente da biomassa.
- Sempre nelle reazioni di idrogenazione del 2-cicloesen-1-one, della (*E*)-cinnamaldeide e dell'acido levulinico, verrà valutata anche l'attività catalitica dei catalizzatori eterogenei sintetizzati per riduzione dei corrispondenti catalizzatori omogenei idrosolubili.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Caratterizzazioni del chitosano cloridrato

Prima di effettuare la preparazione dei sistemi catalitici a base di metalli di transizione e di chitosano cloridrato idrosolubile, sono state effettuate le caratterizzazioni IR, DSC, TGA e NMR del chitosano di partenza.

In **figura 6** si riporta lo spettro FT-IR del chitosano cloridrato.

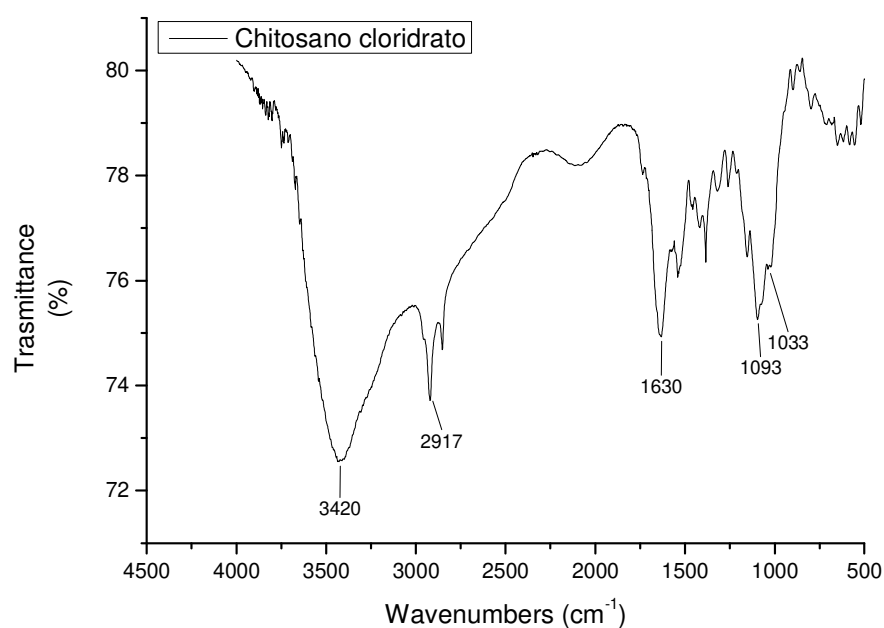


Figura 6. Spettro FT-IR del chitosano cloridrato.

La banda intensa a 3420 cm⁻¹ è dovuta allo stretching dei gruppi -OH, mentre quella a 2917 cm⁻¹ è attribuita allo stretching dei gruppi -CH presenti nel polimero. A 1630 cm⁻¹ è individuabile l'assorbimento tipico dell'ammide primaria (stretching C=O). Le bande tra 1093-1083 cm⁻¹ sono dovute, invece, allo stretching dello scheletro polisaccaridico. Tra 910-960 cm⁻¹ sono presenti i segnali relativi ai gruppi -NH₂ di ammine primarie.

Di seguito (**Fig.7**) si riporta il termogramma ottenuto dall'analisi DSC e TGA allo scopo di individuare la stabilità e la degradazione termica del polimero.

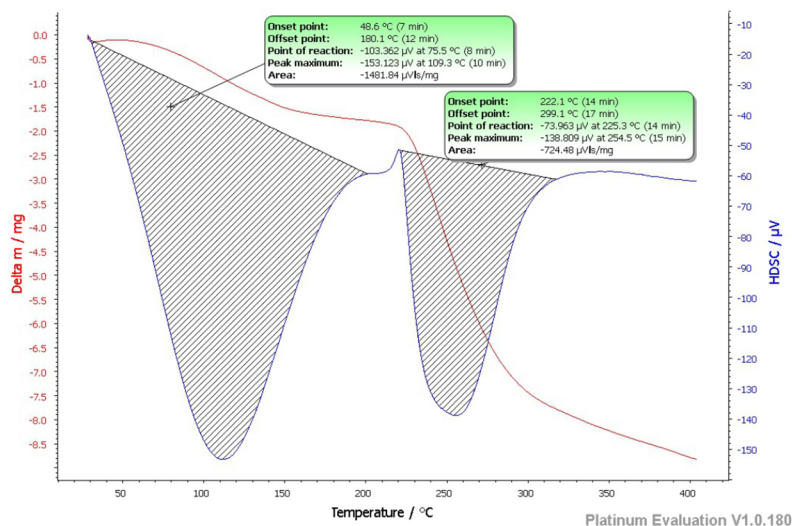


Figura 7. Analisi DSC e TGA per il chitosano cloridrato.

Il termogramma ottenuto dall'analisi TGA suggerisce un primo step degradativo tra 50°C e 180°C, dovuto alla perdita di acqua dal polimero, accompagnato da un intenso picco endotermico a 114°C ricavabile dalla DSC. Segue un secondo step degradativo intorno a 261°C, dovuto alla rottura dei legami glicosidici degli anelli polisaccaridici, confermato dal picco endotermico a 260°C della DSC [48]. L'analisi TGA permette di individuare la completa degradazione termica del chitosano cloridrato a 300°C.

In **Figura 8** si riporta lo spettro ^1H NMR effettuato a 300 MHz con lo scopo di determinare il grado di deacetilazione del chitosano cloridrato. Come solvente si è impiegata acqua deuterata ed è stata effettuata un'analisi a caldo (343 K).

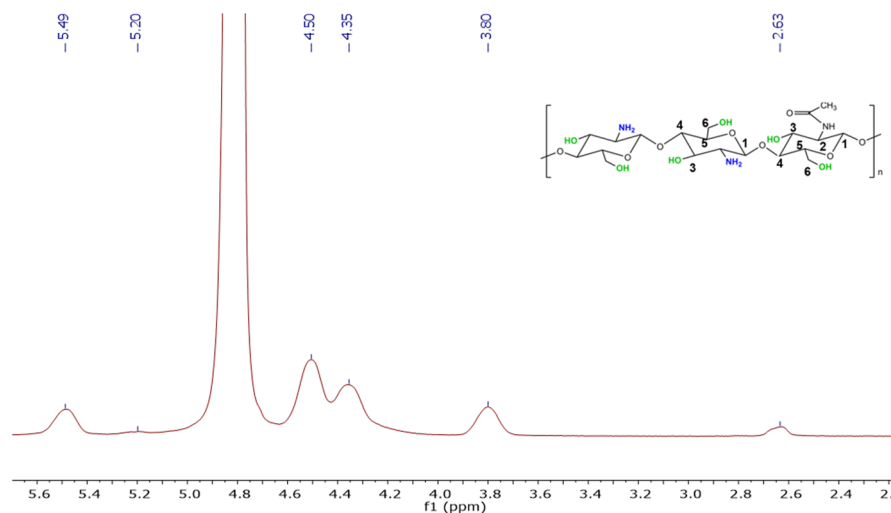


Figura 8. Spettro ^1H NMR del chitosano cloridrato.

Dall'analisi NMR, sono stati individuati i protoni del polisaccaride, in particolare a 5.49 ppm il protone in posizione 1 della parte deacetilata (H_{1D}), a 5.20 ppm invece il medesimo protone relativo però alla frazione acetilata. I segnali a 4.50 e 4.35 si riferiscono agli idrogeni in posizione 3,6; a 3.80 ppm il segnale è dovuto al protone in posizione 2; infine a 2.63 ppm sono visibili gli idrogeni del gruppo acetilico.

Per il calcolo del grado di deacetilazione (DDA %), è stata impiegata la **Formola 3**, ottenuta dalla letteratura [49]:

$$DDA \% = \frac{H_{1D}}{H_{1D} + H_{Ac}/3} \cdot 100 \quad (3)$$

Il chitosano ha un grado di deacetilazione del 90%.

Sulla base del grado di deacetilazione, è stato calcolato il peso molecolare della singola unità monomerica al fine di determinare il rapporto molare unità ripetitiva del CS/metallo da impiegare nella preparazione dei catalizzatori. Dunque, tenendo conto che il 90% del polimero è deacetilato ed ha un peso molecolare di 197.60 u., mentre il 10% è acetilato ed ha un peso molecolare di 203.15 u., il peso molecolare della singola unità monomerica è 198.16 u.

3.2 Preparazione dei catalizzatori

3.2.1. Preparazione di catalizzatori a base di Rh/CS, Ru/CS e Pd/CS

Per la preparazione del catalizzatore a base di rodio, è stato impiegato il precursore $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, un solido marrone con note rosso scuro, solubile in acqua. Sciolto insieme al chitosano, la soluzione si colora di rosa acceso, ma il giorno seguente diventa gialla. Si sono preparati due catalizzatori variando il rapporto molare Rh/unità ripetitiva del CS, precisamente 1/4 e 1/8, notando che in entrambi i casi la soluzione assume lo stesso colore. Le soluzioni sono state conservate in atmosfera inerte e all'occorrenza sono state prelevate le aliquote catalitiche necessarie per le reazioni.

Il catalizzatore preparato nel rapporto 1/4, si è rivelato poco stabile in quanto si notano dei precipitati, probabilmente il metallo non stabilizzato dal polimero, nel pallone di reazione il giorno seguente alla preparazione, ancor prima del suo utilizzo.

Per quanto riguarda il catalizzatore Rh/unità ripetitiva del CS 1/8, invece, risulta stabile nel tempo, per molti giorni dopo la sua preparazione.

Successivamente lo studio è stato esteso ad altri metalli di transizione, il Rutenio ed il Palladio.

Per quanto riguarda il catalizzatore a base di rutenio, il precursore catalitico è RuCl_3 anidro, anch'esso di un colore marroncino ma con tendenza al viola. Una volta sciolto nella soluzione acquosa contenente il chitosano, nel rapporto 1/4, assume una colorazione tendente al viola pur rimanendo limpida e trasparente. Tuttavia, trascorse le 24 ore sotto atmosfera inerte, si nota la formazione di un solido nero, probabilmente il rutenio non stabilizzato dal polimero. Per cercare di evitare la formazione di precipitato, inizialmente si è raddoppiato il volume di acqua, non ottenendo però i risultati sperati.

Alla luce dei risultati ottenuti con il rodio, si è scelto di preparare una soluzione catalitica in rapporto molare Ru/unità ripetitiva del CS 1/8, che comunque risulta instabile vista la presenza di sospensioni nere all'interno del pallone di reazione. Si è testato anche il rapporto molare Ru/unità ripetitiva del CS 1/16, ma con scarsi risultati visto che anche in questo caso si sono formate sospensioni nere.

Possiamo pertanto affermare che, in queste condizioni operative, il chitosano non è in grado di formare con il rutenio una specie catalitica idrosolubile stabile.

Infine, si è preparato il catalizzatore a base di palladio a partire dal sale $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con un rapporto molare Pd/unità ripetitiva del CS 1/8. Il composto si presenta sottoforma di una polvere marrone, che una volta addizionata al chitosano in ambiente acquoso, forma una soluzione gialla intensa. Anche in questo caso, però, il catalizzatore non risulta stabile poiché trascorse le 24 ore dalla preparazione, si nota la formazione di sospensioni gialle in soluzione.

3.2.2. Preparazione di catalizzatori eterogenei a base di rodio, rutenio e palladio stabilizzati da chitosano ottenuti per riduzione con NaBH_4

Come già riportato nel paragrafo 1.8, è noto che il chitosano trovi applicazione come supporto in catalisi eterogenea [42]–[45], ma pochi sono gli esempi riportati in letteratura del suo impiego come stabilizzante di nanoparticelle [46], [47]. Dal momento che sia in letteratura [50]–[52], che in un precedente lavoro di tesi [30], mediante analisi TEM, è stato osservato che specie catalitiche metalliche modificate con il sale sodico della carbossimetil cellulosa (CMC) sono costituite da nanoparticelle dei metalli stabilizzati dalla matrice polimerica (in quel caso però CMC), si è ipotizzato che anche nel nostro caso si possano formare delle specie analoghe. Basandoci allora sul precedente lavoro di tesi e considerata la bassa stabilità delle soluzioni catalitiche omogenee precedentemente preparate, si è scelto di focalizzare la ricerca sulla preparazione di sistemi eterogenei di rodio, rutenio e palladio trattando le soluzioni acquose contenenti il chitosano ed il sale metallico con un agente riducente: il sodio boroidruro (NaBH_4). In tal caso, si dovrebbero formare nanoparticelle del metallo in esame ed il chitosano dovrebbe funzionare da disperdente e stabilizzante ed evitare che le nanoparticelle metalliche si agglomerino, con conseguente diminuzione dei siti attivi e quindi dell'attività catalitica [47]. Si è deciso di preparare questi sistemi eterogenei e di confrontarne la stabilità e le prestazioni catalitiche con quelle dei composti metallici idrosolubili non preventivamente ridotti di cui si è parlato nel paragrafo precedente.

Tutte le soluzioni metallo/CS sono state preparate come nel paragrafo antecedente, con la differenza che poi è stata addizionata una soluzione di agente riducente preparata di fresco, a temperatura ambiente e sotto atmosfera inerte.

Dopo l'aggiunta, le soluzioni sono diventate nere, indice che gli ioni metallici sono stati ridotti allo stato zero valente. Vedremo poi che l'aggiunta del riducente alla soluzione di chitosano e sale del metallo, si è rivelata ottimale ed ha contribuito alla formazione di nanoparticelle più finemente disperse, con maggiore attività catalitica e stabilità. Le soluzioni così ottenute sono state centrifugate ed il solido posto in essiccatore allo scopo di ottenere una polvere scura anidra. Quando il catalizzatore è stato preparato aggiungendo il chitosano alla miscela del sale metallico preridotto con NaBH_4 , è stata ottenuta una specie meno stabile e meno cataliticamente attiva; pertanto, la procedura di preparazione adottata è sempre stata quella di aggiungere la soluzione riducente alla miscela sale metallico/chitosano.

Il processo di stabilizzazione e dispersione delle nanoparticelle metalliche, potrebbe essere spiegato considerando la formazione di legami di coordinazione tra gli ioni metallici ed i gruppi amminici e/o idrossilici del chitosano, prima della riduzione del metallo; una volta che il metallo viene ridotto con il sodio boridruro, le nanoparticelle metalliche formate, vengono inglobate nel chitosano che le stabilizza [46], [53].

3.3 Caratterizzazione dei catalizzatori eterogenei

Le caratterizzazioni dei sistemi catalitici, la dispersione e la determinazione della dimensione delle particelle di un catalizzatore sono di fondamentale importanza per la valutazione della loro attività, soprattutto nell'ottica di eventuali futuri impieghi su larga scala industriale.

Su ciascun catalizzatore eterogeneo sintetizzato sono state effettuate le analisi IR, DSC e TGA, allo scopo di verificare se l'introduzione del metallo modificasse le caratteristiche del chitosano cloridrato precedentemente caratterizzato (si veda il capitolo 3.1). Come riportato in **Figura 9**, dall'analisi FT-IR non emerge alcuna differenza sostanziale per quanto riguarda le bande di assorbimento, se non che le bande dei catalizzatori risultano meno definite rispetto a quelle del chitosano cloridrato puro.

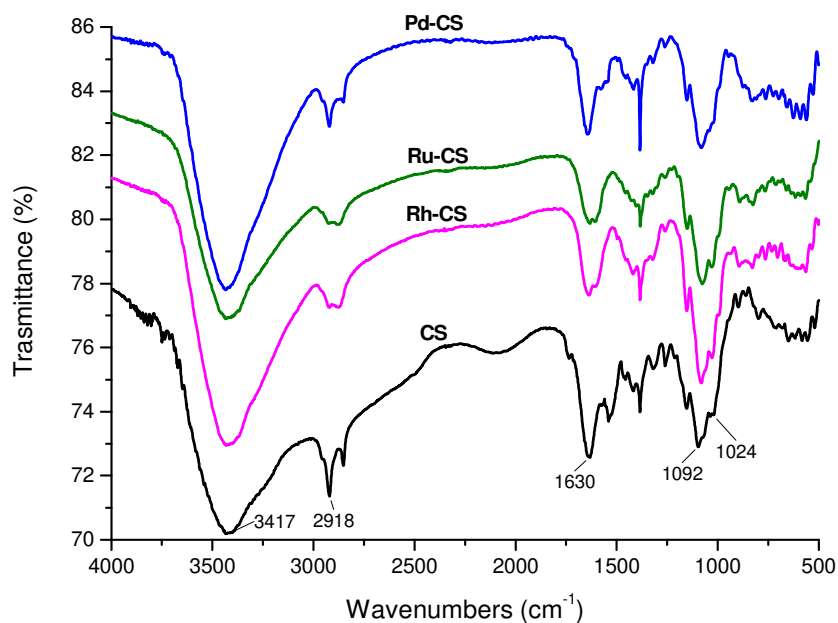


Figura 9. Spettro FT-IR del chitosano (CS) confrontato con i catalizzatori eterogenei rodio-chitosano (Rh-CS), rutenio-chitosano (Ru-CS) e palladio-chitosano (Pd-CS).

Dall'analisi DSC E TGA non emergono differenze tra il chitosano cloridrato (**Fig. 7**) e i catalizzatori ottenuti a partire dal polimero stesso riportati in **Figura 10, 11 e 12**, se non per il catalizzatore ottenuto con il rutenio che presenta il secondo picco endotermico a 350°C circa, temperatura superiore rispetto agli altri catalizzatori che ricadono intorno ai 270°C. Allo scopo di rendere le analisi confrontabili, è stata pesata sempre la medesima quantità di campione, ovvero 15 mg.

