



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale in Chimica e Tecnologie
Sostenibili

Tesi di Laurea

Sintesi Catalitiche di Fragranze

Relatore:

Prof. Stefano Paganelli

Prof. Valentina Beghetto

Correlatore:

Dr. Oreste Piccolo

Laureando:

Andrea Prai

Anno Accademico:

2022/2023

Indice

1 INTRODUZIONE	4
1.1 Chimica industriale	4
1.2 Catalisi	5
1.2.1 Parametri operativi dei catalizzatori	6
1.2.2 Vantaggi e svantaggi di catalizzatori eterogenei ed omogenei	7
1.2.3 Tipologie di catalizzatori eterogeni	8
1.2.4 Perdita di attività del catalizzatore.....	11
1.4 Metodi preparativi dei catalizzatori eterogenei	16
1.4.1 metodologie generali di preparazione	16
1.4.2 metodologie specifiche impiegate in questo lavoro di tesi	17
1.5 Metodologie per la caratterizzazione di catalizzatori eterogenei	18
1.6 Reazioni di idrogenazione nella chimica industriale	18
1.7 Fragranze nella chimica industriale	19
1.7.1 Citrale 3,7-dimetil-2,6-ottadienale	19
1.7.2 Sintesi del citronellale.....	19
1.7.3 Helional	20
1.7.4 Sintesi dell'Helional	21
2 SCOPO DELLA TESI	25
3 RISULTATI E DISCUSSIONE	26
3.1 Preparazione dei catalizzatori	26
3.1.1 Preparazione di 0,3% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	26
3.1.3 Preparazione 0,18% Rh/ γ -Al ₂ O ₃	27
3.1.4 Preparazione di (0,18% Rh e 0,82% Cu) Rh-Cu/ γ -Al ₂ O ₃	27
3.2 Caratterizzazione dei catalizzatori	28
3.2.1 Determinazione del contenuto di palladio nel catalizzatore Pd/ γ -Al ₂ O ₃ 0.3% di Pd	28
3.2.2 Determinazione del contenuto di palladio nel catalizzatore Pd-Cu/ γ -Al ₂ O ₃ 0.18% di Pd e 0.43 % di Cu.....	29
3.2.3 Determinazione del contenuto di palladio nel catalizzatore Rh/Al ₂ O ₃ 0.18% di Rh	32
3.2.4 Determinazione del contenuto di palladio nel catalizzatore Rh-Cu/Al ₂ O ₃ 0.19% di Rh e 0.80% di Cu.....	33
3.3 Prove catalitiche con (E),(Z)-3,7-dimetil-2,6-ottadienale (citronellale) (I)	36
3.3.1 Idrogenazione del (E),(Z)-3,7-dimetil-2,6-ottadienale (I) catalizzata da 0,3% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	36
3.3.2 Idrogenazione del (E),(Z)-3,7-dimetil-2,6-ottadienale catalizzata da Pd-Cu/ γ -Al ₂ O ₃	38

3.3.4 Idrogenazione del (E),(Z)-3,7-dimetil-2,6-ottadienale con Rh-Cu/ γ -Al ₂ O ₃	41
3.4 Prove catalitiche per la preparazione di Helional®	43
3.4.1 Idrodealogenazione del (Z)-3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide catalizzata da 0.3% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	44
4 CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE	54
5 PARTE SPERIMENTALE	57
5.1 Reagenti e solventi impiegati	57
5.1.1 Prodotti di sintesi	59
5.2 Metodi analitici impiegati	59
5.2.1 Analisi AAS	59
5.2.2 Analisi cromatografiche	60
5.2.3 Analisi GC-MS	60
5.2.4 Autoclave	61
5.3 Preparazione dei catalizzatori	61
5.3.1 0.3 % Pd/Al ₂ O ₃	61
5.3.2 Pd-Cu/Al ₂ O ₃ (0.18% di Pd e 0.43% di Cu)	61
5.3.3 Rh/Al ₂ O ₃ 0.18%	62
5.3.4 Rh-Cu/Al ₂ O ₃ (0.19% di Pd e 0.80% di Cu)	62
5.3.5 Sintesi di 3-(Benzo1,3-diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide (prodotto di Vielsmeier)	62
5.4 Reazioni d'idrogenazione	63
5.4.1 Idrogenazione del citrale: procedura generale	63
5.4.2 Idrogenazione del (E)-3-(Benzo-1,3-diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide (VI): procedura generale	64
6 BIBLIOGRAFIA	66

1 INTRODUZIONE

1.1 Chimica industriale

La chimica industriale ha lo scopo di far sì che reazioni studiate in laboratorio, possono essere portate in scale industriale, mantenendo bassi i costi e permettendo così un profitto. Un esempio significativo: nel 1800 ci fu un aumento della richiesta di soda caustica per l'impiego della produzione di saponi, per lo sbiancamento di fibre e per la produzione di carbonato di sodio¹.

Nella prima rivoluzione industriale la chimica ha svolto un ruolo importante nella trasformazione della materia prima. Inizialmente veniva principalmente usato il carbone, che veniva impiegato per la produzione di syngas ed idrocarburi. Successivamente, grazie alla sua più facile estrazione e lavorabilità, prese sempre più piede il petrolio, dando vita all'industria petrolifera e petrolchimica. L'industria petrolifera si occupa delle lavorazioni di base volte a separare e valorizzare ogni frazione del petrolio, mentre l'industria petrochimica si occupa di ottenere prodotti come chimica di base, *fine chemicals* e *speciality chemicals*, ottenendo i precursori di farmaci, carburanti, polimeri etc...

Tuttavia, a causa di incidenti molto gravi e mortali come a Seveso² e Bhopal³ ma anche per la difficoltà nel comunicare la materia, tra le persone si è sviluppata una sorta di paura della chimica, chiamata Chemophobia⁴.

Per prevenire incidenti simili, nei paesi occidentali sono stati sviluppati nel corso degli anni impianti più sicuri. Inoltre nell'ottica di ridurre i rischi e connessi pericoli, tra la fine degli anni 80 ed inizio anni 90, si iniziò a parlare di *Green Chemistry*, ossia un nuovo modo di vedere e pensare la chimica⁵. Questo nuovo modo di vedere la chimica, propone 12 punti per diminuire gli scarti e lavorare in maniera più sicura, che sono⁵:

-Prevenzione

-*Atom economy*

-Usare meno sostanze chimiche pericolose

-Progettare molecole sicure

-Usare solventi più sicuri

-Realizzare reazioni che siano efficienti dal punto di vista energetico

-Usare materie prime di origine rinnovabile

- Ridurre i sottoprodotti
- Realizzare molecole che si degradino facilmente a fine vita
- Analisi in tempo reale per la prevenzione dell'inquinamento
- Chimica intrinsecamente più sicura per la prevenzione dagli incidenti
- Catalisi

Questo nuovo modo di concepire la chimica, ha permesso di sviluppare negli anni reazioni più sostenibili e sicure, permettendo di diminuire gli incidenti sul lavoro e l'impatto ambientale della produzione umana.

1.2 Catalisi

Uno dei 12 principi della *Green Chemistry*, per diminuire gli scarti e lavorare in maniera più sicura, consiste nell'utilizzo di catalizzatori, ossia specie chimiche che vengono impiegate per far avvenire le reazioni più velocemente e in condizioni più blande dal punto di vista di temperatura e pressione. La specie cataliticamente attiva, va a modificare la cinetica della reazione, abbassando lo stato di transizione, senza influenzare l'equilibrio termodinamico della reazione stessa. Il catalizzatore può influenzare anche la selettività oltre che la cinetica di reazione. Infatti partendo da uno stesso reagente si possono ottenere prodotti diversi cambiando il sistema catalitico impiegato⁶.

In generale un sistema catalitico deve presentare la caratteristica fondamentale di lavorare ciclicamente ossia interagire con i reagenti generando un intermedio di reazione, che porti alla formazione del prodotto desiderato⁷. Nel fare questo, il sistema catalitico mantiene inalterata la sua forma e struttura. Le caratteristiche ideali di un sistema catalitico sono⁸:

- produrre una quantità infinita di prodotto da una singola molecola di catalizzatore;
- effettuare una reazione rapida senza scaldare o raffreddare;
- non richiedere un'atmosfera inerte;
- essere insensibile alle impurità dei reagenti;
- fornire una conversione del 100%.

Nella realtà si cerca di arrivare ad un giusto compromesso. I catalizzatori stessi possono essere costituiti da metalli di transizione, alcune volte molto costosi, che possono essere complessati con

dei ligandi organici o supportati da un materiale inerte⁷. Si possono quindi dividere i catalizzatori in 2 grandi gruppi che sono i catalizzatori omogenei ed eterogenei. I catalizzatori omogenei condividono la stessa fase di aggregazione con i reagenti e possono assumere forme come acidi, basi, liquidi ionici oppure complessi di coordinazione. Sono altamente attivi e riproducibili, ma risultano essere difficili da separare una volta avvenuta la reazione⁹. D'altra parte i catalizzatori eterogenei operano in una fase diversa rispetto al substrato e sono costituiti da solidi spesso inerti, nei quali è disperso o adsorbito un metallo di transizione. Questi catalizzatori eterogenei presentano una elevata stabilità alla temperatura, facilità nel riciclo, maneggevolezza e possibilità di rigenerazione^{8,10}.