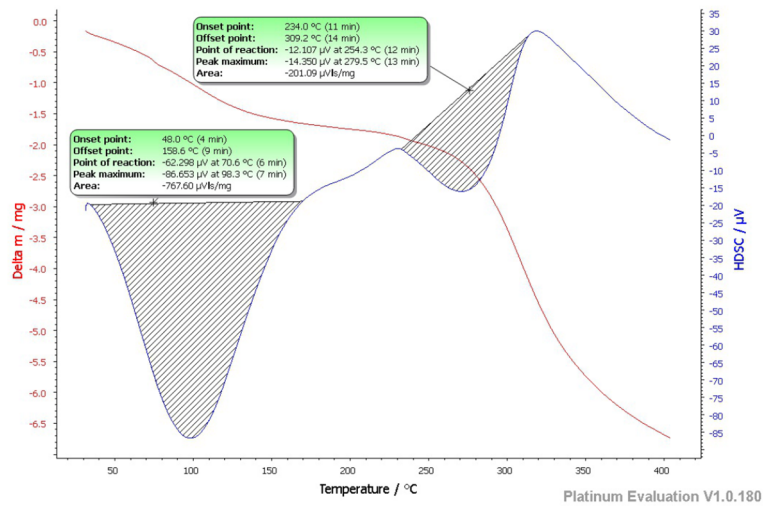


Figura 10. Curva DSC e TGA ottenute per il catalizzatore eterogeneo Rh-CS.

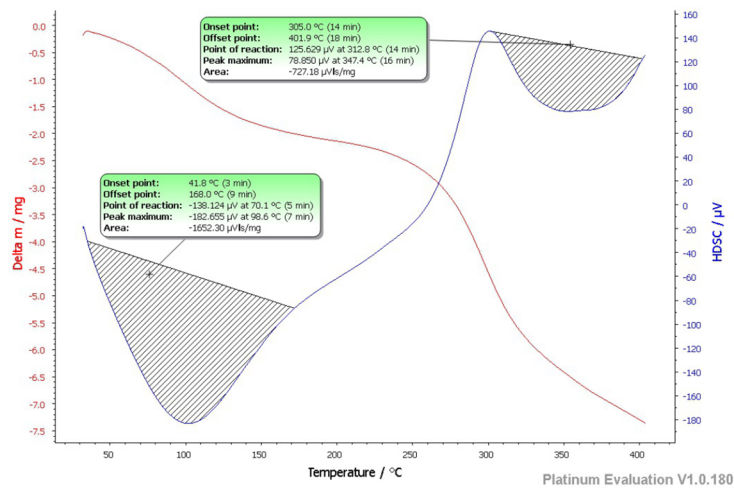


Figura 11. Curva DSC e TGA ottenute per il catalizzatore eterogeneo Ru-CS.

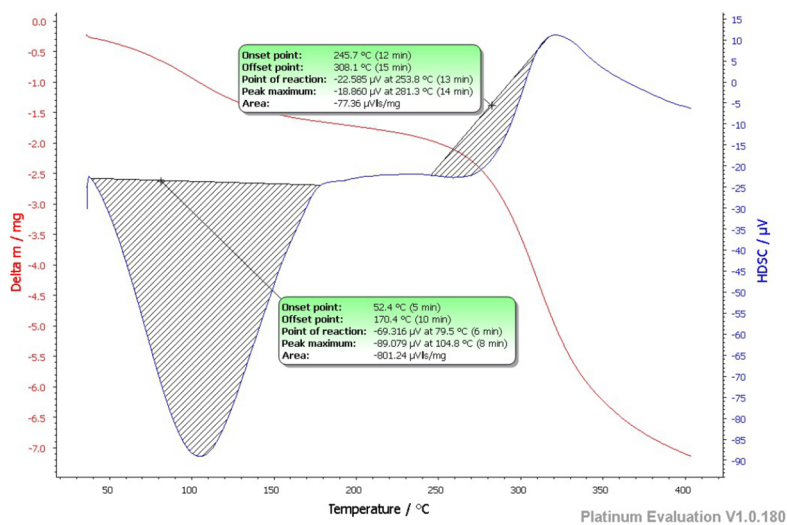


Figura 12. Curva DSC e TGA ottenute per il catalizzatore eterogeneo Pd-CS.

In questo lavoro di tesi, inoltre, sono state effettuate delle caratterizzazioni sia tramite il microscopio elettronico a scansione (SEM) con detector ad elettroni secondari (SE) allo scopo di ricostruire l'immagine dei campioni in esame, sia impiegando il detector a raggi-X (EDX) per ottenere informazioni sulla composizione dei catalizzatori con l'obiettivo di indagare la dispersione delle particelle metalliche nella matrice polimerica, la loro morfologia e dimensione.

Le mappature effettuate sui campioni utilizzando il rivelatore EDX, evidenziano come rodio, rutenio e palladio (rispettivamente **Figure 13,14,15**), siano dispersi omogeneamente all'interno della matrice organica del chitosano e non si osservano regioni a maggiore concentrazione di metallo, come invece si denoterebbe nel caso di aggregazione delle particelle.

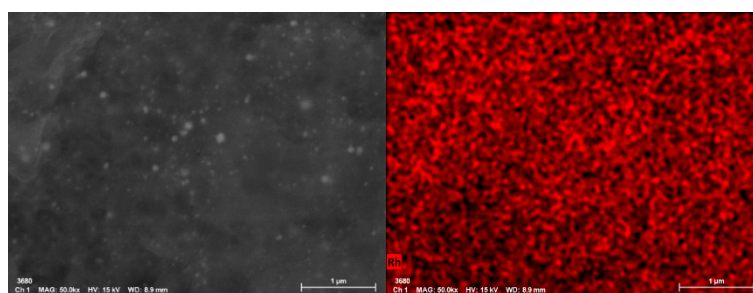


Figura 13. Immagine SEM della specie "Rh/CS" (sinistra) e mappatura EDX del rodio nella stessa regione (destra).

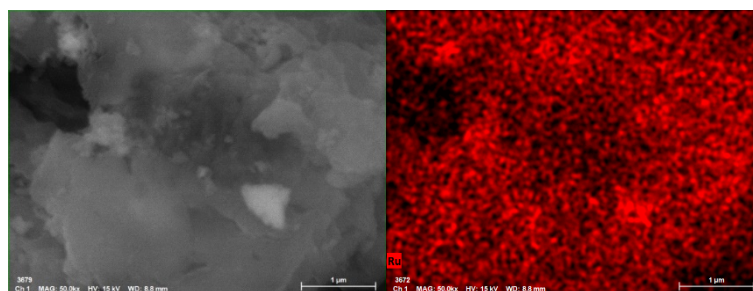


Figura 14. Immagine SEM della specie "Ru/CS" (sinistra) e mappatura EDX del rutenio nella stessa regione (destra).

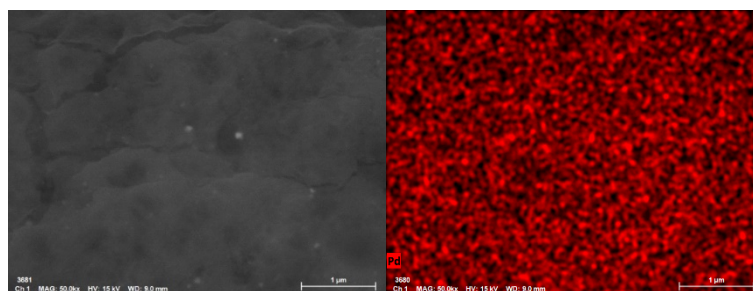


Figura 15. Immagine SEM della specie "Pd/CS" (sinistra) e mappatura EDX del palladio nella stessa regione (destra).

Le analisi condotte mediante il microscopio a scansione elettronica (SEM) con il detector SE, dimostrano che le particelle metalliche hanno dimensioni nell'ordine dei nanometri, in particolare sono al di sotto dei 40 nm nel caso del rodio, inferiori ai 10 nm per il rutenio ed al di sotto dei 90 nm per il palladio; si evince anche che le nanoparticelle hanno una distribuzione random nella matrice polimerica.

Di seguito si riportano le immagini ottenute con il SEM e la relativa misura delle nanoparticelle di rodio (**Figure 16a-16b**), rutenio (**Figure 17a-17b**) e palladio (**Figure 18a-18b**).

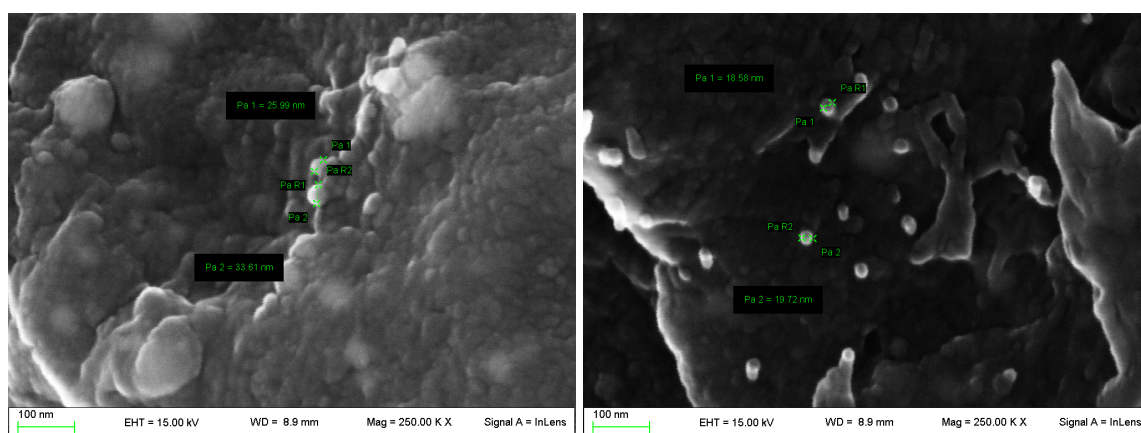


Figura 16a e 16b. Immagini SEM della specie “Rh/CS”.

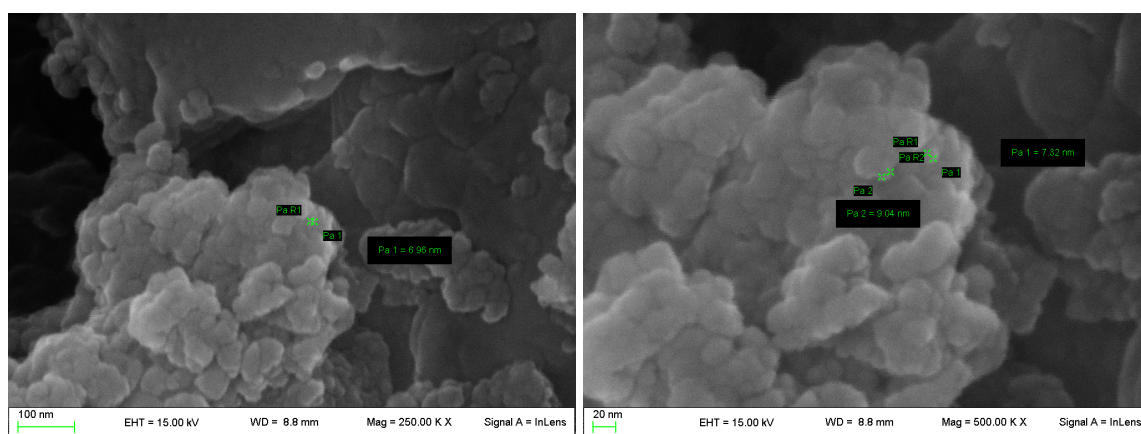


Figura 17a e 17b. Immagini SEM della specie “Ru/CS”.

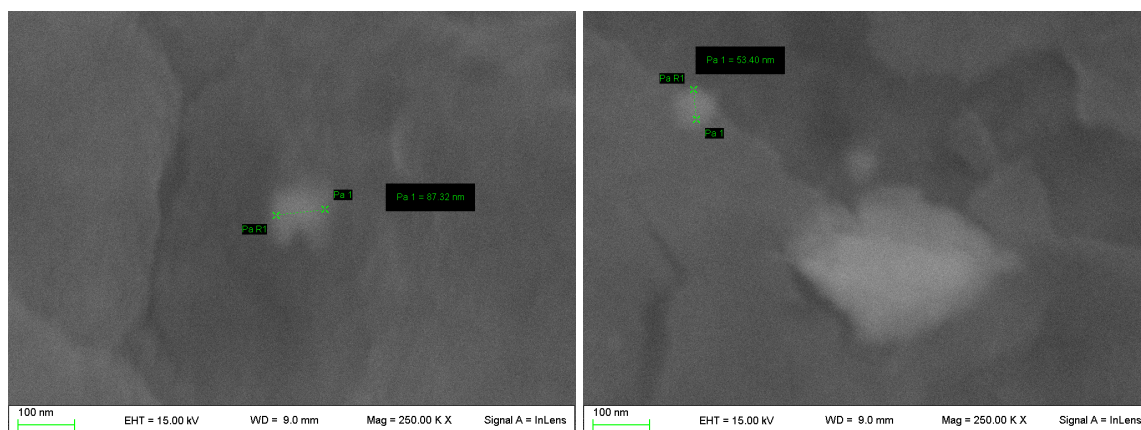


Figura 18a e 18b. Immagini SEM della specie “Pd/CS”.

Un’ulteriore caratterizzazione effettuata sui catalizzatori è stata la diffrazione ai raggi X (X-Ray Diffraction o XRD), una tecnica utile nello studio di solidi cristallini, che permette di identificare il solido in esame mediante il confronto con banche dati.

Si riportano i grafici ottenuti rispettivamente per i catalizzatori a base di rodio, rutenio e palladio (**Figure 19, 20, 21**). Tutti i grafici sono accomunati dai due picchi caratteristici del chitosano ($2\theta = 10^\circ, 19^\circ$), i quali indicano un elevato grado di cristallinità del polimero. L’assenza di picchi al di sotto di $2\theta = 10^\circ$, conferma che il chitosano è deacetilato [54].

Per quanto riguarda il catalizzatore a base di rodio (**Figura 19**), dal grafico è possibile osservare i picchi tipici del rodio metallico di dimensioni nanometriche, in particolare a $2\theta = 40^\circ, 70^\circ$ e 85° [55] (JCPDS card number 5-685).

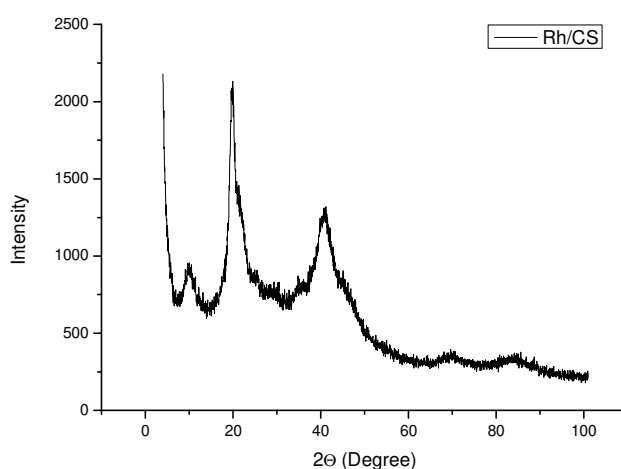


Figura 19. Grafico ottenuto dall’analisi XRD per la specie “Rh/CS”.

Dall'analisi XRD per la specie catalitica a base di rutenio (**Figura 20**), si nota un picco intorno a $2\theta = 40^\circ$, caratteristico del rutenio metallico di dimensioni nanometriche. Tuttavia gli altri picchi caratteristici ricadono al di sotto dei limiti di rilevabilità [56].

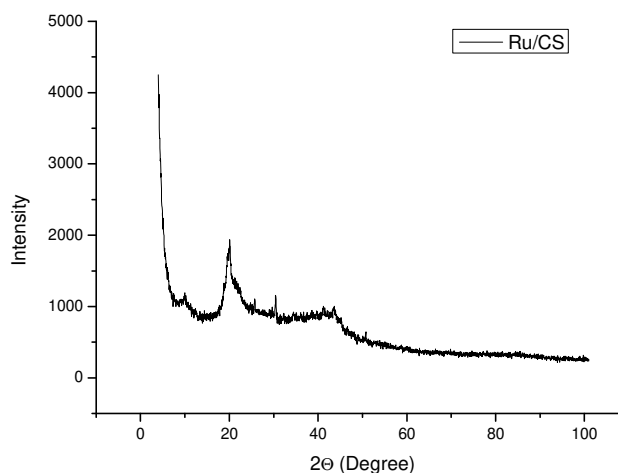


Figura 20. Grafico ottenuto dall'analisi XRD per la specie "Ru/CS".

Infine, in **Figura 21**, si riporta il grafico ottenuto per il catalizzatore contenente palladio. Dal confronto con i dati di letteratura, emerge che i picchi a $2\theta = 40^\circ, 47^\circ, 68/69^\circ, 83^\circ, 86^\circ$ sono caratteristici delle nanoparticelle metalliche di palladio [57] (JCPDS card no. 05-0681).

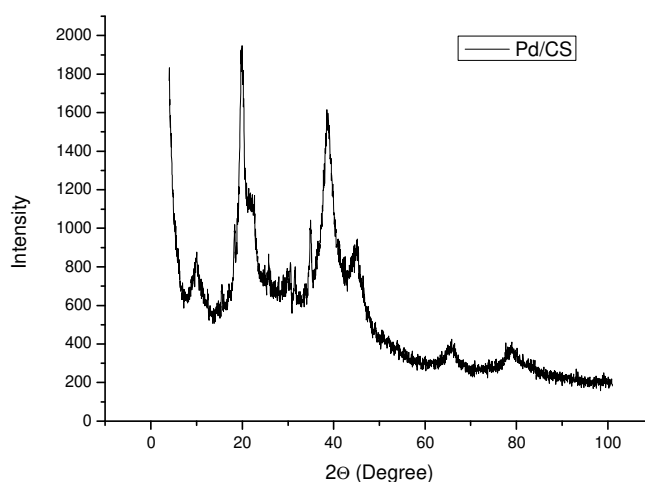
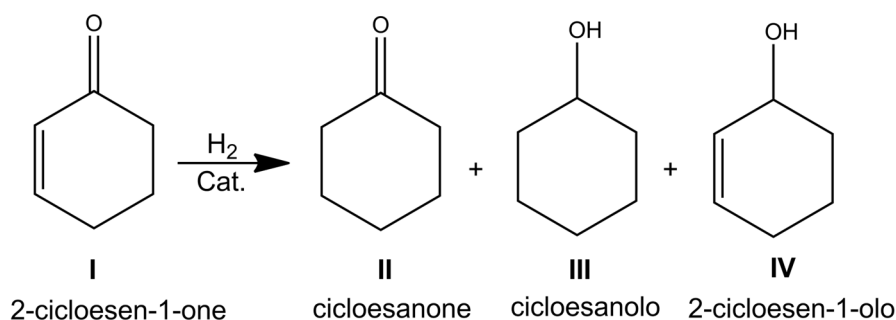


Figura 21. Grafico ottenuto dall'analisi XRD per la specie "Pd/CS".

3.4 Prove catalitiche

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



Schema 2. Reazione di idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (I) e possibili prodotti di reazione.

Il primo substrato impiegato per le reazioni di idrogenazione è stato il 2-cicloesen-1-one (I), considerato un substrato modello poiché è solubile in acqua e reattivo nei confronti dell'idrogenazione dal momento che si tratta di un chetone ciclico α,β -insaturo. Inoltre, l'impiego di questo substrato, permette di capire se il catalizzatore utilizzato è selettivo nei confronti del doppio legame C=C, ottenendo così il cicloesanone (II), oppure C=O, portando alla formazione del 2-cicloesen-1-olo (IV), o nei confronti di entrambi i doppi legami, consentendo di ottenere il cicloesanololo (III) (**Schema 2**). Si tratta di un intermedio di largo impiego su scala industriale per la produzione di molti *fine chemicals* grazie alla sua notevole reattività dovuta al doppio legame in posizione due rispetto al carbonile. Il cicloesanone (II), ottenuto per idrogenazione selettiva del doppio legame C=C, ad esempio, è importante per la produzione della cicloesanonossima, reagente di partenza per la produzione del caprolattame, un *bulk chemical* con produzione annua di 2 milioni di tonnellate [58], monomero per l'ottenimento del nylon 6.

Inizialmente sono stati utilizzati i catalizzatori idrosolubili formati dal precursore $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in diversi rapporti molarli con il chitosano (CS), senza una preventiva riduzione (**Tabella 2**).

Tabella 2. Idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (**I**) catalizzata da **Rodio/unità ripetitiva CS** (rapporto molare 1/4) ottenuto a partire da $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Prova	Rh/S (mol/mol)	t (h)	p(H ₂) (atm)	Conversione (%) ^a	II (%) ^a	III (%) ^a
1	1/1000	1	2	100	95	5
1 R	1/1000	1	2	100	93	7
2	1/2000	1	2	100	100	0
2 R	1/2000	1	2	85	80	5
3	1/1000	1	1	77	74	3
3 R	1/1000	1	1	81	78	3
3 RR	1/1000	1	1	78	76	2
4	1/1000	2	1	97	94	3
4 R	1/1000	2	1	96	94	2
4 RR	1/1000	2	1	95	92	3
4 RRR	1/1000	2	1	89	86	3

Condizioni di reazione: S = substrato (**I**) 0.1 mL (1.03 mmoli); solvente: 4 mL di H₂O; T = 40 °C. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %). R = prova effettuata impiegando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente.

Il catalizzatore preparato a partire da $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in rapporto molare Rh/unità ripetitiva di chitosano 1/4, è risultato molto attivo in condizioni blande; infatti, si è ottenuta una conversione completa del substrato (**I**) lavorando con un rapporto molare metallo/substrato 1/1000 a 2 atmosfere di H₂, per un'ora a 40°C (prova 1). Conversioni quasi complete si sono ottenute anche abbassando ulteriormente la pressione, portandola ad una atmosfera, ma aumentando il tempo di reazione a due ore (prova 4).

Il catalizzatore dimostra una buona stabilità mantenendo la sua attività praticamente inalterata nella maggior parte delle prove di riciclo. Solo lavorando in presenza di piccole quantità di catalizzatore, si ha una lieve diminuzione dell'attività del catalizzatore riciclato, dovuta probabilmente ad una sua piccola perdita nelle operazioni di recupero o *leaching* del metallo e/o avvelenamento del catalizzatore (prova 2 R). È interessante notare che il catalizzatore si mantiene molto attivo anche lavorando alla pressione di una sola atmosfera di idrogeno e che tale attività subisce una lieve diminuzione solo dopo tre ricicli (cfr. prove 4, 4 R, 4 RR e 4 RRR).

Per quanto riguarda la selettività, è molto elevata nei confronti della riduzione del doppio legame carbonio-carbonio, che porta quindi alla formazione del

cicloesanone (II), con valori maggiori del 90%. Inoltre, in tutte le prove effettuate, vi è la formazione di una piccola quantità di cicloesanolo (III), variabile tra il 3% ed il 7%.

Questo catalizzatore, preparato in rapporto molare Rh/unità ripetitiva del chitosano 1/4, anche se attivo, è risultato essere poco stabile nel tempo, pertanto è necessario prepararlo ogni volta di fresco. Per far fronte al problema, si è deciso di lavorare con un rapporto molare metallo/unità ripetitiva del chitosano 1/8, in modo da avere maggiori quantità di chitosano disponibile per stabilizzare il metallo cataliticamente attivo. I risultati ottenuti sono riportati in **Tabella 3**.

Tabella 3. Idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (I) catalizzata da **Rodio/unità ripetitiva CS** (rapporto molare **1/8**) ottenuto a partire da $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Prova	Conversione (%) ^a	II (%) ^a	III (%) ^a
1	100	96	4
1 R	100	97	3
2	100	96	4
2 R	100	97	3

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(H_2) = 1 atm; t = 2 h. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %). R = prova effettuata impiegando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente.

Il nuovo sistema catalitico Rh/unità ripetitiva del chitosano 1/8, è stato testato nelle condizioni più blande sperimentate nel caso precedente, notando, in questo caso, conversioni complete, anche a seguito di un riciclo, e la selettività in linea con quanto ottenuto con Rh/unità ripetitiva del chitosano 1/4 (**Tabella 2**).

È stato però notato che la soluzione acquosa catalitica si mantiene stabile nel tempo, contrariamente a quanto osservato per il catalizzatore metallo/unità ripetitiva del chitosano in rapporto 1/4.

Data l'elevata attività di questa specie catalitica sono state condotte altre reazioni di idrogenazione in condizioni ancora più blande (**Tabella 4**).

Tabella 4. Idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (I) catalizzata da **Rodio/unità ripetitiva CS** (rapporto molare **1/8**) ottenuto a partire da $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Prova	t (h)	Conversione (%) ^a	II (%) ^a	III (%) ^a
1	2	100	96	4
1 R	2	100	95	5
2	1	85	83	2
2 R	1	80	78	2
2 RR	1	59	59	0
2 RRR	1	50	50	0

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 = 25 °C; $p(\text{H}_2) = 1 \text{ atm}$. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %). R = prova effettuata impiegando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente.

In **Tabella 4** si riportano i risultati ottenuti nelle prove effettuate a temperatura e pressione ambiente, con un rapporto molare Rh/substrato (I) 1/1000 (prova 1). Si può notare che, in queste condizioni, il tempo di reazione incide fortemente sulle prove in quanto dopo due ore si ottiene una conversione completa, mentre dopo solo un'ora, se ne denota un calo non trascurabile (85%) (prova 2). Anche nelle prove di riciclo si nota una perdita di attività (prove da 2 a 2 RRR): viste le piccole quantità di catalizzatore impiegato, può essere dovuta alle operazioni di recupero del prodotto, di *leaching* e/o avvelenamento accidentale del catalizzatore.

La selettività, come nei casi precedenti, mostra una preferenza del catalizzatore a formare il chetone (I), dunque ad idrogenare il doppio legame carbonio-carbonio, anche se in minima parte si ha la formazione dell'alcol saturo (III) con percentuali comprese tra il 2% ed il 5%.

A questo punto risultava interessante valutare l'attività anche del catalizzatore eterogeneo ottenuto per riduzione della soluzione catalitica acquosa con NaBH_4 e confrontare le attività di entrambi i sistemi catalitici (omogeneo ed eterogeneo). Per effettuare un confronto, sono state impiegate le condizioni più blande adottate con il rodio omogeneo, nella reazione di idrogenazione del substrato modello (I), usando il rodio preridotto (**Tabella 5**).

Tabella 5. Idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (I) catalizzata da **Rodio/unità ripetitiva CS** (rapporto molare **1/8**) ottenuto a partire da $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ preridotto con NaBH_4 .

Prova	t (h)	Conversione (%) ^a	II (%) ^a	III (%) ^a
1	2	100	95	5
1 R	2	95	93	2
2	1	79	78	1
2 R	1	74	74	0
2 RR	1	62	62	0

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 = 25 °C; $p(\text{H}_2)$ = 1 atm, t = 2 ore. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %). R = prova effettuata impiegando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente.

Anche se il catalizzatore non è idrosolubile, le reazioni sono state effettuate in acqua e a fine reazione i prodotti sono stati estratti con dietil etere, mentre il catalizzatore rimane confinato in fase acquosa, pronto per essere riutilizzato.

I risultati riportati in **Tabella 5** mostrano che le attività dei due sistemi catalitici sono abbastanza paragonabili: inizialmente c'è sì una maggiore attività del catalizzatore omogeneo, ma quello eterogeneo mostra una maggiore riciclabilità, mantenendo un'attività maggiore nella seconda prova di riciclo (cfr. prova 2RR di **Tabella 3** con prova 2RR di tabella 4). Occorre però sottolineare che l'operazione di recupero del catalizzatore è sicuramente più semplice nel caso del catalizzatore eterogeneo, e che pertanto la minore attività mostrata nella prova 2RR di **Tabella 4**, può essere dovuta o ad un avvelenamento accidentale, o ad una perdita parziale del catalizzatore, anche se in misura minima, durante la separazione della fase catalitica acquosa dal solvente di estrazione dei prodotti organici.

Alla luce dei buoni risultati ottenuti con la specie catalitica a base di rodio, ci si è focalizzati su altre specie metalliche, quali il rutenio ed in seguito il palladio.

Il rutenio è noto nelle reazioni di idrogenazione per essere più selettivo nei confronti della riduzione del legame carbonilico [59].

Il catalizzatore omogeneo Rutenio/unità ripetitiva del CS (rapporto molare 1/4) preparato a partire da RuCl_3 senza preventiva riduzione, non è stabile. Infatti, si è

notato che la soluzione non era omogenea nel pallone di reazione, ma piuttosto presentava delle sospensioni scure: si ha la formazione di rutenio black.

Al fine di preparare una soluzione catalitica stabile, è stato inizialmente raddoppiato il volume di acqua (portandolo a 10 mL), ma anche in questo caso, si ha formazione di rutenio black.

Sono state preparate, allora, altre soluzioni in rapporti molari Ru/unità ripetitiva del chitosano 1/8 e 1/16, senza però ottenere i risultati sperati dal momento che si forma rutenio black anche impiegando questi rapporti.

Data pertanto l'instabilità del catalizzatore omogeneo, abbiamo pensato di utilizzare come catalizzatore di idrogenazione, la specie eterogenea ottenuta per riduzione con NaBH₄. La formazione di un catalizzatore solido, avrebbe così risolto il problema dell'instabilità della soluzione catalitica acquosa riscontrata nel caso di Ru. Basandoci sulla specie catalitica a base di Rh, è stato preparato un catalizzatore eterogeneo utilizzando un rapporto molare Ru/unità ripetitiva del chitosano 1/8 e poi questo è stato utilizzato per le prove di idrogenazione riportate in **Tabella 6**.

Tabella 6. Idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (**I**) catalizzata da **Rutenio/unità ripetitiva CS** (rapporto molare **1/8**) ottenuto da RuCl₃ preridotto con NaBH₄.

Prova	Solvente di reazione (4 mL)	Conversione (%) ^a	II (%) ^a	III (%) ^a
1	Acqua	15	15	0
2	Acqua	13	13	0
3	2-Propanolo	81	79	2
3 R	2-Propanolo	64	63	1
3 RR	2-Propanolo	100	99	1

Condizioni di reazione: S = substrato (**I**) 0.1 mL (1.03 mmoli); Ru/substrato (rapporto molare) = 1/1000; T = 25 °C; p(H₂) = 1 atm; t = 2 h. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %). R = prova effettuata impiegando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente.

Come si può notare, le prove di riduzione effettuate nelle condizioni più blande utilizzate per l'idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (**I**) con il catalizzatore eterogeneo a base di Rh/unità ripetitiva del chitosano 1/8 (**Tabella 5**) ed utilizzando acqua come solvente, hanno dato risultati insoddisfacenti. Come si vede dalla

Tabella 6, la prova in acqua è stata ripetuta due volte per essere sicuri che il risultato non fosse dovuto a cause accidentali (prove 1 e 2). Al fine di ottenere risultati migliori, al posto dell'acqua, è stato impiegato un solvente organico: il 2-propanolo. Dalla prova 3 è possibile notare come effettivamente si ottengano migliori risultati, ottenendo una conversione elevata che addirittura, in una seconda prova di riciclo raggiunge il 100% (prova 3 RR). Questa aumentata attività catalitica nella prova di riciclo può essere imputabile o ad una agitazione più efficace o ad un'attivazione del catalizzatore per ulteriore trattamento con idrogeno. Contrariamente a quanto osservato nel caso del catalizzatore a base di rodio, l'acqua ha un'influenza negativa sulla reazione. Probabilmente, in queste condizioni operative, il catalizzatore a base di Ru, che comunque è stato preparato in ambiente acquoso, subisce una qualche modificazione strutturale. Occorreranno ulteriori studi per verificare questa ipotesi.

A questo punto abbiamo voluto preparare anche una specie catalitica a base di palladio, metallo molto attivo nelle reazioni di idrogenazione [60]. Il precursore, il nitrato di palladio, è solubile in ambiente acquoso. Analogamente alla specie a base di Rh è stata preparata una soluzione catalitica acquosa utilizzando un rapporto molare Pd/Chitosano 1/8 ed è stata impiegata nell'idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (I) (**Tabella 7**).

Tabella 7. Idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (I) catalizzata da **palladio/unità ripetitiva CS** (rapporto molare **1/8**) ottenuto a partire da $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Prova	Conversione (%) ^a	II (%) ^a	III (%) ^a
1	33	33	0

Condizioni di reazione: S = substrato (I) 0.1 mL (1.03 mmoli); Pd/substrato (rapporto molare) = 1/1000; solvente = H₂O; T = 25 °C; p(H₂) = 1 atm; t = 2 h. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %).

In **Tabella 7**, si riporta l'unica prova effettuata in quanto il catalizzatore omogeneo, come nel caso del rutenio, non è stabile: dopo l'idrogenazione, infatti, la soluzione è molto torbida, a conferma che il chitosano non riesce a stabilizzare il metallo e la reazione porta a risultati insoddisfacenti. Anche in questo caso, quindi, è stato

deciso di preparare il catalizzatore eterogeneo e, pertanto, la soluzione catalitica è stata pre-ridotta con sodio boroidruro. I risultati ottenuti sono riportati in **Tabella 8**.

Tabella 8. Idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (I) catalizzata da **palladio/unità ripetitiva CS** (rapporto molare **1/8**) ottenuto da Pd(NO₃)₂·2H₂O preridotto con NaBH₄.

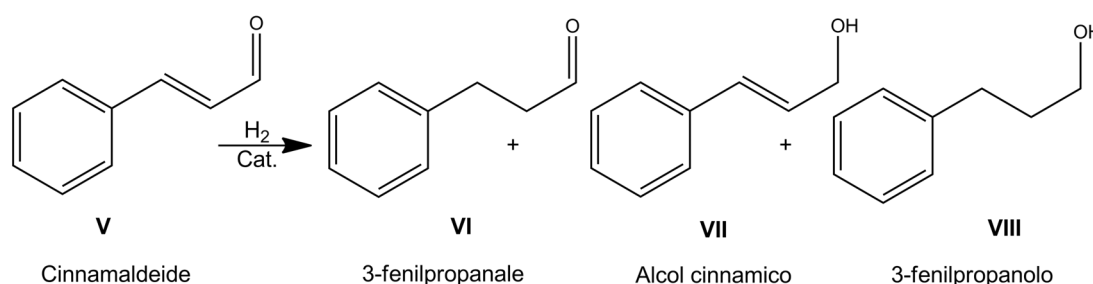
Prova	Pd/S (mol/mol)	t (h)	Conversione (%) ^a	II (%) ^a	III (%) ^a
1	1/1000	2	100	100	0
1 R	1/1000	2	100	99	1
1 RR	1/1000	2	100	99	1
2	1/1000	1	100	100	0
2 R	1/1000	1	100	97	3
2 RR	1/1000	1	100	98	2
2 RRR	1/1000	1	100	97	3
2 RRRR	1/1000	1	100	98	2
3	1/2000	1	88	88	0
3 R	1/2000	1	88	88	0
3 RR	1/2000	1	87	87	0

Condizioni di reazione: S = substrato (I) 0.1 mL (1.03 mmoli); solvente = H₂O; T = 25 °C; p(H₂) = 1 atm. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %). R = prova effettuata impiegando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente.