1.2.1 Parametri operativi dei catalizzatori

Le performance dei catalizzatori omogenei ed eterogenei vengono valutate sulla base di 3 parametri operativi, che sono:

1. **Attività:** misura quanto velocemente una reazione chimica procede in presenza della specie cataliticamente attiva. L'attività può essere espressa in termini di velocità di reazione r , ossia:

$$r = \frac{\text{quantità di reagente convertito}}{\text{quantità di catalizzatore} \cdot \text{tempo di reazione}}$$

Dal punto di vista industriale, l'attività si misura in termini di TON (*Turnover Number*) e TOF (*Turnover Frequency*). Il TON rappresenta il numero di cicli catalitici che la specie cataliticamente attiva è in grado di completare, prima che questa si disattivi del tutto. È importante notare come un catalizzatore ideale avrebbe un TON che tenda all'infinito, sebbene questa condizione sia impossibile da raggiungere nella realtà^{11, 12}.

Il TOF è un altro parametro che mette in relazione l'attività con il tempo. Viene definito come il numero di cicli catalitici che la specie cataliticamente attiva è in grado di completare prima che questa si disattivi, in un'unità di tempo¹¹.

2. **Selettività:** Può essere definita come il rapporto tra il prodotto desiderato e la quantità di prodotti totali. La selettività (%) può essere definita nel seguente modo:

$$\text{Selettività (\%)} = \frac{\text{quantità di prodotto desiderato}}{\text{quantità di prodotti totali}} * 100$$

Questo parametro è particolarmente importante in ambito industriale, poiché indica quanto un catalizzatore sia selettivo nei confronti del prodotto desiderato. Con catalizzatori differenti si potranno ottenere diverse selettività¹¹.

3. Stabilità: Rappresenta la resistenza chimica, chimico-fisica, termica e meccanica di uno specifico sistema catalitico alle alterazioni e cambiamenti di struttura. Più un catalizzatore è stabile, più lunga sarà la sua durata nel tempo¹¹.

La stabilità influenza la disattivazione del catalizzatore, dovuta da frizioni meccaniche o sinterizzazione, principalmente causata dalla temperatura. La disattivazione è un parametro, che indica la perdita di attività e/o selettività del catalizzatore.

1.2.2 Vantaggi e svantaggi di catalizzatori eterogenei ed omogenei

CATALIZZATORI			
OMOGENEI		ETEROGENEI	
VANTAGGI	SVANTAGGI	VANTAGGI	SVANTAGGI
Riproducibili	Difficilmente separabili	Ben separabili	Più difficilmente riproducibili
Molto attivi e selettivi		Facilmente avvelenabili	Poco attivi o spesso poco selettivi
Facilmente caratterizzabili	Difficilmente rigenerabili	Rigenerabili	Difficilmente caratterizzabili
Condizioni blande di reazione		Condizioni di reazione spesso drastiche	
Costi elevati		Costi contenuti	

Tabella 1: Vantaggi e svantaggi dei catalizzatori omogenei ed eterogenei.

1.2.3 Tipologie di catalizzatori eterogeni

I catalizzatori eterogenei, si possono suddividere in 3 categorie:

1. Catalizzatori eterogenei naturali
2. Catalizzatori eterogenei sintetici
3. Eterogenizzazione di catalizzatori omogeni

La prima categoria è costituita dai catalizzatori eterogenei di tipo naturale, che possono essere definiti come dei catalizzatori presenti in natura e costituiti da sostanze chimiche di origine naturale e quindi non sintetizzate dall'uomo. I catalizzatori eterogenei naturali presentano i pregi di: essere sostenibili; facilmente estraibili e avere una buona compatibilità biologica. Tuttavia sono poco selettivi, stabili e resistenti.

Alcuni esempi di catalizzatori eterogenei naturali sono i seguenti:

1. Le **zeoliti** che sono solidi cristallini inorganici, costituiti da una struttura tridimensionale di tetraedri, che si ripete e ha formula generale TO_4 , dove T può essere Si^{4+} e Al^{3+} . La presenza di alluminio all'interno della struttura causa la presenza di cariche negative, che dovranno essere bilanciate da cationi posizionati all'interno del sistema poroso. Le zeoliti sono state impiegate come adsorbenti e come catalizzatori nel *Fluid Catalytic cracking* (FCC), aumentando la resa di benzine e diminuendo la quantità di materiale carbonioso e di gas ottenuti come sottoprodotto^{13,14};
2. Le **argille** sono minerali argillosi naturali che possono agire come catalizzatori eterogenei in diverse reazioni chimiche, come ad esempio reazioni di trattamento delle acque reflue e per processi di ossidazione¹⁵;
3. **Enzimi eterogeneizzati**: i sistemi enzimatici sono sistemi omogenei naturali che catalizzano reazioni biologiche; tuttavia esistono vari metodi per riuscire ad eterogenizzare questi come, nel metodo di formazione di un legame covalente, nell'incapsulamento e nell'adsorbimento^{16,17};
4. Gli **allumino fosfati**, sono una nuova classe di setacci scoperta negli anni '80, preparata partendo da allumina, acido fosforico e un'ammina. La struttura di questi è costituita da tetraedri alternati AlO_2 e PO_2 , uniti insieme da reticoli tridimensionali. Anche questi vengono impiegati per il FCC¹³;

5. **Il carbone attivo** è una forma del carbone dotata di un'elevata area superficiale, in grado di svolgere reazioni di adsorbimento in fase eterogenea. Questo può essere impiegato per l'abbattimento degli inquinanti dalle acque reflue¹⁸;
6. Gli **ossidi metallici**, sono dei materiali catalitici inorganici, divenuti importanti durante gli anni '50; poiché questi erano in grado di catalizzare reazioni di ossidazione e reazioni acido-base. Le superfici di questi catalizzatori presentano una terminazione della catena costituita da anioni O^{2-} , e questi saranno molto più grandi rispetto ai cationi M^{n+} . Ne consegue che la simmetria e la coordinazione dei cationi M^{n+} , viene persa in superficie. Questa insaturazione superficiale viene di solito compensata da una reazione con il vapore acqueo, che porta alla formazione in superficie di ioni ossidrili OH^- che sono basi forti e basi coniugate delle molecole d'acqua¹⁹.

La seconda tipologia di catalizzatori eterogenei è costituita da quelli di origine sintetica, che possono essere definiti come un materiale solido preparato artificialmente e caratterizzato da un supporto e da un metallo. Il catalizzatore eterogeneo opera in una fase diversa rispetto al substrato ed ai prodotti, e viene impiegato per accelerare le reazioni chimiche in fase gassosa o liquida. Questi catalizzatori sono caratterizzati da una struttura chimica e fisica abbastanza ben definita, che dipende dal tipo di reazione che deve catalizzare.

I catalizzatori eterogenei sintetici presentano i pregi di: essere sintetizzati appositamente a seconda della reazione che deve essere catalizzata; essere più stabili rispetto a quelli naturali; essere molto più riproducibili rispetto a quelli naturali; avere molte applicazioni industriali. Tuttavia sono sicuramente più costosi; talvolta difficili da sintetizzare e le risorse che vengono impiegate per la loro sintesi sono limitate.

Alcuni esempi di catalizzatori eterogenei sono i seguenti:

1. **I catalizzatori a scambio ionico** costituiti da dei materiali capaci di scambiare ioni con i reagenti dando origine al prodotto. Questo tipo di catalizzatori, sono impiegati per la produzione di biodiesel²⁰;
2. **I catalizzatori eterogenei a base di ossidi metallici** sono preparati utilizzando una certa metodologia sintetica, che si basa su 5 step di sintesi. L'ultimo step è la calcinazione che consente di ottenere l'ossido metallico, che dovrà essere spesso ridotto prima di essere utilizzato¹⁹;

3. **I catalizzatori a base di materiali porosi**, sono costituiti da un metallo supportato da un materiale poroso come: zeoliti, silice mesoporosa, metalli organici reticolati (MOF) o da reticoli costituiti da atomi di carbonio (COF)²¹;
4. **I catalizzatori eterogenei supportati** sono costituiti da un metallo disperso in un materiale inerte come carbone attivo, silice o allumina. Un esempio è il catalizzatore a basso contenuto di palladio o rodio supportato da allumina che viene impiegato per l'idrogenazione selettiva del legame α,β -insaturo svolto in questo lavoro di tesi;
5. **I catalizzatori a base di materiali sotto forma di nano particelle**, ossia particelle nano particellari di metalli nobili, che risultano essere molto attive²².

La terza tipologia di catalizzatori eterogenei si basa sull'eterogenizzazione di sistemi catalitici omogenei. Tutto ciò permette di eliminare il problema della separazione post-reazione. Un metodo di eterogenizzazione di catalizzatori omogenei, consiste nel realizzare un sistema catalitico bifasico liquido-liquido. Per fare questo bisogna far sì che il catalizzatore sia solubile in una fase, mentre il prodotto in un'altra. Pertanto se il catalizzatore è polare bisogna scegliere come prima fase una fase polare, mentre se il prodotto è apolare bisogna scegliere una seconda fase apolare, viceversa il contrario se si invertono le polarità. Un'altra cosa di cui bisogna tenere conto è la solubilità del substrato nella stessa fase del catalizzatore, qualora questa situazione non si verifichi, ci si avvale di agenti di trasferimento di fase per facilitare la reazione¹⁶.

Un altro modo consiste nel realizzare un catalizzatore solido, che ad una certa temperatura sia solubile nel mezzo di reazione; una volta terminata la reazione, si abbassa la temperatura e questo passa nuovamente nella forma solida¹⁶.