Dalle prove effettuate è possibile osservare che il catalizzatore è molto attivo se si considera di aver lavorato a temperatura ambiente, ad una atmosfera di pressione, con un rapporto molare catalizzatore/substrato 1/1000 e tempi di reazione molto brevi (1-2h). Inoltre, il catalizzatore (rapporto molare catalizzatore/substrato 1/2000), è attivo anche dopo quattro ricicli (prove dalla 2 alla 2 RRRR). L'attività subisce una diminuzione, pur mantenendosi alta, diminuendo la quantità di catalizzatore, ma è interessante notare che si mantiene praticamente invariata nelle prove di riciclo (prove 3, 3 R e 3 RR).

La selettività, in tutte le prove, risulta decisamente elevata nei confronti dell'idrogenazione del doppio legame carbonio-carbonio portando alla formazione del cicloesanone (II), tanto che nella maggior parte delle prove non si forma l'alcol saturo (III).

3.4.2 Idrogenazione della cinnamaldeide (V)



Schema 3. Reazione di idrogenazione della cinnamaldeide (V) e possibili prodotti di reazione.

La (E)-cinnamaldeide (V) è il secondo substrato impiegato per le reazioni di idrogenazione. Si tratta di un'aldeide α,β -insatura che conferisce alla cannella il tipico odore e sapore dolciastro, ma con note pungenti. In natura si trova negli alberi del genere *Cinnamomum*, dalle cui cortecce si estrae l'olio essenziale di cannella, costituito per il 90% da aldeide cinnamica [61]. L'idrogenazione selettiva della (E)-cinnamaldeide (V) (**Schema 3**), è di rilevante importanza poiché si possono ottenere tre prodotti differenti: il 3-fenilpropanale (VI) per riduzione del doppio legame C=C, l'alcol cinnamico (VII) per idrogenazione del legame C=O, e nel caso di riduzione di entrambi i doppi legami, il 3-fenilpropanolo (VIII). Il substrato (V), dunque, permette di capire anche la selettività del catalizzatore nella riduzione di un doppio legame piuttosto che di un altro [62].

I prodotti ottenuti dall'idrogenazione sono molto importanti a livello di applicazioni chimiche e commerciali. L'alcol cinnamico (VII) trova impiego nella chimica fine nella produzione di aromi, fragranze, saponi e cosmetici [63]; il 3-fenilpropanale (VI) ed il 3-fenilpropanolo (VIII), invece, sono impiegati nella sintesi di principi attivi nell'industria farmaceutica ed agrochimica, mentre sono recenti gli studi che utilizzano il 3-fenilpropanale (VI) come precursore nella sintesi di farmaci per il trattamento dell'AIDs [64].

La cinnamaldeide (V) non è completamente solubile in acqua, perciò come solvente si è utilizzata una miscela 1/1 di acqua, impiegata per solubilizzare il catalizzatore, e THF, usato come solvente per il substrato. In questo modo è possibile studiare la reattività dei catalizzatori anche in catalisi bifasica.

I catalizzatori metallici a base di rodio vengono testati sia in catalisi omogenea che eterogenea, mentre quelli di palladio e rutenio solo in catalisi eterogenea, alla luce dei risultati ottenuti precedentemente.

Tabella 9. Idrogenazione della cinnamaldeide (**V**) catalizzata da **Rodio/unità ripetitiva CS** (rapporto molare **1/8**) ottenuto a partire da $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Prova	t (h)	Conversione (%) ^a	VI (%) ^a	VII (%) ^a	VIII (%) ^a
1	24	100	63	25	13
1 R	24	100	70	17	13
1 RR	24	100	80	12	8
1 RRR	24	100	65	28	7
2	16	100	65	28	7
2 R	16	100	79	12	9
2 RR	16	85	71	9	5
3	6	89	62	21	6
3 R	6	87	60	21	6
3 RR	6	80	60	14	6

Condizioni di reazione: S = substrato (**V**) 0.1 mL (0.79 mmoli); Rh/substrato (rapporto molare) = 1/100; solventi: 2.2 mL di H_2O e 2.2 mL di THF; T = 80°C; $p(\text{H}_2)$ = 10 atm. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %). R = prova effettuata impiegando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente.

Le prime prove di idrogenazione sono state effettuate in ambiente bifasico acquoso utilizzando come catalizzatore una soluzione acquosa di Rh/CS. I risultati riportati in **Tabella 9**, evidenziano che il catalizzatore è attivo e stabile anche per più ricicli. Nello specifico, lavorando a temperature di 80°C e pressioni di 10 atmosfere, con un rapporto molare catalizzatore/substrato 1/100, si sono ottenute conversioni totali della cinnamaldeide (**V**) anche dopo 16 ore (prova 2). Il catalizzatore risulta stabile anche dopo tre ricicli (prova 1 RRR) nel caso di tempi di reazione di 24 ore, mentre per tempi più brevi, 16 ore, la conversione diminuisce al secondo riciclo (prova 2 RR), pur restando accettabile (85%). Sono state effettuate delle prove a 6 ore, ottenendo però conversioni di poco inferiori al 90%, sia nella prova iniziale, sia nel primo riciclo (prove 3 e 3 R), per arrivare però all'80% di conversione in una seconda prova di riciclo del catalizzatore (prova 3 RR).

In tutte le prove effettuate, il prodotto di idrogenazione ottenuto in maggior quantità è il 3-fenilpropanale (**VI**), a conferma che il metallo è più selettivo nella riduzione del doppio legame carbonio-carbonio. Si ottengono percentuali intorno al 20% di alcol cinnamico (**VII**), il prodotto derivato dalla riduzione del gruppo carbonilico. In piccole quantità è stato ottenuto anche il 3-fenilpropanolo (**VIII**), derivato dall'idrogenazione sia del doppio legame carbonio-carbonio, sia del doppio legame C=O.

Al fine di verificare la stabilità del catalizzatore idrosolubile, la reazione di riduzione è stata effettuata nelle medesime condizioni, ma dopo un mese dalla preparazione della specie catalitica. Si veda la **Tabella 10**.

Tabella 10. Idrogenazione della cinnamaldehyde (**V**) catalizzata da **Rodio/unità ripetitiva CS** (rapporto molare **1/8**) ottenuto a partire da $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dopo un mese dalla preparazione.

Prova	Conversione (%) ^a	VI (%) ^a	VII (%) ^a	VIII (%) ^a
1	100	70	21	7
1 R	100	83	10	9

Condizioni di reazione: S = substrato (**V**) 0.1 mL (0.79 mmoli); Rh/substrato (rapporto molare) = 1/100; solventi: 2.2 mL di H_2O e 2.2 mL di THF; t = 16 h; T = 80°C; $p(\text{H}_2)$ = 10 atm. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %). R = prova effettuata impiegando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente.

Come è possibile notare dai risultati, la stabilità del catalizzatore viene confermata dopo un mese dalla sua preparazione. Infatti, la conversione del substrato (**V**) è totale e la selettività è maggiore nei confronti del 3-fenilpropanale (**VI**). Sono comunque presenti, anche se in quantità limitate, sia l'alcol cinnamico (**VII**) che il 3-fenilpropanolo (**VIII**). Anche se il catalizzatore ha mostrato una buona stabilità nel tempo, bisogna sottolineare che la specie catalitica perde un po' di stabilità nelle fasi di riciclo mostrando la formazione di particelle di rodio metallico.

Anche in questo caso, abbiamo deciso di valutare l'attività del catalizzatore eterogeneo a base di rodio. Di seguito si riportano i risultati ottenuti impiegando la specie catalitica di rodio preventivamente ridotta con NaBH_4 (**Tabella 11**).

Tabella 11. Idrogenazione della cinnamaldeide (**V**) catalizzata da **rodio/unità ripetitiva CS** (rapporto molare 1/8) ottenuto da $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ preridotto con NaBH_4 .

Prova	Rh/S (mol/mol)	t (h)	p(H ₂) (atm)	T (°C)	Conv. (%) ^a	VI (%) a	VII (%) a	VIII (%) a
1	1/100	16	10	80	100	64	3	33
1 R	1/100	16	10	80	100	82	0	18
1 RR	1/100	16	10	80	86	58	14	14
1 RRR	1/100	16	10	80	87	38	20	29
2	1/100	6	10	80	32	29	1	2
3	1/100	16	5	80	52	42	7	3
4	1/100	16	10	50	25	24	0	1
5	1/200	16	10	80	19	19	0	0
6 ^b	1/100	16	10	80	100	73	6	21
6 ^b R	1/100	16	10	80	100	70	8	22

Condizioni di reazione: S = substrato (**V**) 0.1 mL (0.79 mmoli); solventi: 2.2 mL di H₂O e 2.2 mL di THF. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %). R = prova effettuata impiegando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente. 6^b = prova effettuata con solvente 4 mL di THF.

A fine reazione i prodotti vengono estratti con dietil etere ed il catalizzatore rimane confinato in fase acquosa, pronto per essere riutilizzato.

Impiegando le condizioni di reazione che avevano fornito i migliori risultati nel caso della catalisi omogenea (80°C, 10 atm, 16h) (**Tabella 9**), dai risultati riportati in **Tabella 11**, si evince che la conversione del substrato (**V**) è completa, con maggior selettività nei confronti dell'idrogenazione del doppio legame carbonio-carbonio per l'ottenimento dell'aldeide (**VI**). È interessante notare che, contrariamente a quanto ottenuto in catalisi omogenea, il secondo prodotto ottenuto in quantità maggiori è il 3-fenilpropanolo (**VIII**), e, solo in minima parte, è stato ottenuto l'alcol cinnamico (**VII**). Alla luce di questi dati, possiamo affermare che, anche se la catalisi è in fase eterogena, la specie catalitica ha una maggiore attività, riuscendo ad idrogenare sia il doppio legame C=C che C=O. Il catalizzatore risulta stabile per più ricicli. In particolare, il primo riciclo (prova 1 R) comporta una conversione

totale della cinnamaldeide (**V**) e una selettività simile alla prima reazione di riduzione (prova 1). Per i ricicli successivi (prove 1 RR e 1 RRR), la conversione inizia a diminuire passando ad un 86%, pur restando accettabile. Inoltre, si osserva che all'aumentare del numero di ricicli, la produzione di alcol cinnamico (**VII**) aumenta rispetto alle prove iniziali.

Riducendo il tempo di reazione (prova 2), si registra un drastico calo della conversione, calo che si osserva anche diminuendo o la pressione di idrogeno (prova 3), o la temperatura (50°C) (prova 4), o impiegando una minore quantità di catalizzatore (rapporto molare catalizzatore/substrato 1/200) (prova 5).

Dalle prove effettuate, emerge che la specie catalitica a base di rodio, sia omogenea che eterogenea, risulta attiva operando a 80°C, 10 atmosfere e 16 ore, che sono comunque condizioni di reazione relativamente blande, mostrando, come era atteso, una maggiore selettività nei confronti del doppio legame carbonio-carbonio.

Si è inoltre deciso di effettuare una prova impiegando solo THF come solvente (prove 6 e 6 R), per capire se fosse necessaria o meno la presenza dell'acqua anche nel caso del catalizzatore eterogeneo. A parità di condizioni di reazione della prova 1, anche in questo caso la conversione è completa, con maggiore selettività nei confronti dell'aldeide (**VI**), circa un 20% di 3-fenilpropanolo (**VIII**) e una minore ottenimento di alcol cinnamico (**VII**), confermate anche dal riciclo.

A questo punto, risultava interessante vedere il comportamento del catalizzatore a base di rutenio nell'idrogenazione della cinnamaldeide (**V**). Di seguito (**Tabella 12**), si riportano i risultati ottenuti studiando l'attività della specie catalitica eterogenea ottenuta a partire da RuCl_3 e chitosano con preventiva riduzione con NaBH_4 .

Tabella 12. Idrogenazione della cinnamaldehyde (**V**) catalizzata da **rutenio/unità ripetitiva CS** (rapporto molare **1/8**) ottenuto da RuCl₃ preridotto con NaBH₄.

Prova	t (h)	p(H ₂) (atm)	T (°C)	Conv. (%) ^a	VI (%) ^a	VII (%) ^a	VIII (%) ^a
1	16	10	80	45	35	4	6
2	16	20	80	53	32	9	12
3	16	10	100	62	32	13	17
4	24	10	100	78	28	23	27
5	16	20	100	97	19	22	56
5 R	16	20	100	95	12	0	83
5 RR	16	20	100	97	14	2	81
5 RRR	16	20	100	95	12	5	78
6 ^b	16	20	100	99	18	10	71
6 ^b R	16	20	100	93	14	12	67

Condizioni di reazione: S = substrato (**V**) 0.1 mL (0.79 mmoli); Ru/substrato (rapporto molare) = 1/100; solventi: 2.2 mL di H₂O e 2.2 mL di THF. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %). R = prova effettuata impiegando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente. 6^b = prova effettuata in solvente 2-propanolo (4 mL).

La prima prova di riduzione è stata effettuata impiegando le condizioni che hanno portato ai risultati migliori con la specie catalitica a base di rodio (**Tabella 11**). In questo caso, però, la conversione ottenuta è appena del 45%, ed anche raddoppiando la pressione di idrogeno (20 atm) la conversione è di poco superiore al 50% (prova 2). Si è deciso allora di aumentare la temperatura a 100°C, ottenendo una conversione più alta, ma del 62% (prova 3). In tutte queste prove, la selettività è maggiore per il 3-fenilpropanale (**VI**), tuttavia non elevatissima poiché si ha anche la formazione di 3-fenilpropanolo (**VIII**) e alcol cinnamico (**VII**).

Aumentando il tempo di reazione a 24 ore, sempre a 10 atmosfere e 100°C, la conversione ha raggiunto valori di circa l'80% (prova 4). Rispetto alla prova 3, in queste condizioni operative, si è ottenuto un aumento di selettività nei confronti dell'alcol cinnamico (**VII**) e del 3-fenilpropanolo (**VIII**). Quindi, mantenendo la temperatura a 100°C, si è incrementata la pressione a 20 atmosfere, riportando

però il tempo di reazione a 16 ore (prova 5), al fine di verificare se cambiasse la selettività: effettivamente la conversione è quasi completa (97%) e la selettività è decisamente maggiore verso il 3-fenilpropanolo (**VIII**) (56%). La cosa interessante è che con i successivi ricicli (prove da 5 R a 5 RRR), cambia la selettività: infatti aumenta nei confronti del 3-fenilpropanolo (**VIII**) rispetto alla prima prova di idrogenazione, mentre la produzione di alcol cinnamico (**VII**) diminuisce drasticamente passando da un precedente 20% a valori che oscillano tra lo 0 e il 5%. È interessante notare che in queste prove di riciclo, non solo si mantiene l'attività del catalizzatore, ma aumenta addirittura il potere idrogenante formando principalmente l'alcol saturo (**VIII**). Questo fatto potrebbe essere spiegato ammettendo o un'ulteriore attivazione del catalizzatore in presenza di idrogeno durante i ricicli, o ipotizzando una variazione strutturale della specie catalitica con formazione di nanoparticelle di dimensioni diverse e/o con diversa distribuzione nella matrice del chitosano. La conversione ottenuta è quasi completa per tutti i ricicli, a conferma della stabilità della specie catalitica.

Come nel caso del substrato precedente (**I**), si è deciso di testare l'attività catalitica nel solvente organico 2-propanolo (prova 6^b e 6^b R), ottenendo conversioni quasi complete della cinnamaldeide (**V**) con selettività maggiori nei confronti della riduzione di entrambi i doppi legami C=C e C=O per ottenere il prodotto **VIII**. Questa maggiore attività idrogenante, potrebbe essere dovuta alla maggiore solubilità dell'idrogeno nel solvente impiegato (2-propanolo).

Il catalizzatore a base di rutenio è attivo in condizioni più drastiche rispetto a quello a base di rodio, ma, rispetto a quest'ultimo, è più attivo nei ricicli.

Come per il 2-cicloesen-1-one (**I**), anche per la cinnamaldeide (**V**), sono state effettuate delle prove di idrogenazione impiegando la specie catalitica a base di palladio, ottenuta a partire da Pd(NO₃)₂*2H₂O con preventiva riduzione mediante NaBH₄, sempre in un rapporto Pd/unità ripetitiva del chitosano 1/8 (**Tabella 13**).

Tabella 13. Idrogenazione della cinnamaldeide (**V**) catalizzata da **palladio/unità ripetitiva CS** (rapporto molare **1/8**) ottenuto da Pd(NO₃)₂*2H₂O preridotto con NaBH₄.

Prova	Pd/S (mol/mol)	t (h)	p(H ₂) (atm)	T (°C)	Conversione (%) ^a	VI (%) ^a	VII (%) ^a	VIII(%) ^a
1	1/100	6	10	80	100	70	0	30
2	1/100	6	5	80	100	78	0	22
3	1/100	6	5	50	100	77	0	23
4	1/1000	6	5	50	41	38	0	3
4 R	1/1000	6	5	50	36	31	0	5
5	1/500	6	5	50	91	75	0	16
5 R	1/500	6	5	50	90	74	0	16
5 RR	1/500	6	5	50	46	40	0	6
6	1/500	6	2	50	76	67	0	9
6 R	1/500	6	2	50	30	30	0	0

Condizioni di reazione: S = substrato (**V**) 0.1 mL (0.79 mmoli); solventi: 2.2 mL di H₂O e 2.2 mL di THF. ^aRisultati determinati per via gascromatografica (area %). R = prova effettuata impiegando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente.

Una prima prova esplorativa, è stata condotta in condizioni di reazione relativamente drastiche (80°C, 10 atm) e con un rapporto molare substrato/catalizzatore (100/1). È stata ottenuta una conversione totale del substrato (**V**), tuttavia in queste condizioni operative, il catalizzatore non è molto selettivo in quanto oltre al 3-fenilpropanale (**VI**) (70%), si ha anche la formazione del 30% di 3-fenilpropanolo (**VIII**) (prova 1).

Vista l'elevata attività della specie catalitica, è stata inizialmente dimezzata la pressione (prova 2), portandola a 5 atmosfere, e, successivamente, è stata ridotta anche la temperatura (50°C) (prova 3). Anche in questi casi, la conversione della cinnamaldeide (**V**) è totale, ma la selettività è ancora non soddisfacente data la quantità non trascurabile dell'alcol (**VIII**) (>20%).

Nel tentativo di aumentare la selettività, la prova 4 è stata condotta utilizzando un rapporto molare metallo/substrato 1/1000. La conversione diminuisce fortemente

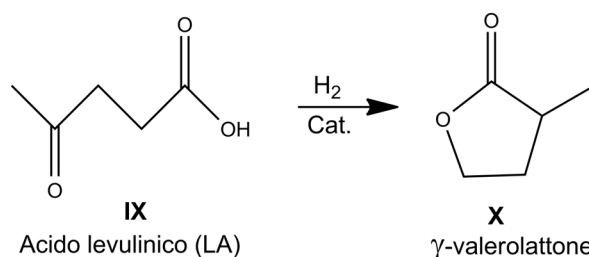
rispetto alle prove precedenti (41%), ma la selettività verso l'aldeide satura risulta incrementata fortemente. Sia la conversione che la selettività, rimangono praticamente invariate anche in una prova di riciclo (4 R).

Al fine di incrementare la conversione, nella prova 5, è stata aumentata la quantità di catalizzatore, usando un rapporto molare metallo/substrato 1/500 e mantenendo le stesse condizioni di tempo, temperatura e pressione della prova 4. La conversione è del 90%, decisamente aumentata rispetto alla prova 4, e viene mantenuta intorno al 90% anche a seguito di un riciclo (prova 5 R). Tuttavia, dopo un secondo riciclo (prova 5 RR), diminuisce al 46%. In tutti i casi la selettività verso il 3-fenilpropanale (**VI**) è maggiore dell'80%. È stata effettuata anche una prova riducendo la pressione a 2 atmosfere: la conversione è stata del 76%, ma la selettività verso l'aldeide satura (**VI**) ha raggiunto l'88% (prova 6). È interessante notare che in una prova di riciclo c'è una forte perdita di attività, arrivando ad una conversione solo del 30%, ma la selettività per il 3-fenilpropanale (**VI**) è completa (prova 6 R).

A seguito delle prove effettuate, si può affermare che il catalizzatore è attivo in condizioni relativamente blande, fornendo buone conversioni e selettività a 50°C, 5 atm di H₂ e con un rapporto molare substrato/catalizzatore 500/1, tuttavia il sistema non è molto robusto come evidenziato dalla perdita di attività in prove di riciclo.

Rispetto alle specie catalitiche ottenute con il rodio ed il rutenio, il catalizzatore a base di palladio risulta attivo in condizioni più blande, ma è meno stabile per i ricicli.

3.4.3 Idrogenazione dell'acido levulinico (IX)



Schema 4. Reazione di idrogenazione dell'acido levulinico (LA) e prodotto di reazione.

L'ultimo substrato scelto per effettuare le prove di idrogenazione, è l'acido levulinico (LA) (IX) (**Schema 4**). Si tratta di un acido grasso a catena corta, molto reattivo poiché contiene sia un gruppo carbossilico, sia un gruppo chetonico all'interno della sua struttura [65], pertanto viene impiegato in reazioni chimiche di esterificazione, redox, sostituzione e polimerizzazione. È considerato un *building block* per additivi di carburanti, resine, erbicidi, prodotti farmaceutici, sostanze aromatiche ed intermedi chimici con un ampio potenziale di applicazione nell'industria chimica [66], tanto che nel 2004 il Dipartimento dell'Energia degli Stati Uniti, lo classifica come uno dei dodici più importanti *platform chemical* derivati da biomassa [67], [68].

Dall'idrogenazione dell'acido levulinico, si ottiene il γ -valerolattone (X), molecola promettente impiegata come solvente, additivo per le benzine, monomero per polimeri ed in altri settori [69], [70]. Per tale scopo, in letteratura si riportano diversi studi che impiegano come catalizzatore, ad esempio, il rutenio supportato su carbone [71], ZrO₂ [72], TiO₂ [73] o su allumina [74].

L'acido levulinico è solubile in acqua; quindi, si sono effettuate delle reazioni di idrogenazione in presenza di catalizzatori a base di rodio e rutenio, sia in catalisi omogenea che eterogenea, usando l'acqua come solvente.

Le prove in catalisi omogenea ed eterogenea non sono state effettuate con il catalizzatore a base di palladio poiché non è attivo nell'idrogenazione del doppio legame chetonico.

Alla luce delle prove effettuate con il 2-cicloesen-1-one (**I**), si è deciso di utilizzare il catalizzatore omogeneo preparato con un rapporto rodio/unità ripetitiva del chitosano 1/8.

In **Tabella 14** si riportano i risultati ottenuti.

Tabella 14. Idrogenazione dell'acido levulinico (**IX**) catalizzata da **Rodio/unità ripetitiva CS** (rapporto molare **1/8**) ottenuto a partire da $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Prova	Conversione (%) ^a	X (%) ^a
1	100	100
1 R	100	100
1 RR	100	100

Condizioni di reazione: S = substrato (**IX**) 0.2 mL (0.20 mmoli); Rh/substrato (rapporto molare) = 1/100; tempo = 16 h; $p(\text{H}_2) = 20 \text{ atm}$; $T = 80^\circ\text{C}$. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %). R = prova effettuata impiegando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente.

Il catalizzatore omogeneo risulta molto attivo dal momento che, come riportato in **Tabella 14**, porta ad una completa conversione del substrato (**IX**); inoltre l'attività catalitica si mantiene praticamente inalterata per due ricicli.

In letteratura si riportano alcuni studi condotti sulla diversa concentrazione di biopolimero, nei quali si afferma che, concentrazioni biopolimero/acqua inferiori ad 1.0 g/L, portano alla precipitazione del catalizzatore a seguito della reazione, mentre concentrazioni superiori causano una diminuzione nella conversione del substrato (**IX**) [52], [75], [76].

Nella preparazione dei catalizzatori omogenei in questo lavoro di tesi, è stata utilizzata una concentrazione biopolimero/acqua di 7.3 g/L. Al fine di verificare quanto riportato negli studi sopracitati, sono state preparate specie catalitiche a concentrazione 0.50 g/L e 0.25 g/L biopolimero/acqua, ed in seguito sono state effettuate le prove di idrogenazione nelle medesime condizioni impiegate precedentemente (**Tabella 14**). Si veda la **Tabella 15**.

Tabella 15. Idrogenazione dell'acido levulinico (IX) catalizzata da **Rodio/unità ripetitiva CS** (rapporto molare 1/8) ottenuto a partire da $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Prova	Concentrazione	Conversione (%) ^a	X (%) ^a
1	0.50	100	100
2	0.25	100	100

Condizioni di reazione: S = substrato (IX) 0.2 mL (0.20 mmoli); Rh/substrato (rapporto molare) = 1/100; tempo = 16 h; $p(\text{H}_2)$ = 20 atm; T = 80°C. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %).

A seguito delle prove riportate in **Tabella 15**, si può affermare che in entrambi i casi la concentrazione di biopolimero non influenza l'andamento della reazione in fatto di conversione e selettività. Inoltre, a fine reazione, le soluzioni sono limpide e non presentano precipitati.

Sono state effettuate anche delle prove in catalisi eterogenea con i catalizzatori a base di rodio e rutenio ottenuti per riduzione con NaBH_4 delle soluzioni metallo/chitosano, utilizzando sempre un rapporto metallo/unità ripetitiva del chitosano 1/8 in quanto risulta la specie più stabile.

I risultati ottenuti per la specie catalitica derivata dal precursore a base di rodio preridotto, sono riportati in **Tabella 16**.

Tabella 16. Idrogenazione dell'acido levulinico (**IX**) catalizzata da **Rodio/unità ripetitiva CS** (rapporto molare **1/8**) ottenuto da $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ preridotto con NaBH_4 .

Prova	Rh/S (mol/mol)	t(h)	p(H ₂) (atm)	T (°C)	Conversione (%) ^a	X (%) ^a
1	1/100	16	20	80	100	100
2	1/100	16	10	80	100	100
3	1/100	4	10	80	1	1
4	1/100	16	10	50	100	100
4 R	1/100	16	10	50	68	68
5	1/100	16	5	50	36	36
6	1/200	16	10	50	40	40

Condizioni di reazione: S = substrato (**IX**) 0.5 mL (0.49 mmoli); solvente: 4 mL di H₂O. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %). R = prova effettuata impiegando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente.

La reazione è stata condotta in acqua e dato che anche il γ -valerolattone è idrosolubile, a fine reazione i prodotti vengono estratti con dietil etere ed il catalizzatore rimane confinato in fase acquosa, pronto per essere riutilizzato.

Le prove catalitiche riportate in **Tabella 16**, mostrano conversioni complete per il substrato (**IX**) nelle condizioni di 20 atmosfere di pressione e 80°C di temperatura per 16 ore, impiegando un rapporto catalizzatore/substrato (**IX**) 1/100 (prova 1), conversione che viene mantenuta anche dimezzando la pressione di idrogeno (prova 2). Tempi di reazioni più brevi, però (4h), hanno portato a conversioni praticamente trascurabili (prova 3). Lavorando alla pressione di 10 atm (prova 2) e abbassando la temperatura a 50°C (prova 4), si ottiene comunque una conversione completa dell'acido levulinico (**IX**). Tuttavia, dopo un primo riciclo (prova 4 R), la conversione si riduce al 68% di prodotto (**X**) mostrando un netto calo di attività.

Mantenendo le stesse condizioni di reazione, ma dimezzando la pressione di idrogeno (5 atm), si ottiene una bassa conversione (prova 5). Sempre nell'ottica dell'economicità del processo, mettendoci nelle stesse condizioni di reazione che avevano portato ad una conversione completa (prova 4), abbiamo dimezzato la

quantità di catalizzatore, ed è stata ottenuta una conversione di solo il 40% (prova 6). Si deduce pertanto che, sia una diminuzione di pressione che della quantità di catalizzatore, hanno un effetto negativo sull'attività del catalizzatore, provocando una netta diminuzione di conversione del substrato.

Considerati sia il minor costo del rutenio, che la sua buona attività nella riduzione del doppio legame carbonilico, sono state effettuate delle prove di idrogenazione utilizzando la specie catalitica eterogenea a base di rutenio. In **Tabella 17** sono riportati i risultati ottenuti dall'idrogenazione del substrato (**IX**).

Tabella 17. Idrogenazione dell'acido levulinico (**IX**) catalizzata da **Rutenio/unità ripetitiva CS** (rapporto molare **1/8**) ottenuto da RuCl_3 preridotto con NaBH_4 .

Prova	Solvente	Conversione (%) ^a	X (%) ^a
1	2-Propanolo	35	35
2	Acqua	100	100
2 R	Acqua	100	100
2 RR	Acqua	100	100
2 RRR	Acqua	100	100

Condizioni di reazione: S = substrato (**IX**) 0.2 mL (0.20 mmoli); Ru/substrato (rapporto molare) = 1/500; tempo = 16 h; $p(\text{H}_2) = 20 \text{ atm}$; $T (\text{°C}) = 80\text{°C}$. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %). R = prova effettuata impiegando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente.

È stato deciso di testare inizialmente l'attività della specie catalitica in 2-propanolo, che aveva dato i migliori risultati nell'idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (**I**), per poi confrontarla con quella in acqua (**Tabella 17**).

Emerge che il catalizzatore, a parità di condizioni di reazione, non è così attivo in 2-propanolo quanto lo è in acqua: infatti la prova 1 porta ad una conversione di appena il 35%, mentre in acqua (prova 2) è totale. Inoltre, la specie catalitica è attiva e stabile per tre ricicli, mantenendo inalterate sia la conversione, che la selettività (prove da 2 R a 2 RRR). Interpretare questo diverso comportamento, non è semplice, e a tutt'oggi non abbiamo una spiegazione plausibile. Avevamo inizialmente ipotizzato che in 2-propanolo si potesse formare, anche se solo parzialmente, l'acetale o l'emiacetale del gruppo chetonico, non risultando pertanto

più idrogenabile ma, un'analisi GC-MS della miscela di reazione, non ha evidenziato la presenza dell'acetale. Per verificare ulteriormente l'eventuale formazione della specie acetale, è stata effettuata una reazione nelle stesse condizioni operative, ma in assenza di idrogeno; anche in questo caso, un'analisi della miscela di reazione, ha mostrato solo la presenza dell'acido levulinico tale quale. Occorrerà pertanto condurre degli studi ulteriori per poter spiegare questa inibizione di attività in 2-propanolo.

Visti gli ottimi risultati ottenuti, sono state modificate le condizioni di reazione come riportato in **Tabella 18**.

Tabella 18. Idrogenazione dell'acido levulinico (**IX**) catalizzata da **Rutenio/unità ripetitiva CS** (rapporto molare **1/8**) ottenuto da RuCl_3 preridotto con NaBH_4 .

Prova	Ru/S (mol/mol)	t (h)	p(H ₂) (atm)	T (°C)	Conversione (%) ^a	X (%) ^a
1	1/100	4	20	80	100	100
2	1/100	4	5	80	100	100
3	1/100	4	5	50	100	100
4	1/100	4	2	50	100	100
4 R	1/100	4	2	50	100	100
5	1/100	4	1	50	100	100
5 R	1/100	4	1	50	91	91
5 RR	1/100	4	1	50	90	90
5 RRR	1/100	4	1	50	90	90
6	1/100	1	1	50	0	0
7	1/200	4	5	50	100	100
7 R	1/200	4	5	50	87	87
7 RR	1/200	4	5	50	85	85
7 RRR	1/200	4	5	50	81	81
8	1/200	4	2	50	38	38
9	1/200	2	5	50	51	51
10	1/500	4	5	50	26	26

Condizioni di reazione: S = substrato (IX) 0.5 mL (0.49 mmoli); solvente: 4 mL di H₂O. ^a Risultati determinati per via gascromatografica (area %). R = prova effettuata impiegando il catalizzatore recuperato dalla prova precedente.

In **Tabella 18**, le prime prove riportate sono state effettuate utilizzando un rapporto catalizzatore/substrato (**IX**) 1/100, ottenendo sempre conversioni complete, anche lavorando a 50°C ed 1 atmosfera di H₂ per 4 ore (prova 5). Le prove di riciclo (da 5 R a 5 RRR), comportano un leggero calo di attività e la conversione non scende mai sotto il 90%. In queste condizioni operative, però, la diminuzione del tempo di reazione ad una sola ora, ha portato ad una conversione praticamente nulla (prova 6), dimostrando così che, in condizioni molto blande, l'attivazione del catalizzatore è relativamente lenta. Considerata l'elevata attività di questa specie catalitica, si è pensato di dimezzare la quantità di catalizzatore, lavorando con un rapporto molare substrato/Ru 200/1. Dopo 4 ore a 50°C e 5 atm di H₂, la conversione è completa (prova 7), tuttavia, dopo il primo riciclo, si ha una diminuzione fino all'87% (prova 7 R). È interessante notare che l'attività del catalizzatore rimane grosso modo costante, intorno all'80%, anche in due ulteriori prove di riciclo (prove 7 RR e 7 RRR). Era stato ipotizzato che l'iniziale perdita di attività del catalizzatore riciclato fosse imputabile ad un fenomeno di *leaching*, ma un'analisi ICP massa della soluzione organica ha rivelato tracce trascurabili di metallo, inferiori allo 0.1%. Possiamo allora ipotizzare che la minore attività, possa essere dovuta o a una perdita del catalizzatore nella fase di separazione e recupero, o ad un avvelenamento accidentale, sempre durante questa operazione, per contatto del catalizzatore con l'aria. Sempre mantenendo il rapporto molare substrato/Ru 200/1, si osserva che la diminuzione o della pressione di idrogeno, o del tempo di reazione, porta ad una conversione decisamente bassa (prove 8 e 9). Una bassa attività catalitica si riscontra anche mantenendo sì la temperatura di 50°C, una pressione di 5 atm ed un tempo di reazione di 4 ore, ma impiegando un rapporto molare acido levulinico/Ru 500/1: la conversione infatti è inferiore al 30% (prova 10). Probabilmente, anche impiegando una quantità di catalizzatore piccola (rapporto molare acido levulinico/Ru 500/1), tempi di reazioni più lunghi o condizioni di reazione meno blande, potrebbero portare a conversioni maggiori.

Dalle prove effettuate, emerge che le migliori condizioni di idrogenazione dell'acido levulinico (**IX**) con il catalizzatore a base di rutenio, sono quelle effettuate impiegando un rapporto catalizzatore substrato 1/200, a 50°C e 5 atmosfere di pressione, ma non sono da sottovalutare le prove condotte a pressione ambiente, ovvero con un rapporto catalizzatore substrato 1/100, 50°C e 1 atmosfera di

pressione. Si tratta in ogni caso di condizioni di reazione blande, e, a seguito dei ricicli effettuati, si può confermare la stabilità del catalizzatore.