Un altro modo per ottenere l'eterogenizzazione dei catalizzatori, consiste nel fissare questo su dei supporti porosi. Per fare questo si possono adottare strategie differenti, tra cui:

-Metodo del legame covalente: che consiste nel funzionalizzare il catalizzatore, in modo tale che questo possa poi reagire con i gruppi funzionali del supporto scelto. Questo metodo evita la perdita di catalizzatore ed è il metodo che viene usato più comunemente¹⁷;

-Metodo dell'interazione elettrostatica, che consiste nel far sì che si crei un'interazione ionica tra il catalizzatore e il supporto. Questo metodo necessita di fasi preparative sul catalizzatore e non è

applicabile su larga scala. L'interazione elettrostatica tra il catalizzatore e il supporto minimizza la perdita di catalizzatore¹⁷.

-Metodo dell'adsorbimento, che consiste nell'adsorbimento di catalizzatori sulla superficie del supporto. Le interazioni che si manifestano principalmente sono deboli interazioni di Van der Waals, pertanto il catalizzatore viene perso facilmente¹⁷.

-Metodo dell'incapsulamento, che consiste nel far formare il catalizzatore nello spazio poroso del supporto. Questo metodo può essere attuato quando il diametro del poro è più piccolo rispetto al diametro del catalizzatore. Il poro di piccolo diametro impedisce l'uscita del catalizzatore, ma al contempo esercita una forte resistenza al trasferimento di massa per il reagente e il prodotto¹⁷.

1.2.4 Perdita di attività del catalizzatore

Durante l'attività catalitica di un catalizzatore eterogeneo si possono verificare delle perdite di attività e selettività. Nei processi industriali questo fenomeno è qualcosa di inevitabile e questo può avvenire più lentamente o più velocemente a seconda del tipo di catalizzatore, causando significativi costi per l'industria^{23,24}. Ci possono essere svariati fattori che causano la perdita di attività, ma in generale sono stati individuati 4 principali meccanismi principali che sono:

1. L'avvelenamento è uno tra i meccanismi principali che coinvolge la perdita di attività e selettività dei catalizzatori. L'avvelenamento può essere reversibile oppure irreversibile, a seconda del tipo di interazione chimica che coinvolge i siti attivi. I veleni sono principalmente contaminanti presenti nel flusso d'alimentazione, come per esempio lo zolfo presente nel petrolio grezzo oppure il materiale carbonioso sulla superficie del catalizzatore. Gli effetti del veleno sul catalizzatore sono il blocco fisico dei siti attivi, la modificazione della struttura elettronica o della struttura fisica della superficie del catalizzatore, che porta alla possibilità di modificare la reattività e/o la selettività delle reazioni^{23,24}.

Un veleno molto comune che causa perdita di attività nei catalizzatori a base di ossidi metallici è il materiale carbonioso che si può adsorbire chimicamente o fisicamente, influenzando l'acidità della struttura e la porosità del catalizzatore^{23,24}.

2. La disattivazione termica deriva principalmente da 3 processi principali, che sono: 1) la perdita di area superficiale, dovuta alla crescita dei cristalli della fase catalitica; 2) la perdita di area del supporto dovuta al collasso del supporto stesso e la perdita di superficie catalitica dovuta al collasso dei pori sulla fase attiva; 3) trasformazioni chimiche delle fasi catalitiche in fasi non catalitiche. I primi due processi prendono il nome comune di sinterizzazione, mentre il

terzo fenomeno può essere definito come una reazione solido-solido. Il fenomeno della sinterizzazione è causato dalle alte temperature e tale fenomeno viene accelerato dalla presenza nell'ambiente di reazione di vapore acqueo^{23,24}.

Anche agenti promotori o delle impurità influenzano la sinterizzazione; nel caso di zolfo o cloro, questi vanno ad aumentare tale fenomeno; nel caso di calcio e cesio si manifesta una diminuzione della sinterizzazione^{23,24}.

- 3. Le reazioni tra gas/solido, gas/vapore e solido-solido.** Le reazioni gas/solido sono delle reazioni che portano alla formazione di composti volatili che portano alla sinterizzazione chimica della superficie del catalizzatore e persino alla rottura meccanica dei catalizzatori stessi.

Le reazioni gas/vapore possono produrre una serie di composti volatili a secondo della temperatura e della pressione, causando la perdita del metallo nella fase attiva. Tale condizione si verifica se c'è la presenza di CO, O₂, H₂S^{23,24}.

Le reazioni solido-solido sono delle reazioni che causano la trasformazione di fasi attive in inattive diminuendo l'attività del catalizzatore^{23,24}.

- 4. L'usura/frantumazione** che può essere definita come il meccanismo di frantumazione meccanica del catalizzatore, che può essere causata in diversi modi come: la frantumazione del catalizzatore a causa del carico nei letti fissi; l'attrito tra i pellet di catalizzatore oppure l'erosione del pellet legato alle alte velocità di fluido^{23,24}.

La perdita di attività del catalizzatore, risulta essere inevitabile e quando l'attività è scesa ad un livello critico si deve fare una scelta tra quattro alternative^{23,24}:

1. Ripristinare l'attività del catalizzatore, che può essere attuata a seconda della reversibilità del processo. Per esempio, la formazione di materiale carbonioso sulla superficie del catalizzatore è relativamente semplice da rimuovere, attuando una gassificazione con idrogeno, ossigeno e acqua. Nel caso della sinterizzazione la perdita di attività è irreversibile;
2. Usarlo per un'altra applicazione;
3. Recuperare e riciclare i componenti catalitici costosi;
4. Sostituire il catalizzatore;

Il ripristino dell'attività del catalizzatore, che può essere attuata a seconda della reversibilità del processo.. Nel caso di veleni o agenti inquinanti, si può procedere con un lavaggio chimico,

meccanico, termico o ossidativo. Questo permette di rimuovere in maniera selettiva i veleni e/o inquinanti^{23,24}.

In generale, la decisione di rigenerare/riciclare un catalizzatore dipende dal tasso di disattivazione. Nel caso di una disattivazione molto rapida come nel materiale carbonioso, la rigenerazione viene fatta in maniera continua. Qualora invece ci sia un avvelenamento di un catalizzatore a base di metalli nobili, questi vengono recuperati. Nel caso di metalli non nobili, lo smaltimento viene attuato^{23,24}.

1.3 Fondamenti chiave della catalisi eterogenea

Per riuscire a comprendere appieno i principi di base della catalisi eterogenea, bisogna prendere in considerazione una reazione che avviene in fase gassosa, catalizzata da un catalizzatore eterogeneo poroso. Durante l'intero processo di catalisi si possono distinguere i seguenti stadi di reazione²⁵:

1. Diffusione delle molecole di substrato attraverso uno strato esterno che circonda la particella catalitica, verso l'interno del catalizzatore stesso.
2. Diffusione del substrato verso i siti attivi, mediante i pori del catalizzatore.
3. Adsorbimento delle molecole di substrato sui siti attivi del catalizzatore.
4. Reazioni chimiche sulla superficie del sito attivo, che includono la formazione di intermedi adsorbiti.
5. Desorbimento dei prodotti dai siti attivi catalitici.
6. Diffusione dei prodotti attraverso i pori del catalizzatore.
7. Diffusione delle molecole di prodotto attraverso uno strato esterno che circonda il materiale catalitico, verso l'esterno.

La velocità dell'intero processo catalitico, viene influenzato dal *Rate Determining Step* (RDS), ossia lo step di reazione più lento e ognuno degli stadi di reazione sopracitati, può influenzare la velocità di reazione dell'intero processo²⁵. Si potrà parlare di:

1. Controllo di diffusione nel film, se l'effettiva reazione chimica, che avviene nello stadio 4, è più veloce se essa è paragonata agli stadi 1-7.
2. Controllo di diffusione nei pori, se l'effettiva reazione chimica, che avviene nello step 4, è più veloce se essa è paragonata agli stadi 2-6.

3. Controllo cinetico, se l'effettiva reazione chimica, che avviene nello stadio 4, è più lenta rispetto agli stadi diffusivi.

Per far in modo che il RDS sia solo quello nello stadio 4, si cerca di sintetizzare un catalizzatore con le particelle il più piccolo possibile, in modo tale da limitare il fenomeno della diffusione nei pori e si cerca di incrementare la velocità di mescolamento, in modo tale da sopprimere la resistenza alla diffusione nel film. Nella catalisi eterogenea, la velocità con cui la reazione chimica avviene (stadio 4), è strettamente legata alla velocità di adsorbimento dei substrati (stadio 3) e desorbimento dei prodotti (stadio 5)²⁵.

Per riuscire a comprendere il comportamento del substrato sulla superficie del catalizzatore, è importante distinguere tra il fisisorbimento e il chemisorbimento. Il primo di questi è caratterizzato da legami deboli; il calore di adsorbimento è circa uguale al calore d'evaporazione; è un processo che raggiunge facilmente l'equilibrio e si presentano più strati di adsorbato sul catalizzatore. Il chemisorbimento è caratterizzato da legami chimici covalenti; calori d'adsorbimento simili a quelli di reazioni chimiche; formazione di un unico strato di adsorbato e tale processo difficilmente raggiunge l'equilibrio senza fornire energia²⁵.

Dal punto di vista matematico, l'equazione di Freundlich descrive il fenomeno dell'adsorbimento:

$$[A] = K p_A^n$$

dove:

[A] corrisponde alla concentrazione di gas adsorbito.

K è la costante di adsorbimento empirica.

p_a corrisponde alla pressione di gas adsorbito, quando è stato raggiunto l'equilibrio.

n è un numero compreso tra 0 ed 1.

Questa equazione indica che la concentrazione di gas adsorbito **[A]** è direttamente proporzionale alla pressione parziale p_a , a meno della costante **K**. Sperimentalmente si è visto che la concentrazione di gas adsorbito su di un solido, aumenta con la pressione totale.