Alla luce dei risultati ottenuti, possiamo affermare che nel caso dell'idrogenazione dell'acido levulinico (**IX**), la specie catalitica contenente il rutenio, risulta più attiva di quella a base di rodio.

4. CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi, sono stati preparati sistemi catalitici idrosolubili a base di Rodio, a partire dal precursore $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a base di Rutenio, ottenuti a partire dal precursore RuCl_3 , e a base di Palladio, sintetizzati a partire dal precursore $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in ambiente acquoso utilizzando il chitosano cloridrato (CS) come stabilizzante del metallo.

Sono stati indagati, inoltre, diversi rapporti molari metallo/unità ripetitiva di chitosano, osservando che, nel caso del rodio, il rapporto molare 1/4 dà una specie poco stabile, mentre il catalizzatore preparato con il rapporto molare rodio/unità ripetitiva del chitosano 1/8, invece, è stabile nel tempo, per molti giorni dopo la sua preparazione. Inoltre, risulta attivo anche 30 giorni dopo essere stato sintetizzato.

Il sistema catalitico a base di rutenio sia nel rapporto molare 1/4, sia 1/8, risulta poco stabile in soluzione acquosa, con formazione di sospensioni nere. Può essere pertanto affermato che, in queste condizioni operative, il chitosano non è in grado di formare con il rutenio una specie catalitica idrosolubile stabile.

Infine, neanche il catalizzatore a base di Palladio nel molare Pd/unità ripetitiva del CS 1/8, risulta stabile poiché trascorse le 24 ore dalla preparazione, si nota la formazione di sospensioni gialle nel pallone di reazione.

Alla luce di ciò, è possibile affermare che le soluzioni omogenee preparate, ad eccezione del rodio, sono poco stabili; di conseguenza, sono stati preparati sistemi catalitici eterogenei di rodio, rutenio e palladio al fine di ottenere nanoparticelle metalliche stabilizzate dal chitosano. I catalizzatori sono stati caratterizzati mediante analisi IR, DSC, e TGA, dalle quali non emergono sostanziali differenze con le medesime analisi eseguite sul chitosano cloridrato. Per quanto riguarda l'analisi EDX, i metalli risultano dispersi omogeneamente nella matrice polimerica e non si notano zone a maggior concentrazione di metallo, come si osserverebbe nel caso di aggregazione delle particelle. Le immagini ottenute mediante il SEM, dimostrano che le particelle hanno dimensioni nell'ordine dei nanometri, come confermano anche le analisi XRD, e che hanno una distribuzione random all'interno del chitosano.

Le specie catalitiche ottenute, sono state impiegate in reazioni di idrogenazione in fase acquosa o in bifase acqua/THF, di substrati modello quali il 2-cicloesen-1-one (**I**) e la (*E*)-cinnamaldeide (**V**), e dell'acido levulinico (**IX**), importante *platform chemical* di forte interesse industriale.

La specie catalitica a base di Rodio, con il primo substrato modello, il 2-cicloesen-1-one (**I**), ha consentito di ottenere conversioni complete sia per il rapporto molare Rh/substrato 1/4 che 1/8, in condizioni di reazione blande, rispettivamente a 40°C e 25°C, 1 atmosfera, due ore di reazione e con un rapporto molare catalizzatore/substrato 1/1000. Il Rodio risulta selettivo nella riduzione del doppio legame carbonio-carbonio, tant'è che la selettività è quasi completa nei confronti del cicloesanone (**II**), con percentuali inferiori al 7% per l'alcol saturo (**III**). L'attività e la selettività della specie catalitica, sono state confermate anche nel caso del secondo substrato, la (*E*)-cinnamaldeide (**V**): infatti sono state ottenute conversioni complete e selettività maggiori nei confronti del 3-fenilpropanale (**VI**) con percentuali intorno al 70%. Per quanto riguarda l'acido levulinico (**IX**), sono state ottenute conversioni elevate e selettività nei confronti del γ -valerolattone (**X**).

In tutti i casi la specie catalitica risulta attiva per più ricicli.

Ci si è poi focalizzati sullo studio dei sistemi catalitici eterogenei ottenuti per pre riduzione con il sodio boroidruro. In tutti i casi è stato utilizzato il rapporto molare metallo/unità ripetitiva 1/8 poiché, come riportato in precedenza, risulta essere il più stabile.

Nel caso del Rodio, a parità di condizioni di reazione impiegate con la specie omogenea, il catalizzatore si è rivelato attivo nella riduzione del doppio legame carbonio-carbonio per tutti e tre i substrati, fornendo conversioni complete anche dopo più ricicli. Con il 2-cicloesen-1-one (**I**), risulta molto attivo anche a pressioni e temperatura ambiente, come nel caso del catalizzatore omogeneo, anche se in condizioni blande, l'eterogeneo, perde lievemente in attività. Nell'idrogenazione della (*E*)-cinnamaldeide (**V**), si ottengono comunque conversioni complete in condizioni di reazione relativamente blande, ma si osserva un aumento della produzione di alcol cinnamico (**VII**) di circa un 10% rispetto alla specie catalitica omogenea, pur restando comunque inferiore ai valori del 3-fenilpropanale (**VI**), il prodotto di reazione principale.

Con l'acido levulinico (**X**), si sono ottenute conversioni complete nelle medesime condizioni adottate in catalisi omogenea. In questo caso si è testata la diversa concentrazione g/L di biopolimero/acqua, notando che già a valori di 0.25 g/L, si ottengono i medesimi risultati, dunque si possono impiegare quantità inferiori di chitosano.

La specie catalitica a base di rutenio, è attiva in condizioni blande nell'idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (**I**), mentre per la (*E*)-cinnamaldeide (**V**), necessita di condizioni di idrogenazione più drastiche rispetto al rodio. Tuttavia, rispetto a quest'ultimo, è più attiva nell'idrogenazione dell'acido levulinico (**X**), permettendo di ottenere il γ -valerolattone (**XI**) con selettività complete ed in condizioni blande, ovvero a 50°C, 5 atmosfere e 4 ore di reazione con un rapporto molare catalizzatore/substrato 1/200. Tuttavia, portando il rapporto catalizzatore/substrato ad 1/100, il catalizzatore è attivo anche a pressione atmosferica.

Il rutenio risulta più attivo del rodio nel caso delle prove di riciclo.

Il catalizzatore ottenuto a partire dal palladio è molto attivo nella riduzione del doppio legame carbonio-carbonio, ma non per il gruppo chetonico, per tale motivo non è stato impiegato nell'idrogenazione dell'acido levulinico (**X**). Le prove condotte con 2-cicloesen-1-one (**I**) a pressione e temperature atmosferiche, e nelle condizioni più blande nell'idrogenazione della (*E*)-cinnamaldeide (**V**) (rapporto molare metallo/unità ripetitiva 1/500, 6 ore, 5 atm, 50°C), dimostrano come sia selettivo nella riduzione del doppio legame C=C, permettendo di ottenere conversioni complete ed elevate selettività; tuttavia risulta meno attivo del catalizzatore a base di rodio per le prove di riciclo.

5. PARTE SPERIMENTALE

5.1 Reagenti e solventi impiegati

- Acido levulinico (Sigma Aldrich)
- Acido nitrico (Sigma Aldrich)
- Acqua deuterata (Sigma Aldrich)
- Acqua distillata
- Acqua milliQ
- Alcol cinnamico (Sigma Aldrich)
- Azoto (SIAD)
- Chitosano cloridrato (G.T.C. Bio Corporation)
- Cicloesanololo (Sigma Aldrich)
- Cicloesanone (Sigma Aldrich)
- Dietil etere (Sigma Aldrich)
- (E)-Cinnamaldeide (Sigma Aldrich)
- Idrogeno (SIAD)
- Palladio (II) nitrato diidrato (Sigma Aldrich)
- Rutenio tricloruro anidro (Sigma Aldrich)
- Sodio boroidruro (Sigma Aldrich)
- Solfato di sodio (Sigma Aldrich)
- Tetraidrofurano (THF) (Sigma Aldrich)
- Tricloruro di rodio (III) triidrato (Sigma Aldrich)
- 2-Cicloesen-1- one (Sigma Aldrich)
- 2-Propanolo (Sigma Aldrich)
- 3-Fenilpropanale (Sigma Aldrich)
- 3-Fenilpropanolo (Sigma Aldrich)
- γ -Valerolattone (Sigma Aldrich)

5.2 Metodi analitici impiegati

5.2.1 Gascromatografia (GC)

Le analisi gascromatografiche sono state condotte allo scopo di effettuare analisi qualitative e quantitative dei prodotti ottenuti dalle reazioni di idrogenazione. Il gascromatografo utilizzato è il modello Agilent 6850 con colonna capillare HP-1 (30 m x 0.32 mm x 0.25 µm) e detector a ionizzazione di fiamma (FID).

In **Tabella 19**, si riportano le condizioni di lavoro per l'analisi dei prodotti di idrogenazione del 2-cicloesen-1-one.

Tabella 19. Condizioni di lavoro per l'analisi dei prodotti di idrogenazione del 2-cicloesen-1-one.

Colonna	HP-1
Temperatura iniettore	250°C
Pressione iniettore	606 bar
Flusso di azoto (gas carrier)	77.2 mL/min
Temperatura e tempo iniziali	50°C per 10 minuti
Prima rampa di temperatura	10°C/min fino a 250°C

In **Tabella 20** si riportano le condizioni di lavoro impiegate per l'analisi dei prodotti di idrogenazione dell'acido levulinico.

Tabella 20. Condizioni di lavoro per l'analisi dei prodotti di idrogenazione dell'acido levulinico.

Colonna	HP-1
Temperatura iniettore	250°C
Pressione iniettore	606 bar
Flusso di azoto (gas carrier)	88.8 mL/min
Temperatura e tempo iniziali	80°C per 10 minuti
Prima rampa di temperatura	10°C/min fino a 250°C

In **Tabella 21** si riportano le condizioni di lavoro impiegate per l'analisi dei prodotti di idrogenazione della cinnamaldeide.

Tabella 21. Condizioni di lavoro per l'analisi dei prodotti di idrogenazione della cinnamaldeide.

Colonna	HP-1
Temperatura iniettore	250°C
Pressione iniettore	606 bar
Flusso di azoto (gas carrier)	76.1 mL/min
Temperatura e tempo iniziali	100°C per 5 minuti
Prima rampa di temperatura	10°C/min fino a 250°C

5.2.2 FT-IR

Lo strumento utilizzato è uno spettrometro FT-IR Spectrum One, Perkin Elmer precisely.

5.2.3 Termogravimetria (TGA) e calorimetria a scansione differenziale (DSC)

Lo strumento utilizzato è Linseis STA PT-1000 con una rampa di riscaldamento di 20°C/min da 30°C fino a 400°C ed una rampa di raffreddamento di 60°C/min fino a 30°C sotto un flusso costante di azoto di 17 mL/min.

5.2.4 NMR

Gli spettri NMR sono stati registrati con lo strumento Bruker Avance 300 operando ad una frequenza di 300 MHz in solvente acqua deuterata e ad una temperatura di 343 K.

5.2.5 ICP MASSA

Le analisi ICP massa sono state eseguite con l'ICP MS OES DV 5300, Perkin Elmer.

5.2.6 Analisi XRD

Le analisi XRD sono state effettuate con un diffrattometro Bragg-Brentano Empyrean Panalytical utilizzando come sorgente della radiazione X un anodo di rame. Sono stati registrati i riflessi da 4 a 100°, con un'acquisizione in continuo della durata di 80 secondi.

5.3 Purificazione della cinnamaldeide (V)

La cinnamaldeide è stata purificata mediante distillazione a pressione ridotta, il punto di ebollizione è 140°C ad una pressione di 20 mm di Hg.

5.4 Preparazione dei catalizzatori

5.4.1 Precursore catalitico ottenuto da $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ e Chitosano (CS) rapporto molare 1/4

In un pallone a due colli da 25 mL, dotato di ancoretta magnetica, sono stati inseriti 5 mL di acqua distillata e 18.2 mg (0.0927 mmol) di chitosano cloridrato e sono stati lasciati sotto agitazione fino alla formazione di una soluzione omogenea. Successivamente vengono inseriti, sotto flusso di azoto, 6 mg (0.0232 mmol) di cloruro di rodio triidrato per l'ottenimento di una soluzione con rapporto molare Rh/CS 1/4. Non appena si aggiunge il rodio triidrato, la soluzione si colora di rosa acceso, presentandosi limpida e trasparente. La soluzione viene mantenuta sotto agitazione in atmosfera inerte per 24 ore, trascorse le quali si nota che il colore diventa prima rosa pallido e poi vira al giallo. La soluzione rimane limpida per diversi giorni. Sono state prelevate piccole aliquote all'occorrenza per le reazioni di idrogenazione.

5.4.2 Precursore catalitico ottenuto da $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ e Chitosano (CS) rapporto molare 1/8

In un pallone a due colli da 25 mL, dotato di ancoretta magnetica, sono stati inseriti 5 mL di acqua distillata e 36.4 mg (0.183 mmol) di chitosano cloridrato e sono stati lasciati sotto agitazione fino alla formazione di una soluzione omogenea. Successivamente vengono inseriti, sotto flusso di azoto, 6 mg (0.0232 mmol) di cloruro di rodio triidrato per l'ottenimento di una soluzione con rapporto molare Rh/CS 1/8. Non appena si aggiunge il rodio triidrato, la soluzione si colora di rosa acceso, si presenta limpida e trasparente. La soluzione viene mantenuta sotto agitazione in atmosfera inerte per 24 ore, notando che il colore passa ad un rosa pallido pur rimanendo sempre limpido. Sono state prelevate piccole aliquote all'occorrenza per le reazioni di idrogenazione.

5.4.3 Precursore catalitico ottenuto da $RuCl_3$ e Chitosano (CS) in rapporto molare 1/4

In un pallone a due colli da 25 mL, dotato di ancoretta magnetica, sono stati inseriti 5 mL di acqua distillata e 18.2 mg (0.0927 mmol) di chitosano cloridrato e sono stati lasciati sotto agitazione fino alla formazione di una soluzione omogenea.

Successivamente vengono inseriti, sotto flusso di azoto, 4.76 mg (0.0232 mmol) di rutenio tricloruro anidro per l'ottenimento di una soluzione con rapporto molare Ru/CS 1/4. Non appena si aggiunge il rutenio tricloruro, la soluzione si colora di viola scuro, tuttavia si presenta limpida e trasparente. La soluzione viene mantenuta sotto agitazione in atmosfera inerte per 24 ore, notando che il colore diventa nero con la formazione di sospensioni.

5.4.4 Precursore catalitico ottenuto da $RuCl_3$ e Chitosano (CS) in rapporto molare 1/8

In un pallone a due colli da 25 mL, dotato di ancoretta magnetica, sono stati inseriti 5 mL di acqua distillata e 36.4 mg (0.183 mmol) di chitosano cloridrato e sono stati lasciati sotto agitazione fino alla formazione di una soluzione omogenea. Successivamente vengono inseriti, sotto flusso di azoto, 4.76 mg (0.0232 mmol) di rutenio tricloruro anidro per l'ottenimento di una soluzione con rapporto molare Ru/CS 1/8. Non appena si aggiunge il rutenio tricloruro, la soluzione si colora di viola scuro, tuttavia si presenta limpida e trasparente. La soluzione viene mantenuta sotto agitazione in atmosfera inerte per 24 ore, notando che il colore è scuro, con la presenza di sospensioni nere nel pallone di reazione.

5.4.5 Precursore catalitico ottenuto da $RuCl_3$ e Chitosano (CS) in rapporto molare 1/16

In un pallone a due colli da 25 mL, dotato di ancoretta magnetica, sono stati inseriti 10 mL di acqua distillata e 72.8 mg (0.374 mmol) di chitosano cloridrato e sono stati lasciati sotto agitazione fino alla formazione di una soluzione omogenea. Successivamente vengono inseriti, sotto flusso di azoto, 4.76 mg (0.0232 mmol) di rutenio tricloruro anidro per l'ottenimento di una soluzione con rapporto molare Ru/CS 1/16. Non appena si aggiunge il rutenio tricloruro, la soluzione si colora di viola scuro, tuttavia si presenta limpida e trasparente. La soluzione viene

mantenuta sotto agitazione in atmosfera inerte per 24 ore, notando che il colore è scuro e che in soluzione sono presenti sospensioni nere.

5.4.6 Precursore catalitico ottenuto da $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ e Chitosano (CS) in rapporto molare 1/8

In un pallone a due colli da 25 mL, dotato di ancorotta magnetica, sono stati inseriti 5 mL di acqua distillata e 36.4 mg (0.183 mmol) di chitosano cloridrato e sono stati lasciati sotto agitazione fino alla formazione di una soluzione omogenea. Successivamente vengono inseriti, sotto flusso di azoto, 5.20 mg (0.0232 mmol) di palladio nitrato diidrato per l'ottenimento di una soluzione con rapporto molare Pd/CS 1/8. Non appena si aggiunge il palladio nitrato, la soluzione si colora di giallo intenso e si presenta limpida e trasparente. La soluzione viene mantenuta sotto agitazione in atmosfera inerte per 24 ore.