Langmuir fece altre cinque assunzioni, per descrivere i fenomeni di adsorbimento:

1. L'adsorbimento viene considerato sempre come monostrato.

2. Ogni sito attivo su cui viene adsorbito il gas, è equivalente in termini di reattività agli altri
3. Concentrazioni e attività coincidono, onde per cui il coefficiente di attività è unitario.
4. Le molecole del gas adsorbito, interagiscono solo con la fase attiva e non tra di loro.
5. L'adsorbimento è reversibile.

Langmuir propose la seguente equazione:

$$[A] = \frac{abp_1}{(1 + bp_1)}$$

Il problema di questa equazione è che non è applicabile nella realtà. Per tale motivo Brunauer, Emmet e Teller proposero che la superficie era dal punto di vista energetico omogenea e proposero che c'era un adsorbimento strato dopo strato, dove ognuno di questi strati interagiscono con gli altri strati vicini. Le energie d'interazioni sono uguali a partire dal primo strato in poi²⁵.

Questi tre ricercatori proposero un'equazione chiamata BET:

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

dove:

Vm è la quantità di gas adsorbito nel primo monostrato.

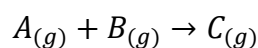
V è la quantità totale di gas adsorbito in tutti i monostrati.

p è la pressione parziale del gas adsorbito all'equilibrio.

p₀ è la tensione di vapore del gas adsorbito all'equilibrio

C è la costante di BET

Data la seguente reazione:



per descrivere il meccanismo di una reazione in fase gassosa catalizzata da un catalizzatore eterogeneo, sono stati proposti 2 meccanismi, ossia²⁵:

1. Meccanismo di Langmuir-Inshelwood

Questo meccanismo propone che, sia il reagente A_(g) che il reagente B_(g), sono entrambi adsorbiti senza dissociazione in 2 diversi siti attivi della superficie. Le due specie

interagiscono per dare il prodotto adsorbito, che in seguito verrà desorbito. Si considera il RTD come la reazione tra $A_{(g)}$ e $B_{(g)}$ adsorbiti.

2. Meccanismo di Eley-Rideal

Questo meccanismo propone che, uno dei due reagenti viene adsorbito e poi l'altro si avvicina al primo per dare la reazione, formando così il prodotto adsorbito, che poi desorbe.

1.4 Metodi preparativi dei catalizzatori eterogenei

1.4.1 metodologie generali di preparazione

La metodologia preparativa di un catalizzatore eterogeneo è un procedimento estremamente delicato, poiché anche un minimo cambiamento di uno degli stadi di sintesi può cambiare le caratteristiche del catalizzatore. Le tipologie di catalizzatore eterogeneo sono due ed hanno tipologie di preparazione differenti.

La prima tipologia di catalizzatori sono i **Bulk**, i quali possono essere metalli oppure i loro ossidi, che subiscono un trattamento per aumentare la loro porosità e quindi area superficiale. Sono interamente costituiti da fase attiva. Per questa tipologia di catalizzatori, si presentano principalmente 3 modi di preparazione²⁶:

1. Il primo metodo consiste nel fondere 2 metalli ed in seguito rimuovere uno dei due, ottenendo quello che viene definito bulk poroso, che sarà caratterizzato da un'elevata area superficiale. Questo viene definito come metodo della fusione ad elevate temperature e leaching della lega metallica²⁶;
2. Il secondo metodo preparativo, consiste nella preparazione di una soluzione contenente il precursore del metallo, presente sotto forma di sale, in seguito si aggiunge un agente precipitante che permette di arrivare al solido desiderato. Si parla di co-precipitazione qualora ci sono 2 o più precursori. Il catalizzatore ottenuto subirà dei processi che consistono nell'invecchiamento; nella filtrazione; nel filtraggio; nel lavaggio per rimuovere il solvente; nell'essiccamento e nella calcinazione. Questo viene definito come metodo della precipitazione²⁶;
3. Il terzo e ultimo metodo per la preparazione di catalizzatori bulk, consiste nel trattare, all'interno di un'autoclave, in un intervallo di temperatura compreso tra i 100 e 300 °C, degli

agenti precipitanti o flocculanti. La variazione controllata di temperatura, permette di ottenere strutture cristalline. Questo viene definito come sintesi idrotermale²⁶.

La seconda tipologia di catalizzatori vengono definiti **supportati**, i quali sono metalli dispersi in un supporto spesso chimicamente e fisicamente inerte. Per questa tipologia di catalizzatori, esiste un solo metodo di preparazione che si divide in 5 fasi:

- i. Il primo stadi viene definito come preparazione del supporto, che consiste in una precipitazione o una co-precipitazione nel caso di supporti inorganici. Se si utilizza un supporto a base di carbonio, questo viene preparato facendo dei trattamenti termici a del materiale organico²⁷;
- ii. Il secondo stadi viene definito come impregnazione del supporto, che si basa sulla preparazione di una soluzione contenente il precursore metallico, per mettere in contatto questo con il supporto poroso²⁶;
- iii. Il terzo stadi viene definito trattamento post preparazione, che si basa sulla filtrazione; sul lavaggio; sull'essiccamento e sulla calcinazione²⁶; la calcinazione rappresenta un procedimento che sfrutta temperature elevate e un'atmosfera ossidante al fine di eliminare gli ioni del precursore attraverso la loro decomposizione. Questo risultato conduce all'ottenimento dell'ossido del metallo disperso sul substrato: è fondamentale eseguire tale processo con estrema precisione, altrimenti si corre il rischio di provocare la sinterizzazione dei centri metallici, con conseguente formazione di un catalizzatore meno attivo;
- iv. Il quarto stadi viene definito formatura, che consiste nell'impartire al catalizzatore la forma più adatta al reattore, nel quale il catalizzatore viene impiegato²⁶;
- v. L'ultimo stadi viene definito attivazione, in quanto a seguito della calcinazione il catalizzatore risulta essere nella forma di ossido. Facendo un trattamento in presenza di idrogeno, l'ossido metallico viene ridotto a metallo²⁶.

1.4.2 metodologie specifiche impiegate in questo lavoro di tesi

In questa tesi, sono stati sviluppati catalizzatori a basso contenuto di metalli preziosi utilizzando una metodologia sintetica innovativa. A differenza dei catalizzatori tradizionali supportati, che richiedono una complessa sequenza di cinque passaggi sintetici, la nostra metodologia si basa su una preparazione *one pot*, ovvero su un singolo passaggio reattivo.

Infatti, il processo in questione non incorpora né la fase di calcinazione né quella dell'attivazione della fase metallica, due fasi che si ritrovano nella metodologia di preparazione a cinque stadi dei catalizzatori eterogenei.

Attraverso questa metodologia, si passa direttamente dalla specie Pd(II) alla specie Pd(0) (nel caso del palladio), eludendo il passaggio attraverso la fase di ossido metallico e conseguentemente realizzando un risparmio di energia, ossigeno e idrogeno.

Questo approccio innovativo presenta diversi vantaggi. Innanzitutto, consente di sintetizzare il catalizzatore in un unico passaggio. Inoltre, contribuisce a minimizzare le possibili variazioni della procedura dovute a fattori esterni o all'operatore, migliorando così la riproducibilità del processo di sintesi del catalizzatore.

1.5 Metodologie per la caratterizzazione di catalizzatori eterogenei

La caratterizzazione del materiale è importante quando si studiano catalizzatori eterogenei. Le tecniche che vengono impiegate più comunemente sono:

- Fisisorbimento di azoto**, per misurare la porosità ed area superficiale del catalizzatore ²⁸;
- Metodo BJH**, per misurare la distribuzione delle dimensioni dei pori²⁹;
- Tecniche di temperatura programmata**, per misurare l'attività del catalizzatore in funzione della temperatura;
- X-Ray Photoelectron Spettroscopy (XPS)**, per permettere di vedere le particelle metalliche sulla superficie del supporto ³⁰;
- TEM e SEM**, per vedere le caratteristiche morfologiche delle particelle sulla superficie del supporto³⁰.

1.6 Reazioni di idrogenazione nella chimica industriale

La reazione d'idrogenazione consiste nell'aggiunta di idrogeno a delle insaturazioni. Dal punto di vista laboratoriale, tale reazione viene attuata usando riducenti come metalli idruri o trasferitori d'idrogeno³¹. Dal punto di vista industriale si utilizzano sistemi catalitici, all'interno di reattori assieme all'idrogeno molecolare.

Ottenere prodotti idrogenati, senza l'utilizzo di un catalizzatore richiederebbe molto tempo, con delle conversioni molto basse. I catalizzatori utilizzati per eseguire idrogenazioni, sono a base di metalli come Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Cu etc..³².

1.7 Fragranze nella chimica industriale

1.7.1 Citrale 3,7-dimetil-2,6-ottadienale

Il citrale (3,7-dimetil-2,6-ottadienale) è una molecola che è una miscela di isomeri (*E*) e (*Z*) del 3,7-dimetil-2,6-ottadienale, geraniolo e nerolo, caratterizzata da una notevole importanza industriale in ambito alimentare, delle bevande, della profumeria e della scienza delle formulazioni, in quanto questa molecola possiede un forte aroma, simile al limone. Tale molecola è contenuta all'interno dell'olio di limone e nei sapori degli agrumi³³.

1.7.2 Sintesi del citronellale (3,7-dimetil-6-ottadienale)

Esistono varie strategie per la sintesi del citronellale. La molecola presenta un atomo di carbonio asimmetrico e può essere commercializzata come molecola enantiomericamente arricchita o come racemo.