5.5 Preparazione dei catalizzatori eterogenei

5.5.1 Preparazione di nanoparticelle di $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ stabilizzate con chitosano (CS) utilizzando $NaBH_4$ come riducente (rapporto molare Rh/CS 1/8)

In un pallone a due colli da 150 mL, dotato di ancorotta magnetica, sono stati inseriti, sotto flusso di azoto, 10 mL di acqua distillata e 367 mg (1.86 mmol) di chitosano cloridrato e sono stati lasciati sotto agitazione fino alla formazione di una soluzione omogenea. Successivamente vengono inseriti, sotto flusso di azoto, 61.0 mg (0.232 mmol) di rodio tricloruro. Immediatamente nel pallone di reazione è stata gocciolata una soluzione di 200 mg (0.529 mmol) di $NaBH_4$ disciolti in 50 mL di acqua. La soluzione è stata lasciata in atmosfera di azoto, sotto agitazione, per 24 ore. Il rodio tricloruro si scioglie bene in acqua, conferisce una colorazione rosa acceso alla soluzione; non appena è stato aggiunto il $NaBH_4$, si denota la presenza di schiuma dovuta allo sviluppo di H_2 gassoso e la soluzione diventa nera con la presenza di un solido.

Il precursore catalitico è stato centrifugato e posto in essiccatore per una notte allo scopo di eliminare la parte acquosa ed ottenere un catalizzatore solido.

5.5.2 Preparazione di nanoparticelle di RuCl₃ stabilizzate con chitosano (CS) utilizzando NaBH₄ come riducente (rapporto molare Ru/CS 1/8)

In un pallone a due colli da 150 mL, dotato di ancoretta magnetica, sono stati inseriti, sotto flusso di azoto, 10 mL di acqua distillata e 360 mg (1.82 mmol) di chitosano cloridrato e sono stati lasciati sotto agitazione fino alla formazione di una soluzione omogenea. Successivamente vengono inseriti, sotto flusso di azoto, 47.0 mg (0.227 mmol) di rutenio tricloruro anidro. Immediatamente nel pallone di reazione è stata gocciolata una soluzione di 196 mg (5.17 mmol) di NaBH₄ disciolti in 48 mL di acqua. La soluzione è stata lasciata in atmosfera di azoto, sotto agitazione, per 24 ore. Il rutenio tricloruro si scioglie bene in acqua, conferendo una colorazione viola/nera alla soluzione; non appena è stato aggiunto il NaBH₄, si denota la presenza di schiuma dovuta allo sviluppo di H₂ gassoso, la soluzione diventa nera e si ha la formazione di un solido.

Il precursore catalitico è stato centrifugato e posto in essiccatore per una notte allo scopo di eliminare la parte acquosa ed ottenere un catalizzatore solido.

5.5.3 Preparazione di nanoparticelle di Pd stabilizzate con chitosano (CS) utilizzando NaBH₄ come riducente (rapporto molare Pd/CS 1/8)

In un pallone a due colli da 150 mL, dotato di ancoretta magnetica, sono stati inseriti, sotto atmosfera di azoto, 10 mL di acqua distillata e 317 mg (1.60 mmol) di chitosano cloridrato. Una volta sciolto il chitosano, sono stati addizionati 53.0 mg (0.200 mmol) di palladio nitrato diidrato, notando che la soluzione si colora di giallo. Dopo 10 minuti, nel pallone di reazione è stata gocciolata una soluzione di 198 mg (5.17 mmol) di NaBH₄ disciolti in 48 mL di acqua. La soluzione è stata lasciata in atmosfera di azoto, sotto agitazione, per 24 ore. Non appena è stato aggiunto il NaBH₄, si denota la presenza di schiuma dovuta allo sviluppo di H₂ gassoso e la formazione di un solido nero. Inoltre, la soluzione diventa molto densa; pertanto, sono stati aggiunti ulteriori 10 mL di acqua.

Il precursore catalitico è stato centrifugato e posto in essiccatore per una notte allo scopo di eliminare la parte acquosa ed ottenere un catalizzatore solido.

5.6 Prove catalitiche

5.6.1 Procedura generale per le reazioni in autoclave

Le reazioni a pressione superiore rispetto a quella atmosferica, sono state effettuate in autoclave. In essa si inserisce un provettone dal volume di 50 mL dotato di ancoretta magnetica, tappo forato e contenente sia i reagenti che il catalizzatore. L'autoclave in acciaio ha un volume di 150 mL, è costituita da un corpo, dotato di un'incamiciatura esterna per il passaggio del glicole, di una testa, a sua volta dotata di due rubinetti, per l'introduzione e lo sfiato dei gas, e di un manometro tarato fino a 250 bar. L'agitazione è garantita da un'ancoretta e un agitatore magnetico e la temperatura è mantenuta costante da un termostato Haake K20, Thermo Electron Corporation.

5.6.2 Idrogenazione di 2-Cicloesen-1-one (I) in catalisi omogenea

In un provettone da 50 mL dotato di ancoretta magnetica, si inseriscono, sotto flusso di azoto e rispettando l'ordine, il solvente, ovvero 4 mL di acqua, 0.1 mL (1.03 mmol) di 2-Cicloesen-1-one ed il catalizzatore nella quantità desiderata (si vedano le tabelle relative alle prove effettuate). Il provettone viene poi tappato con un tappo forato e inserito nell'autoclave. L'autoclave viene caricata con l'idrogeno alla pressione scelta, collegata ad un bagno ad olio termostatato alla temperatura di reazione e lasciata in agitazione per il tempo desiderato con l'utilizzo di una piastra magnetica.

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

Per l'estrazione dei prodotti, vengono addizionate due aliquote da 5 mL di dietil etere alla miscela di reazione acquosa sotto agitazione. Si separa la fase organica, la si anidrifca con Na_2SO_4 e la si analizza mediante gascromatografia. La fase acquosa rimasta nel provettone, viene sottoposta ad un flusso di azoto allo scopo di eliminare eventuali tracce di dietil etere rimaste, si addiziona la quantità stabilita di substrato fresco e la si riutilizza per il riciclo.

5.6.3 Idrogenazione della (E)-cinnamaldeide (V) in catalisi omogenea

In un provettone da 50 mL dotato di ancorotta magnetica, si inseriscono, sotto flusso di azoto e rispettando l'ordine, il solvente, ovvero 2 mL di acqua e 2 mL di THF, 0.1 mL (0.79 mmol) di cinnamaldeide ed il catalizzatore nella quantità desiderata (si vedano le tabelle relative alle prove effettuate). Il provettone viene poi tappato con un tappo forato ed inserito nell'autoclave. L'autoclave viene collegata ad un bagno ad olio termostato alla temperatura di reazione e lasciata in agitazione per il tempo desiderato con l'utilizzo di una piastra magnetica.

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

Per l'estrazione dei prodotti, vengono addizionate due aliquote da 5 mL di dietil etere alla miscela di reazione acquosa sotto agitazione. Si separa la fase organica, la si anidrifca con Na₂SO₄ e la si analizza mediante gascromatografia. La fase acquosa rimasta nel provettone, viene sottoposta ad un flusso di azoto allo scopo di eliminare eventuali tracce di dietil etere rimaste, si addiziona la quantità stabilita di substrato fresco e la si riutilizza per il riciclo.

5.6.4 Idrogenazione dell'acido levulinico (IX) in catalisi omogenea

In un provettone da 50 mL dotato di ancorotta magnetica, si inseriscono, sotto flusso di azoto e rispettando l'ordine, il solvente, ovvero 4 mL di acqua, 0.5 mL (0.49 mmol) di acido levulinico ed il catalizzatore nella quantità desiderata (si vedano le tabelle relative alle prove effettuate). Il provettone viene poi tappato con un tappo forato ed inserito nell'autoclave. L'autoclave viene caricata con l'idrogeno alla pressione scelta, collegata ad un bagno ad olio termostato alla temperatura di reazione e lasciata in agitazione per il tempo desiderato con l'utilizzo di una piastra magnetica.

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

Per l'estrazione dei prodotti, vengono addizionate due aliquote da 5 mL di dietil etere alla miscela di reazione acquosa sotto agitazione. Si separa la fase organica, la si anidrifca con Na₂SO₄ e la si analizza mediante gascromatografia. La fase acquosa rimasta nel provettone, viene sottoposta ad un flusso di azoto allo scopo di eliminare eventuali tracce di dietil etere rimaste, si addiziona la quantità stabilita di substrato fresco e la si riutilizza per il riciclo.

5.6.5 Idrogenazione di 2-Cicloesen-1-one (I) in catalisi eterogenea con solvente acquoso

In un provettone da 50 mL dotato di ancoretta magnetica, si inseriscono, sotto flusso di azoto e rispettando l'ordine, il solvente, ovvero 4 mL di acqua, 0.1 mL (1.03 mmol) di 2-Cicloesen-1-one ed il catalizzatore nella quantità desiderata (si vedano le tabelle relative alle prove effettuate). Il provettone viene poi tappato con un tappo forato e inserito nell'autoclave. L'autoclave viene caricata con l'idrogeno alla pressione scelta, collegata ad un bagno ad olio termostato alla temperatura di reazione e lasciata in agitazione per il tempo desiderato con l'utilizzo di una piastra magnetica.

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

Per l'estrazione dei prodotti, vengono addizionate tre aliquote da 5 mL di dietilere alla miscela di reazione acquosa sotto agitazione. Si separa la fase organica, la si anidifica con Na₂SO₄ e la si analizza mediante gascromatografia. La fase acquosa rimasta nel provettone, viene sottoposta ad un flusso di azoto allo scopo di eliminare eventuali tracce di dietil etere rimaste, si addiziona la quantità stabilita di substrato fresco e la si riutilizza per il riciclo.

5.6.6 Idrogenazione della (E)-cinnamaldeide (V) in catalisi eterogenea

In un provettone da 50 mL dotato di ancoretta magnetica, si inseriscono, sotto flusso di azoto e rispettando l'ordine, il solvente, ovvero 2 mL di acqua e 2 mL di THF, 0.1 mL (0.79 mmol) di cinnamaldeide ed il catalizzatore nella quantità desiderata (si vedano le tabelle relative alle prove effettuate). Il provettone viene poi tappato con un tappo forato ed inserito nell'autoclave. L'autoclave viene collegata ad un bagno ad olio termostato alla temperatura di reazione, e lasciata in agitazione per il tempo desiderato con l'utilizzo di una piastra magnetica.

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

Per l'estrazione dei prodotti, vengono addizionate tre aliquote da 5 mL di dietil etere alla miscela di reazione acquosa sotto agitazione. Si separa la fase organica, la si anidifica con Na₂SO₄ e la si analizza mediante gascromatografia. La fase acquosa

rimasta nel provettone, viene sottoposta ad un flusso di azoto allo scopo di eliminare eventuali tracce di dietil etere rimaste, si aggiunge la quantità stabilita di substrato fresco e la si riutilizza per il riciclo.

5.6.7 Idrogenazione dell'acido levulinico (IX) in catalisi eterogenea con solvente acquoso

In un provettone da 50 mL dotato di ancoretta magnetica, si inseriscono, sotto flusso di azoto e rispettando l'ordine, il solvente, ovvero 4 mL di acqua, 0.5 mL (0.49 mmol) di acido levulinico ed il catalizzatore nella quantità desiderata (si vedano le tabelle relative alle prove effettuate). Il provettone viene poi tappato con un tappo forato ed inserito nell'autoclave. L'autoclave viene caricata con l'idrogeno alla pressione scelta, collegata ad un bagno ad olio termostato alla temperatura di reazione e lasciata in agitazione per il tempo desiderato con l'utilizzo di una piastra magnetica.

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

Per l'estrazione dei prodotti, vengono addizionate tre aliquote da 5 mL di dietil etere alla miscela di reazione acquosa sotto agitazione. Si separa la fase organica, la si anidifica con Na_2SO_4 e la si analizza mediante gascromatografia. La fase acquosa rimasta nel provettone, viene sottoposta ad un flusso di azoto allo scopo di eliminare eventuali tracce di dietil etere rimaste, si aggiunge la quantità stabilita di substrato fresco e la si riutilizza per il riciclo.

5.6.8 Idrogenazione di 2-Cicloesen-1-one (I) in catalisi eterogenea con solvente organico

In un provettone da 50 mL dotato di ancoretta magnetica, si inseriscono, sotto flusso di azoto e rispettando l'ordine, il solvente, ovvero 4 mL di 2-Propanolo, 0.1 mL (1.03 mmol) di 2-Cicloesen-1-one ed il catalizzatore nella quantità desiderata (si vedano le tabelle relative alle prove effettuate). Il provettone viene poi tappato con un tappo forato e inserito nell'autoclave. L'autoclave viene caricata con l'idrogeno alla pressione scelta, collegata ad un bagno ad olio termostato alla temperatura di reazione e lasciata in agitazione per il tempo desiderato con l'utilizzo di una piastra magnetica.

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

La miscela di reazione viene iniettata direttamente nel gascromatografo. Al termine dell'analisi, viene posta in una *vial* per essere centrifugata, si elimina il solvente organico, si insuffla azoto e si conserva il catalizzatore che viene nuovamente utilizzato addizionandovi solvente e substrato fresco.

5.6.9 Idrogenazione dell'acido levulinico (IX) in catalisi eterogenea con solvente organico

In un provettone da 50 mL dotato di ancoretta magnetica, si inseriscono, sotto flusso di azoto e rispettando l'ordine, il solvente, ovvero 4 mL di dietil etere, 0.5 mL (0.49 mmol) di acido levulinico ed il catalizzatore nella quantità desiderata (si vedano le tabelle relative alle prove effettuate). Il provettone viene poi tappato con un tappo forato ed inserito nell'autoclave. L'autoclave viene caricata con l'idrogeno alla pressione scelta, collegata ad un bagno ad olio termostato alla temperatura di reazione e lasciata in agitazione per il tempo desiderato con l'utilizzo di una piastra magnetica.

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

La miscela di reazione viene iniettata direttamente nel gascromatografo. Al termine dell'analisi, viene posta in una *vial* per essere centrifugata, si elimina il solvente organico, si insuffla azoto e si conserva il catalizzatore che viene nuovamente utilizzato addizionandovi solvente e substrato fresco.

5.7 Preparazione del campione per la valutazione del *leaching* mediante analisi ICP-MS

La fase organica, precedentemente separata dalla fase acquosa, è stata raccolta in un pallone, sottoposta al rotavapor al fine di eliminare tutto il dietil etere ed estrarre il metallo eventualmente presente. La parte estratta viene introdotta in un matraccio da 10 mL e portata a volume con acqua milliQ ed acido nitrico.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] K. H. Wolff, 'Textile Bleaching and the Birth of the Chemical Industry', *Bus. Hist. Rev.*, vol. 48, no. 2, pp. 143–163, 1974, doi: 10.2307/3112839.
- [2] F. Aftalion, 'A History of the International Chemical Industry', *Science*, vol. 254, pp. 588–589, 1991.
- [3] A. Barona, B. Etxebarria, A. Aleksanyan, G. Gallastegui, N. Rojo, and E. Diaz-Tena, 'A Unique Historical Case to Understand the Present Sustainable Development', *Sci Eng Ethics*, vol. 24, no. 1, pp. 261–274, 2018, doi: 10.1007/s11948-017-9891-5.
- [4] B. L. Ligon, 'Penicillin: its discovery and early development', *Seminars in Pediatric Infectious Diseases*, vol. 15, no. 1, pp. 52–57, Jan. 2004, doi: 10.1053/j.spid.2004.02.001.
- [5] 'Storia della plastica', Corepla - Consorzio Nazionale per la Raccolta, il Riciclo e il Recupero degli imballaggi in Plastica. Accessed: Aug. 23, 2023. [Online]. Available: <https://www.corepla.it/storia-della-plastica>
- [6] H. G. Schröter, 'Strategic R&D as an answer to the oil crisis. West and east German investment in coal refinement and the chemical industries, 1970–1990', *History and Technology*, vol. 16, no. 4, pp. 383–402, 2000, doi: 10.1080/07341510008581975.
- [7] H. Kargbo, J. S. Harris, and A. N. Phan, "'Drop-in" fuel production from biomass: Critical review on techno-economic feasibility and sustainability', *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 135, p. 110168, 2021, doi: 10.1016/j.rser.2020.110168.
- [8] W. D. Bancroft, 'Wilhelm Ostwald, the great protagonist. Part I', *J. Chem. Educ.*, vol. 10, no. 9, p. 539, 1933, doi: 10.1021/ed010p539.
- [9] A. Lapkin and D. J. C. Constable, *Green Chemistry Metrics-Measuring and Monitoring Sustainable Process*. New York: Wiley, 2008.
- [10] T. Chen, H. Kim, S. Pan, P. Tseng, and Y. Lin, 'Implementation of green chemistry principles in circular economy system towards sustainable development goals: Challenges and perspectives', *Science of the Total Environment*, vol. 716, pp. 1–16, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136998>.
- [11] P. T. Anastas and J. J. Breen, 'Design for the environment and Green Chemistry: The heart and soul of industrial ecology', *Journal of Cleaner Production*, vol. 5, no. 1, pp. 97–102, 1997, doi: 10.1016/S0959-6526(97)00025-5.
- [12] P. Anastas and N. Eghbali, 'Green Chemistry: Principles and Practice', *Chem. Soc. Rev.*, vol. 39, no. 1, pp. 301–312, 2010, doi: 10.1039/B918763B.
- [13] R. Schlögl, 'Heterogeneous Catalysis', *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 54, no. 11, pp. 3465–3520, 2015, doi: 10.1002/anie.201410738.
- [14] P. J. Deuss, K. Barta, and J. G. de Vries, 'Homogeneous catalysis for the conversion of biomass and biomass-derived platform chemicals', *Catal. Sci. Technol.*, vol. 4, no. 5, pp. 1174–1196, 2014, doi: 10.1039/C3CY01058A.
- [15] V. D. Lechuga-Islas, D. M. Sánchez-Cerrillo, S. Stumpf, R. Guerrero-Santos, U. S. Schubert, and C. Guerrero-Sánchez, 'Thermo-responsive polymer catalysts for polyester recycling processes: switching from homogeneous catalysis to heterogeneous separations', *Polym. Chem.*, vol. 14, no. 16, pp. 1893–1904, 2023, doi: 10.1039/D2PY01520J.
- [16] X. Zhang *et al.*, 'Core-Shell Nanoreactors for Efficient Aqueous Biphasic Catalysis', *Chemistry – A European Journal*, vol. 20, no. 47, pp. 15505–15517, 2014, doi: 10.1002/chem.201403819.
- [17] W. Keim, 'Oligomerization of Ethylene to α -Olefins: Discovery and Development of the Shell Higher Olefin Process (SHOP)', *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, no. 48, pp. 12492–12496, 2013, doi: 10.1002/anie.201305308.

- [18] C. Capello, U. Fischer, and K. Hungerbühler, 'What is a green solvent? A comprehensive framework for the environmental assessment of solvents', *Green Chem.*, vol. 9, no. 9, p. 927, 2007, doi: 10.1039/b617536h.
- [19] F. Zhou, Z. Hearne, and C.-J. Li, 'Water—the greenest solvent overall', *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, vol. 18, pp. 118–123, 2019, doi: 10.1016/j.cogsc.2019.05.004.
- [20] F. Westall and A. Brack, 'The Importance of Water for Life', *Space Sci Rev*, vol. 214, no. 2, p. 50, 2018, doi: 10.1007/s11214-018-0476-7.
- [21] L. Lajoie, A.-S. Fabiano-Tixier, and F. Chemat, 'Water as Green Solvent: Methods of Solubilisation and Extraction of Natural Products—Past, Present and Future Solutions', *Pharmaceuticals*, vol. 15, no. 12, p. 1507, 2022, doi: 10.3390/ph15121507.
- [22] Y. Gu, J. R. Norton, F. Salahi, V. G. Lisnyak, Z. Zhou, and S. A. Snyder, 'Highly Selective Hydrogenation of C=C Bonds Catalyzed by a Rhodium Hydride', *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 143, no. 25, pp. 9657–9663, 2021, doi: 10.1021/jacs.1c04683.
- [23] Z. Jiang, Q. Pan, J. Xu, and T. Fang, 'Current situation and prospect of hydrogen storage technology with new organic liquid', *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 30, pp. 17442–17451, 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.199.
- [24] E. Baráth, 'Hydrogen Transfer Reactions of Carbonyls, Alkynes, and Alkenes with Noble Metals in the Presence of Alcohols/Ethers and Amines as Hydrogen Donors', *Catalysts*, vol. 8, no. 12, Art. no. 12, 2018, doi: 10.3390/catal8120671.
- [25] V. Novotny, 'Blue hydrogen can be a source of green energy in the period of decarbonization', *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 48, no. 20, pp. 7202–7218, 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.11.095.
- [26] J. Magano and J. R. Dunetz, 'Large-Scale Carbonyl Reductions in the Pharmaceutical Industry', *Org. Process Res. Dev.*, vol. 16, no. 6, pp. 1156–1184, 2012, doi: 10.1021/op2003826.
- [27] G. J. Hutchings, R. P. K. Wells, and J. E. Bailie, 'Heterogeneous Catalytic Hydrogenation', *Science Progress*, vol. 3, no. 82, pp. 233–250, 1999.
- [28] J. Pritchard, G. A. Filonenko, R. van Putten, E. J. M. Hensen, and E. A. Pidko, 'Heterogeneous and homogeneous catalysis for the hydrogenation of carboxylic acid derivatives: history, advances and future directions', *Chemical Society Reviews*, vol. 44, no. 11, pp. 3808–3833, 2015, doi: 10.1039/C5CS00038F.
- [29] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, and G. Wilkinson, 'The preparation and properties of tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) and some reactions thereof including catalytic homogeneous hydrogenation of olefins and acetylenes and their derivatives', *J. Chem. Soc.*, vol. A, pp. 1711–1732, 1966, doi: 10.1039/J19660001711.
- [30] S. Paganelli and N. Massimi, 'UTILIZZO DI LEGANTI BIOBASED PER LA PRODUZIONE DI CATALIZZATORI IDROSOLUBILI'.
- [31] B. Geng, Z. Jin, T. Li, and X. Qi, 'Preparation of chitosan-stabilized Fe₀ nanoparticles for removal of hexavalent chromium in water', *Science of The Total Environment*, vol. 407, no. 18, pp. 4994–5000, 2009, doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.05.051.
- [32] Á. Molnár, 'The use of chitosan-based metal catalysts in organic transformations', *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 388, pp. 126–171, 2019, doi: 10.1016/j.ccr.2019.02.018.
- [33] C. Qin, H. Li, Q. Xiao, Y. Liu, J. Zhu, and Y. Du, 'Water-solubility of chitosan and its antimicrobial activity', *Carbohydrate Polymers*, vol. 63, no. 3, pp. 367–374, 2006, doi: 10.1016/j.carbpol.2005.09.023.
- [34] K. Divya, S. Rebello, and M. S. Jisha, 'A Simple Effective Method for Extraction of High Purity Chitosan from Shrimp Shell Waste', *ResearchGate*, pp. 141–145, 2014, doi: 10.15224.

- [35] A. El Kadib, 'Chitosan as a Sustainable Organocatalyst: A Concise Overview', *ChemSusChem*, vol. 8, no. 2, pp. 217–244, 2015, doi: 10.1002/cssc.201402718.
- [36] C. K. S. Pillai, W. Paul, and C. P. Sharma, 'Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation', *Progress in Polymer Science*, vol. 34, no. 7, pp. 641–678, 2009, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2009.04.001.
- [37] P. Kumar Panda, P. Dash, Y.-H. Chang, and J.-M. Yang, 'Improvement of chitosan water solubility by fumaric acid modification', *Materials Letters*, vol. 316, p. 132046, 2022, doi: 10.1016/j.matlet.2022.132046.
- [38] S. Tripathi, G. K. Mehrotra, and P. K. Dutta, 'Physicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan–PVA film for food packaging applications', *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 45, no. 4, pp. 372–376, Nov. 2009, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2009.07.006.
- [39] S. Naskar, S. Sharma, and K. Kuotsu, 'Chitosan-based nanoparticles: An overview of biomedical applications and its preparation', *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, vol. 49, pp. 66–81, 2019, doi: 10.1016/j.jddst.2018.10.022.
- [40] S. Bratskaya, S. Schwarz, and D. Chervonetsky, 'Comparative study of humic acids flocculation with chitosan hydrochloride and chitosan glutamate', *Water Research*, vol. 38, no. 12, pp. 2955–2961, 2004, doi: 10.1016/j.watres.2004.03.033.
- [41] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El Sayed, 'Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes', *Chem. Rev.*, vol. 105, pp. 1025–1102, 2005, doi: 10.1021/cr030063a.
- [42] M. Lee, B.-Y. Chen, and W. Den, 'Chitosan as a Natural Polymer for Heterogeneous Catalysts Support: A Short Review on Its Applications', *Applied Sciences*, vol. 5, no. 4, pp. 1272–1283, 2015, doi: 10.3390/app5041272.
- [43] E. Guibal, 'Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review', *Progress in Polymer Science*, vol. 30, no. 1, pp. 71–109, 2005, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2004.12.001.
- [44] R. B. N. Baig, M. N. Nadagouda, and R. S. Varma, 'Ruthenium on chitosan: a recyclable heterogeneous catalyst for aqueous hydration of nitriles to amides', *Green Chem.*, vol. 16, no. 4, p. 2122, 2014, doi: 10.1039/c3gc42004c.
- [45] L. Z. Nikoshvili, B. B. Tikhonov, P. E. Ivanov, P. Y. Stadolnikova, M. G. Sulman, and V. G. Matveeva, 'Recent Progress in Chitosan-Containing Composite Materials for Sustainable Approaches to Adsorption and Catalysis', *Catalysts*, vol. 13, no. 2, p. 367, 2023, doi: 10.3390/catal13020367.
- [46] M. Adlim, M. Abu Bakar, K. Y. Liew, and J. Ismail, 'Synthesis of chitosan-stabilized platinum and palladium nanoparticles and their hydrogenation activity', *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 212, no. 1–2, pp. 141–149, 2004, doi: 10.1016/j.molcata.2003.08.012.
- [47] J. Liu, P. Li, R. Jiang, X. Zheng, and P. Liu, 'Ru Nanoparticles Immobilized on Chitosan as Effective Catalysts for Boosting NH_3BH_3 Hydrolysis', *ChemCatChem*, vol. 13, no. 19, pp. 4142–4150, 2021, doi: 10.1002/cctc.202100781.
- [48] S. Tripathi, G. K. Mehrotra, and P. K. Dutta, 'Physicochemical and bioactivity of cross-linked chitosan–PVA film for food packaging applications', *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 45, no. 4, pp. 372–376, 2009, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2009.07.006.
- [49] M. Lavertu *et al.*, 'A validated ^1H NMR method for the determination of the degree of deacetylation of chitosan', *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 32, no. 6, pp. 1149–1158, 2003, doi: 10.1016/S0731-7085(03)00155-9.
- [50] X. Liu, B. Lin, Z. Zhang, H. Lei, and Y. Li, 'Copper(II) carboxymethylcellulose (CMC-Cu II) as an efficient catalyst for aldehyde–alkyne–amine coupling under solvent-free conditions', *RSC Advances*, vol. 6, no. 97, pp. 94399–94407, 2016, doi: 10.1039/C6RA18742K.

- [51] M. A. Harrad *et al.*, 'Ni(0)-CMC-Na Nickel Colloids in Sodium Carboxymethyl-Cellulose: Catalytic Evaluation in Hydrogenation Reactions', *Molecules*, vol. 16, no. 1, Art. no. 1, 2011, doi: 10.3390/molecules16010367.
- [52] M. A. Harrad *et al.*, 'Colloidal nickel(0)-carboxymethyl cellulose particles: A biopolymer-inorganic catalyst for hydrogenation of nitro-aromatics and carbonyl compounds', *Catalysis Communications*, vol. 32, pp. 92–100, 2013, doi: 10.1016/j.catcom.2012.11.025.
- [53] T. T. V. Phan, D. T. Phan, X. T. Cao, T.-C. Huynh, and J. Oh, 'Roles of Chitosan in Green Synthesis of Metal Nanoparticles for Biomedical Applications', *Nanomaterials*, vol. 11, no. 2, p. 273, 2021, doi: 10.3390/nano11020273.
- [54] N. A. Anan, S. M. Hassan, E. M. Saad, I. S. Butler, and S. I. Mostafa, 'Preparation, characterization and pH-metric measurements of 4-hydroxysalicylidenechitosan Schiff-base complexes of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Ru(III), Rh(III), Pd(II) and Au(III)', *Carbohydrate Research*, vol. 346, no. 6, pp. 775–793, 2011, doi: 10.1016/j.carres.2011.01.014.
- [55] A. Gniewek and A. M. Trzeciak, 'Rh(0) Nanoparticles: Synthesis, Structure and Catalytic Application in Suzuki–Miyaura Reaction and Hydrogenation of Benzene', *Top Catal*, vol. 56, no. 13, pp. 1239–1245, 2013, doi: 10.1007/s11244-013-0090-6.
- [56] S. Ghosh, M. Ghosh, and C. N. R. Rao, 'Nanocrystals, Nanorods and other Nanostructures of Nickel, Ruthenium, Rhodium and Iridium prepared by a Simple Solvothermal Procedure', *J Clust Sci*, vol. 18, no. 1, pp. 97–111, 2007, doi: 10.1007/s10876-006-0085-6.
- [57] L. Xu, X.-C. Wu, and J.-J. Zhu, 'Green preparation and catalytic application of Pd nanoparticles', *Nanotechnology*, vol. 19, no. 30, p. 305603, 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/30/305603.
- [58] L. P. Parra, J. P. Acevedo, and M. T. Reetz, 'Directed evolution of phenylacetone monooxygenase as an active catalyst for the baeyer–villiger conversion of cyclohexanone to caprolactone', *Biotechnology and Bioengineering*, vol. 112, no. 7, pp. 1354–1364, 2015, doi: 10.1002/bit.25564.
- [59] C. Michel and P. Gallezot, 'Why Is Ruthenium an Efficient Catalyst for the Aqueous-Phase Hydrogenation of Biosourced Carbonyl Compounds?', *ACSCatal.*, vol. 5, no. 7, pp. 3911–4484, 2015, doi: doi.10.1021/acscatal.5b00707.
- [60] F. Peirano, T. Vincent, F. Quignard, M. Robitzer, and E. Guibal, 'Palladium supported on chitosan hollow fiber for nitrotoluene hydrogenation', *Journal of Membrane Science*, vol. 329, no. 1–2, pp. 30–45, 2009, doi: 10.1016/j.memsci.2008.12.022.
- [61] F. Hassani, M. Hadizadeh, and D. Zare, 'Comparison of different methods for preparation of nanochitosan as anticancer agent', *Polymer Bulletin*, pp. 1–16, 2023, doi: doi.org/10.1007/s00289-023-04739-z.
- [62] A. Müller, M. Ludwig, M. Arlit, and R. Lange, 'Evaluation of reactor concepts for the continuous production of fine chemicals using the selective hydrogenation of cinnamaldehyde over palladium catalysts', *Catalysis Today*, vol. 241, pp. 214–220, 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2013.12.051.
- [63] T. V. Sorokina, D. Dollimore, and K. S. Alexander, 'Evaporation of the fragrance component, cinnamyl alcohol, using simultaneous TG–DTA', *Thermochimica Acta*, vol. 392–393, pp. 315–321, 2002, doi: 10.1016/S0040-6031(02)00117-X.
- [64] K. N. Patil, P. Manikanta, P. M. Srinivasappa, A. H. Jadhav, and B. M. Nagaraja, 'State-of-the-art and perspectives in transition metal-based heterogeneous catalysis for selective hydrogenation of cinnamaldehyde', *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 11, no. 1, p. 109168, 2023, doi: 10.1016/j.jece.2022.109168.
- [65] E. Melro *et al.*, 'Levulinic acid: A novel sustainable solvent for lignin dissolution', *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 164, pp. 3454–3461, 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.08.128.

- [66] X. Cheng, Y. Liu, K. Wang, H. Yu, S. Yu, and S. Liu, 'High-Efficient Conversion of Cellulose to Levulinic Acid Catalyzed via Functional Brønsted–Lewis Acidic Ionic Liquids: Conversion of Cellulose to Levulinic Acid via Dual Functional Acidic Ionic Liquids', *Catal Lett*, vol. 152, no. 4, pp. 1064–1075, 2022, doi: 10.1007/s10562-021-03701-w.
- [67] M. Signoretto, S. Taghavi, E. Ghedini, and F. Menegazzo, 'Catalytic Production of Levulinic Acid (LA) from Actual Biomass', *Molecules*, vol. 24, no. 15, p. 2760, 2019, doi: 10.3390/molecules24152760.
- [68] J. F. Leal Silva, R. Maciel Filho, and M. R. Wolf Maciel, 'Process Design and Technoeconomic Assessment of the Extraction of Levulinic Acid from Biomass Hydrolysate Using *n*-Butyl Acetate, Hexane, and 2-Methyltetrahydrofuran', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, no. 23, pp. 11031–11041, 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.0c00794.
- [69] X.-L. Du, Q.-Y. Bi, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He, and K.-N. Fan, 'Tunable copper-catalyzed chemoselective hydrogenolysis of biomass-derived γ -valerolactone into 1,4-pentanediol or 2-methyltetrahydrofuran', *Green Chem.*, vol. 14, no. 4, p. 935, 2012, doi: 10.1039/c2gc16599f.
- [70] K. Yan, Y. Yang, J. Chai, and Y. Lu, 'Catalytic reactions of gamma-valerolactone: A platform to fuels and value-added chemicals', *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 179, pp. 292–304, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.04.030.
- [71] I. Obregón, I. Gandarias, M. G. Al-Shaal, C. Mevissen, P. L. Arias, and R. Palkovits, 'The Role of the Hydrogen Source on the Selective Production of γ -Valerolactone and 2-Methyltetrahydrofuran from Levulinic Acid', *ChemSusChem*, vol. 9, no. 17, pp. 2488–2495, 2016, doi: 10.1002/cssc.201600751.
- [72] J. Ftouni, H. C. Genuino, A. Muñoz-Murillo, P. C. A. Bruijninx, and B. M. Weckhuysen, 'Influence of Sulfuric Acid on the Performance of Ruthenium-based Catalysts in the Liquid-Phase Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone', *ChemSusChem*, vol. 10, no. 14, pp. 2891–2896, 2017, doi: 10.1002/cssc.201700768.
- [73] J. Tan *et al.*, 'Water-Promoted Hydrogenation of Levulinic Acid to γ -Valerolactone on Supported Ruthenium Catalyst', *ChemCatChem*, vol. 7, no. 3, pp. 508–512, 2015, doi: 10.1002/cctc.201402834.
- [74] J. Tan, J. Cui, G. Ding, T. Deng, Y. Zhu, and Y. Li, 'Efficient aqueous hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over a highly active and stable ruthenium catalyst', *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 5, pp. 1469–1475, 2016, doi: 10.1039/C5CY01374G.
- [75] L. Qu, H. Yu, F. Yu, B. Yuan, C. Xie, and S. Yu, 'Catalytic reduction of α -pinene using Ru nanoparticles stabilized by modified carboxymethyl cellulose', *Applied Surface Science*, vol. 453, pp. 271–279, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2018.05.083.
- [76] J. Xiao, Z. Lu, and Y. Li, 'Carboxymethylcellulose-Supported Palladium Nanoparticles Generated in Situ from Palladium(II) Carboxymethylcellulose: An Efficient and Reusable Catalyst for Suzuki–Miyaura and Mizoroki–Heck Reactions', *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 54, no. 3, pp. 790–797, Jan. 2015, doi: 10.1021/ie503075d.