Citronellale tramite idrogenazione asimmetrica con complessi metallici contenenti leganti a base di fosforo chirali

La presente reazione fa riferimento ad una metodologia, per preparare, un composto carbonilico otticamente attivo, tramite l'idrogenazione asimmetrica di un composto carbonilico α,β -insaturo prochirale (Citrale 3,7-dimetil-2,6-ottadienale), usando un catalizzatore omogeneo costituito da un metallo di transizione (rodio, palladio, cobalto e rutenio) con ligandi chirali con due atomi di fosforo otticamente attivi³⁴.

Citronellale tramite idrogenazione asimmetrica con catalizzatori a base di rodio e leganti a base di fosfine chirali o ligandi azotati fosfinici

Il seguente metodo permette di ottenere il citronellale chirale mediante idrogenazione catalitica asimmetrica del citrale, migliorando la chimioselettiva e la stereoselettività, tramite l'adozione di

complessi di rodio chirali assieme a degli additivi. I ligandi che vengono impiegati sono fosfine o ligandi azotati fosfinici chirali^{35, 36}.

Catalizzatori a base di rame modificati con liquidi ionici

Questi catalizzatori a base di Cu/Al₂O₃ sono stati rivestiti da tre diversi liquidi ionici, costituiti da Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide([NTf₂]) come anioni e si è studiata come varia la conversione e la selettività variando il catione. Dai risultati sperimentali è emerso che questi catalizzatori sono selettivi per la trasformazione del citrale a nerolo e geraniolo e quindi idrogenazione a citronellale, inibendo la formazione dell'isopulegolo³⁷.

Effetto del carbonato/bicarbonato alcalino sull'idrogenazione del citrale su catalizzatori a Pd/zeolite di carbonio in mezzi acquosi

L'idrogenazione del citrale è risultata efficace in acetonitrile come solvente usando il catalizzatore Pd/CMS, raggiungendo il 40% di conversione con il 65% di selettività per il citronellale. In ambiente acquoso, i catalizzatori hanno mostrato una conversione del 9% con una selettività del 100% al citronellale. Tuttavia, l'efficacia in acqua è inferiore a quella nei solventi organici. I catalizzatori Pd/CMS preparati tramite impregnazione hanno dimostrato un'ottima attività, comparabile a catalizzatori di carbonio riportati in letteratura. L'aggiunta di carbonati di potassio ottimali ai mezzi acquosi ha dimostrato di essere un modo economico per incrementare i rendimenti in citronellale. Infine, i catalizzatori Pd/CMS si sono rivelati promettenti per l'idrogenazione di α , β -chetoni insaturi, specificamente il citrale, e hanno mantenuto stabilità in ambienti acquosi alcalini contenenti carbonati³⁶.

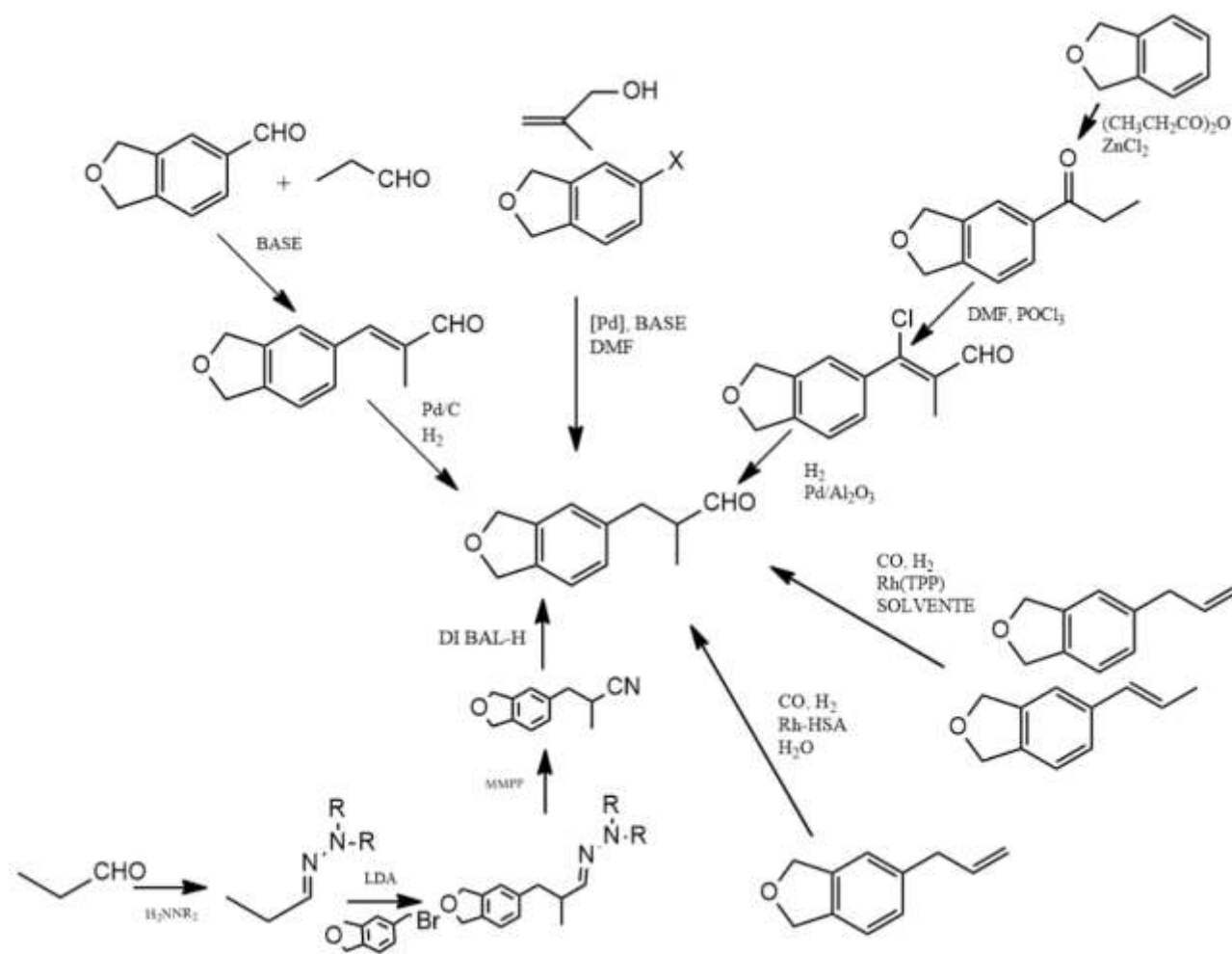
1.7.3 Helional

Le aldeidi aromatiche sono dei *building blocks* fondamentali per l'industria farmaceutica, agricola, della chimica fine e dei profumi. In particolar modo, le aldeidi vengono impiegate come intermedi per la sintesi di fragranze ad alto valore aggiunto. Sono state sviluppate molte sintesi per la sintesi di

aldeidi aromatiche, tra cui anche l'Helional, la quale è una sostanza impiegata come fragranza, caratterizzata da un aroma floreale, verde fresco e marino³⁷.

1.7.4 Sintesi dell'Helional

Esistono varie strategie per la sintesi dell'Helional. Se ne possono individuare 7:



Helional tramite condensazione aldolica

La sintesi più comunemente utilizzata prevede la condensazione aldolica del 5-carbossialdeide-1,3-benzodiossolo (eliotropina) con la propionaldeide per ottenere l'aldeide insatura, 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-2-metilacrilaldehyde, che viene ridotta ad Helional, mediante idrogenazione catalitica utilizzando un catalizzatore a base di Pd/C. Questo metodo presenta dei svantaggi, quali per esempio nella preparazione di 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-2-metilacrilaldehyde, ci sono una serie di inconvenienti, come ad esempio il fatto che in genere non si possono ottenere rese superiori al 50-55% durante la condensazione aldolica, a causa dell'autocondensazione della

propionaldeide e/o della reazione di quest'ultima con l'intermedio, la necessità dell'utilizzo di un catalizzatore chemoselettivo in condizioni basiche per evitare la contemporanea riduzione del gruppo aldeidico ad alcool durante la riduzione del legame alchenilico, la necessità di separare per distillazione i suddetti sottoprodotti così formati durante la reazione di riduzione^{38,39}.

Helional tramite reazione di Heck

Invece che partire dal piperonale, si può partire da un derivato alogeno del benzodiossolo. Questo viene fatto reagire con il palladio (Pd), ottenendo inizialmente ArPdX. In seguito, l'alcool si coordina tramite legame π al palladio, poi l'Ar farà un'inserzione migratoria formando un intermedio che, tramite eliminazione riduttiva, darà l'Helional.

Il vantaggio di questa reazione è che si ottiene l'Helional in un solo step di reazione. Non viene utilizzato il piperonale, che è una sostanza venduta sotto controllo in quanto è il precursore dell'MDMA, si parte da un alogenuro del benzodiossolo. Lo svantaggio di questa reazione è che le rese sono molto basse, inferiori al 50 %⁴⁰.

Helional tramite acilazione di Friedel-Crafts e reazione di Vilsmeier

Partendo dal benzodiossolo, in presenza di anidride propionica e di un catalizzatore acido di Brønstedo di Lewis, si arriva alla formazione del 5-propanoil-1,3-benzodiossolo⁴¹.

Secondo una procedura particolarmente preferita per l'esecuzione del processo dell'invenzione, il reagente di Vilsmeier viene preparato in situ, facendo reagire N,N-dimetilformammide con un alogenuro di un acido inorganico preferibilmente POCl_3 ⁴².

Si fanno reagire il 5-propanoil-1,3-benzodiossolo e il reagente di Vilsmeier, ad una temperatura comprese, tra 30 e 35 °C, si usa come base l'idrossido di sodio e come solvente aprotico il toluene; questo porta alla formazione della cloro-aldeide. Questa viene fatta poi reagire in presenza di una base inorganica⁴⁴ o di una ammina trialchilata quale ad es. la TEA o la TOA, usata per neutralizzare l'HCl che si forma in seguito alla riduzione attuata con un catalizzatore eterogeneo a base metallica e idrogeno molecolare.

Helional tramite alchilazione di Friedel-Crafts, catalizzata $ZnCl_2$, partendo dall'acetossi derivato della meta acroleina

L'1,2-metilenediossibenzene in presenza di un acido di Brønsted o preferibilmente un acido di Lewis quale ad es. $ZnCl_2$, usato come catalizzatore, reagisce con il diacetato di una aldeide insatura. La reazione viene fatta in atmosfera inerte, in un intervallo di temperatura compreso tra gli 0 e i 100 °C, lasciando reagire il tutto in un tempo compreso tra le 0.5 e 24 ore. Il prodotto che si ottiene sarà il 1-acetossi-3 (3,4metilenediossifenil)propene, che viene poi idrolizzato

I catalizzatori a base di $ZnCl_2$ presentano però l'inconveniente che devono sempre essere rimossi con agenti chimici o mediante accurato lavaggio, poiché altrimenti possono provocare numerose reazioni collaterali ed anche polimerizzazione dei reagenti insaturi⁴³.

Helional tramite idroformilazione

Il safrolo è una sostanza naturale contenuta in una pianta chiamata sassofrasso. Un modo per fare il safrolo è quello di fare una reazione di alchilazione con un alcol allilico, con la funzionalità idrossilica protetta, in presenza di un catalizzatore a base di rodio o irido.

L'isosafrolo si ottiene partendo dall'alcol piperonilico, ossidandolo ed ottenendo l'aldeide e poi tramite una reazione di Wittig si ottenere l'isosafrolo.

Partendo da safrolo o dall'isosafrolo, per idroformilazione si può ottenere l'Helional. In entrambi i casi si possono avere l'aldeide lineare e quella ramificata. Nel caso del safrolo l'Helional si ottiene in minima parte poiché, per questioni di ingombro sterico e stabilità termodinamica, viene favorita l'aldeide lineare. Nel caso dell'isosafrolo, viene favorita un'aldeide ramificata in posizione alfa dell'anello aromatico⁴⁴.

Helional tramite idroformilazione in ambiente bifasico acquoso

Si è provato ad eseguire l'idroformilazione in ambiente bifasico acquoso, usando al posto della TPPTS un altro tipo di legante idrosolubile, ossia la siero albumina umana (HSA). L'HSA è la principale proteina nel siero umano e questa riesce a fungere da legante per i metalli, tra cui anche il rodio. Il

sistema Rh-HSA è stato applicato per l'idroformilazione in presenza di stirene, facendo avvenire la reazione in maniera quantitativa.

In presenza di isosafrolo, una miscela di CO e H₂ e Rh-HSA; si verifica l'idroformilazione in maniera quantitativa e con selettività maggiore nei confronti dell'Helional.

Il problema di questo metodo sintetico è quello che il catalizzatore Rh-HSA, dopo 5 cicli catalitici, la conversione diminuisce al 70%⁴⁵.

Sintesi dell'Helional enantioselettiva

Esiste una strategia sintetica, che permette di ottenere l'enantiomero dell'Helional; questa consiste nel far reagire l'1-propanale, con la corrispondente idrazina, ottenendo l'idrazone mostrato nello schema sopra indicato. Questo poi è stato deprotonato, sfruttando come base l'LDA e fatto reagire con il 5-(bromometil)-1,3-benzodiossolo, in THF a -100 °C. Il doppio legame N=N, del prodotto ottenuto, è stato rotto usando magnesio bis(monoperossifalato) (MMPP), ottenendo il gruppo nitrilico -CN, il quale viene ridotto poi da DIBAL-H, ad aldeide⁴⁶.

2 SCOPO DELLA TESI

In questo studio di tesi, l'obiettivo principale sarà quello di valutare e ottimizzare dei procedimenti per la sintesi di prodotti della chimica fine ad alto valore come fragranze. In particolare, si verificherà l'utilizzo di catalizzatori eterogenei a ridotto tenore di metallo prezioso supportati su allumina, da alcuni anni oggetto di ricerca presso il laboratorio in cui è stata effettuata la presente tesi, con il fine ultimo di investigare l'attività e selettività nei confronti della reazione di idrogenazione del 3,7-dimetil-2,6-ottadienale (citrale), precursore del 3,7-dimetil-6-enoal (citronellale) e di altri derivati di importanza industriale e della 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3cloro-2-metilacrilaldeide, per l'ottenimento del 3-(1,3-benzodiossol-5-il)-2-metilpropanale (Helional). Verranno pertanto effettuate le reazioni di idrogenazione in varie condizioni di reazione al fine di ottenere i prodotti target con massima resa e verrà effettuato anche un confronto di attività fra i nostri catalizzatori ed alcuni commercialmente disponibili.

3 RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Preparazione dei catalizzatori

3.1.1 Preparazione di Pd/ γ -Al₂O₃

Il catalizzatore a basso contenuto di metallo è stato ottenuto utilizzando un metodo *one pot*, messo appunto in un precedente lavoro di tesi⁴⁷. Questo metodo permette di far avvenire contemporaneamente, la riduzione del sale metallico (PdCl₂) a metallo (Pd(0)) e la deposizione sul supporto stesso (γ -Al₂O₃). Come solvente per la sintesi del catalizzatore, è stato utilizzato il ciclopentil metil etere (CPME), che risulta essere un solvente green grazie alla sua bassa tossicità, che facilita la riduzione di precursori metallici a metallo zero e non favorisce la formazione di perossidi⁴⁸.

Nella sintesi del catalizzatore è stata usata la triottil ammina (TOA), che svolge principalmente due funzioni:

1. neutralizzare l'acido cloridrico, che si forma durante la riduzione del precursore metallico PdCl₂;
2. permette la separazione delle particelle metalliche di palladio, evitando la sinterizzazione dei centri metallici, dato l'ingombro sterico esercitato dalle lunghe catene alifatiche.

Come supporto per tutti i catalizzatori usati in questo lavoro di tesi, è stata usata la γ -Allumina Chimet di tipo 49, inserita nel reattore di idrogenazione contemporaneamente al precursore di palladio cloruro (II). La reazione è stata effettuata alla temperatura di 25°C, alla pressione di 0.101 MPa di idrogeno e fatta reagire per 24 ore.

3.1.2 Preparazione di Pd-Cu/ γ Al₂O₃

I catalizzatori eterogeni a base di palladio, sono in grado di favorire la reazione di idrogenazione di alcheni ad alcani, a causa dell'elevata attività e della capacità che questo metallo ha di coordinare l'idrogeno, formando idruri metallici, responsabili della riduzione. Una problematica di questo catalizzatore è l'elevato costo che il palladio ha nel mercato 40\$/g (nel mese di settembre 2023) e una soluzione per porre rimedio a questo problema è di ricorrere a dei catalizzatori a minor contenuto di metallo prezioso, usando quindi in combinazione un metallo non nobile⁴⁹.

Per ottenere un catalizzatore a minor contenuto di palladio, si è pensato di usare un sistema catalitico bimetallico accoppiando il palladio con il rame. È stato scelto il rame, in quanto si lega bene con il palladio, è meno costoso (8\$/kg) e si instaura un effetto sinergico, tale per cui i siti di rame assorbono idrogeno dai siti del palladio, aumentando l'attività catalitica del catalizzatore⁵⁰.

La metodologia preparativa del catalizzatore a base di Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ è la medesima impiegata per il catalizzatore a base di palladio introducendo però nel sistema di reazione sia palladio cloruro (II), che cloruro rameoso (CuCl).

Visto che il potenziale standard di riduzione della coppia Cu(I)/Cu(0) è di 0.52 mV e il potenziale standard di riduzione della coppia Pd(II)/Pd(0) è di 0.99 mV, è stato necessario incrementare la temperatura per ridurre entrambi. La reazione è stata effettuata alla temperatura di 50°C, alla pressione di 0.608 MPa di H₂ e lasciato in agitazione per 24 ore.

3.1.3 Preparazione Rh/ γ -Al₂O₃

Il catalizzatore a basso contenuto di metallo è stato ottenuto utilizzando il metodo *one pot* sopra descritto, impiegando come precursore metallico RhCl₃. La reazione è stata effettuata alla temperatura di 50°C, alla pressione di 0.608 MPa di idrogeno e fatta reagire per 24 ore.

3.1.4 Preparazione di (0,18% Rh e 0,82% Cu) Rh-Cu/ γ -Al₂O₃

Dato l'elevato costo del rodio 160\$/g nel (settembre 2023), analogamente alla specie bimetallica Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ è stato pensato di preparare un catalizzatore bimetallico contenente sia il prezioso rodio che il meno costoso rame. La procedura impiegata è la stessa utilizzata per Pd-Cu/ γ -Al₂O₃, utilizzando come precursori metallici RhCl₃ e CuCl.

Visto che il potenziale standard di riduzione della coppia Cu(I)/Cu(0) è di 0.52 mV e il potenziale standard di riduzione della coppia Rh(II)/Rh(0) è di 0.99 mV, è stato necessario incrementare la temperatura per ridurre entrambi. La reazione è stata effettuata alla temperatura di 50°C, alla pressione di 0.608 MPa di H₂ e lasciato in agitazione per 24 ore.

3.2 Caratterizzazione dei catalizzatori

La quantità di metallo contenuto in ogni catalizzatore è stata determinata tramite la spettroscopia ad emissione atomica (AES).

Per preparare i campioni da analizzare con la spettroscopia ad emissione atomica, è stata attuata la seguente procedura: in un pallone da 50 mL, dotato di ancoretta, si pongono 50 mg di catalizzatore, 5 mL di acqua milliQ e 5 mL di acqua regia e si scalda a refluxo per una notte. Si lascia poi raffreddare a temperatura ambiente la sospensione, che viene poi filtrata utilizzando dei filtri microporosi.

Si prepara anche un bianco utilizzando 5 mL di acqua regia e 45 mL di acqua milliQ.

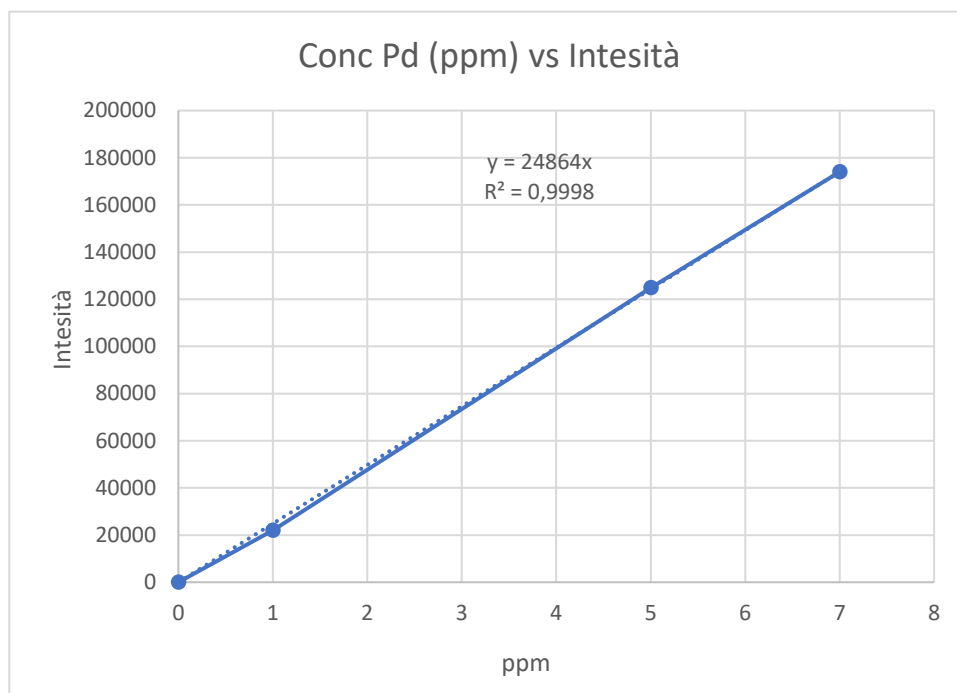
3.2.1 Determinazione del contenuto di palladio nel catalizzatore Pd/ γ -Al₂O₃

La retta di taratura per il Pd è stata costruita usando 3 soluzioni a concentrazione nota di Pd, rispettivamente a 1; 5; 7 ppm, partendo da uno standard di PdCl₂ a 1000 ppm. Viene impiegato come bianco l'acqua deionizzata, impiegata per portare a volume il campione.

E' stato usato uno strumento avente una lampada di lunghezza d'onda di $\lambda=340.46$ nm. In seguito vengono riportati le assorbanze medie, calcolate su 3 misurazioni eseguite per ogni standard e campione:

Misurazione standard a campione Pd	
Concentrazione (ppm)	Intensità
0	0
1	22031
5	124959
7	174007
Campione	73846

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



Sulla base dell'equazione della retta di taratura mostrata nell'immagine soprastante, si può ricavare come la concentrazione di palladio nel catalizzatore analizzato corrisponde a 2.97ppm, che equivale a 2.97 mg/L. E' stato impiegato un matraccio da 100 mL, per portare a volume il campione disciolto; quindi la quantità di metallo nel campione è pari a 0.297 mg. Essendo partiti da 100 mg di catalizzatore, risulta che la percentuale di metallo rispetto al catalizzatore sia 0,3 %.

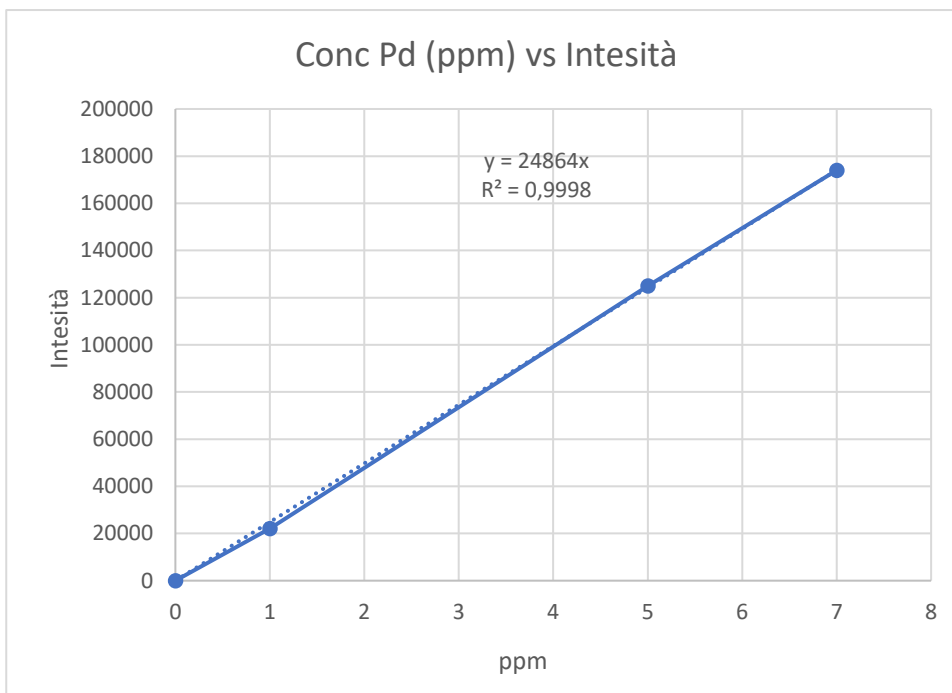
3.2.2 Determinazione del contenuto di palladio e di rame nel catalizzatore Pd-Cu/ γ - Al_2O_3

La retta di taratura per il Pd-Cu è stata costruita usando 3 standard a concentrazione nota di Pd, rispettivamente a 3; 5; 7 ppm, partendo da uno standard di $PdCl_2$ a 1000 ppm. Viene impiegato come bianco l'acqua deionizzata, impiegata per portare a volume il campione.

E' stata usato uno strumento avente una lampada di lunghezza d'onda di $\lambda=340.45$ nm. In seguito vengono riportati le assorbanze medie, calcolate su 3 misurazioni eseguite per ogni standard e campione:

Misurazione standard a campione Pd	
Concentrazione (ppm)	Assorbanza
0	22031
1	124959
5	174007
7	22031
Campione	45004

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



Sulla base dell'equazione della retta di taratura mostrata nell'immagine soprastante, si può ricavare come la concentrazione di palladio nel catalizzatore analizzato corrisponde a 1.81ppm, che equivale a 1.81 mg/L. E' stato impiegato un matraccio da 100 mL, per portare a volume il campione disciolto; quindi la quantità di metallo nel campione è pari a 0.181 mg. Essendo partiti da 100 mg di catalizzatore, risulta che la percentuale di metallo rispetto al catalizzatore sia 0,181 %.

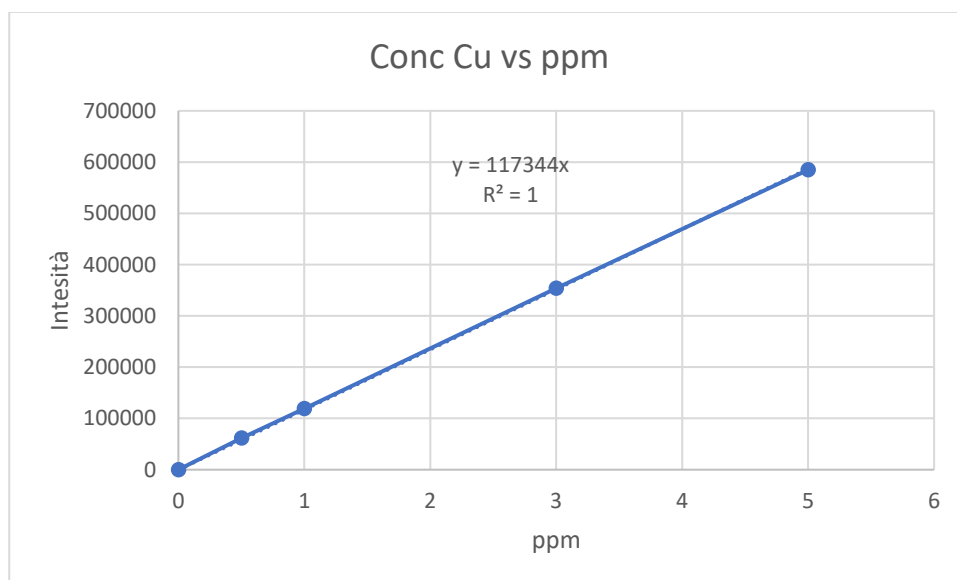
Quantificazione contenuto di rame:

La retta di taratura per il Cu è stata costruita usando 4 standard a concentrazione nota di Cu, rispettivamente a 0.5; 1; 3; 5 ppm, partendo da uno standard di Cu a 1000 ppm. Viene impiegato come bianco l'acqua deionizzata, impiegata per portare a volume il campione.

E' stata usato uno strumento avente una lampada di lunghezza d'onda di $\lambda=324.75$ nm. In seguito vengono riportati le assorbanze medie, calcolate su 3 misurazioni eseguite per ogni standard e campione:

Misurazioni standard e campione Cu	
Concentrazione (ppm)	Assorbanza
0	0
0.5	61493
1	119309
3	353822
5	584970
Campione	503406

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



Sulla base dell'equazione della retta di taratura mostrata nell'immagine soprastante, si può ricavare come la concentrazione di rame nel catalizzatore analizzato corrisponde a 4.29 ppm, che equivale a 4.29 mg/L. E' stato impiegato un matraccio da 100 mL, per portare a volume il campione disciolto;

quindi la quantità di metallo nel campione è pari a 0.429 mg. Essendo partiti da 100 mg di catalizzatore, risulta che la percentuale di metallo rispetto al catalizzatore sia 0,43 %.

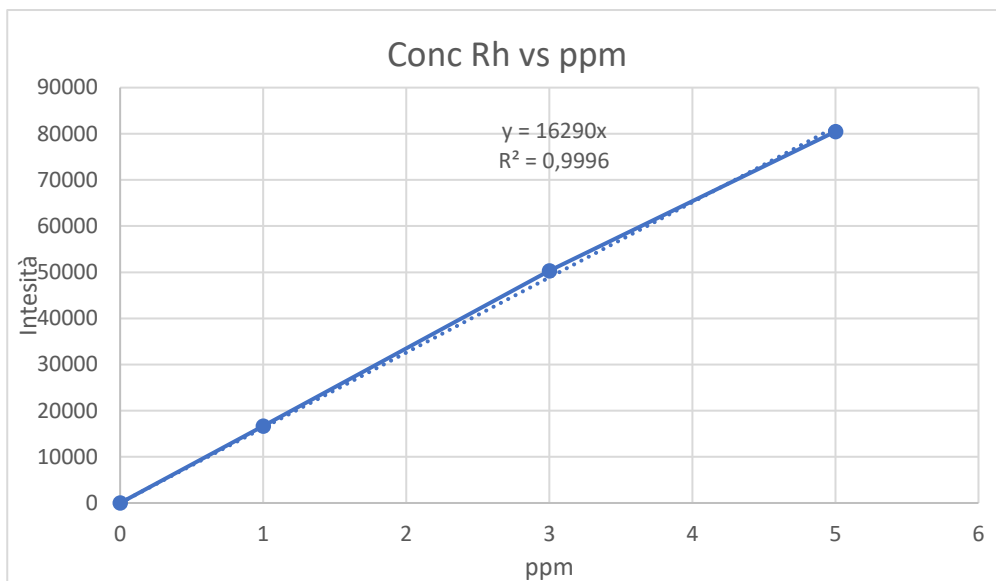
3.2.3 Determinazione del contenuto di rodio nel catalizzatore Rh/ γ -Al₂O₃

La retta di taratura per il Rh è stata costruita usando 3 standard a concentrazione nota di Rh, rispettivamente a 1, 3, 5 ppm, partendo da uno standard di Rh a 1000 ppm. Viene impiegato come bianco l'acqua deionizzata, impiegata per portare a volume il campione.

E' stata usato uno strumento avente una lampada di lunghezza d'onda di $\lambda=343.48$ nm. In seguito vengono riportati le assorbanze medie, calcolate su 3 misurazioni eseguite per ogni standard e campione:

Misurazione standard a campione Rh	
Concentrazione (ppm)	Assorbanza
0	0
1	16706
3	50342
5	80480
Campione	29648

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



Sulla base dell'equazione della retta di taratura mostrata nell'immagine soprastante, si può ricavare come la concentrazione di rodio nel catalizzatore analizzato corrisponde a 1.82 ppm, che equivale a 1.82 mg/L. E' stato impiegato un matraccio da 100 mL, per portare a volume il campione disciolto; quindi la quantità di metallo nel campione è pari a 0.182 mg. Essendo partiti da 100 mg di catalizzatore, risulta che la percentuale di metallo rispetto al catalizzatore sia 0,18 %.

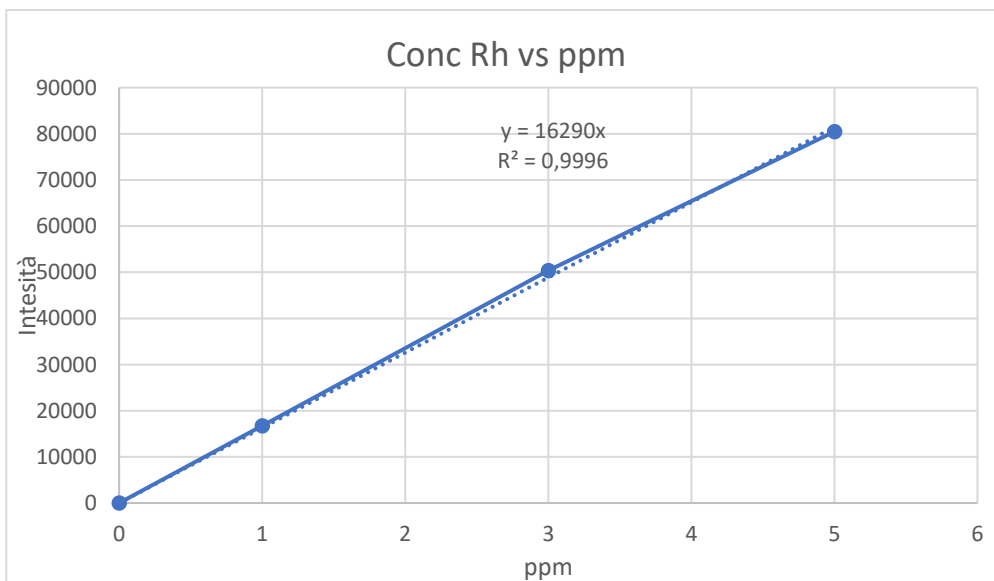
3.2.4 Determinazione del contenuto di rodio e di rame nel catalizzatore Rh-Cu/ γ - Al_2O_3

La retta di taratura per il Rh-Cu è stata costruita usando 4 standard a concentrazione nota di Rh, rispettivamente a 0.5, 1, 3.5, 5 ppm, partendo da uno standard di Rh a 1000 ppm.

E' stata usato uno strumento avente una lampada di lunghezza d'onda di $\lambda=343.48$. In seguito vengono riportati le assorbanze medie, calcolate su 3 misurazioni eseguite per ogni standard e campione:

Misurazione standard a campione Rh	
Concentrazione (ppm)	Assorbanza
0	0
1	16706
3	50342
5	80480
Campione	30300

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



Sulla base dell'equazione della retta di taratura mostrata nell'immagine soprastante, si può ricavare come la concentrazione di rodio nel catalizzatore analizzato corrisponde a 1.86 ppm, che equivale a 1.86 mg/L. E' stato impiegato un matraccio da 100 mL, per portare a volume il campione disciolto; quindi la quantità di metallo nel campione è pari a 0.186 mg. Essendo partiti da 100 mg di catalizzatore, risulta che la percentuale di metallo rispetto al catalizzatore sia 0,186 %.

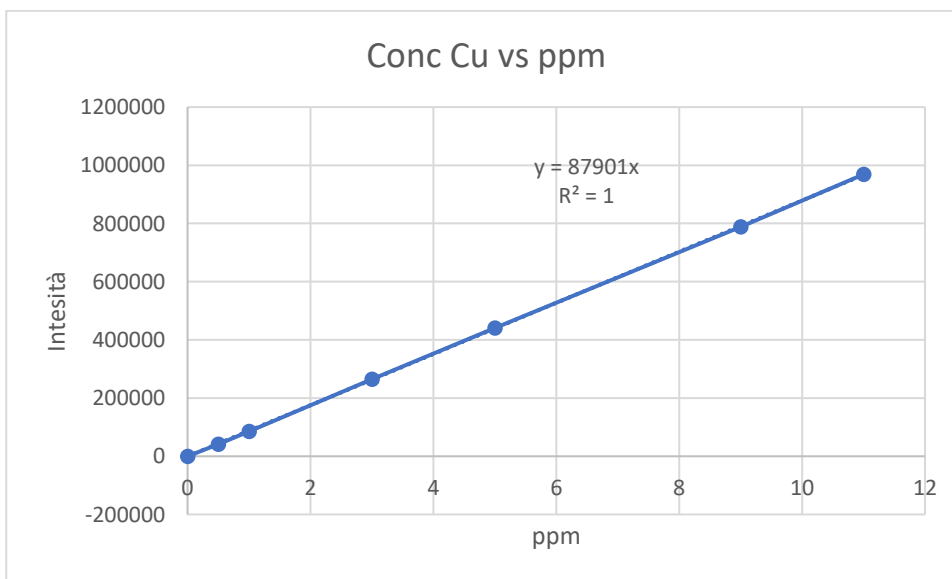
Quantificazione contenuto di rame:

La retta di taratura per il Cu è stata costruita usando 6 standard a concentrazione nota di Cu, rispettivamente a 0.5; 1; 3; 5; 9; 11 ppm, partendo da uno standard di Cu a 1000 ppm. Viene impiegato come bianco l'acqua deionizzata, impiegata per portare a volume il campione.

E' stata usato uno strumento avente una lampada di lunghezza d'onda di $\lambda=324.75$ nm. In seguito vengono riportati le assorbanze medie, calcolate su 3 misurazioni eseguite per ogni standard e campione:

Misurazioni standard e campione Cu	
Concentrazione (ppm)	Assorbanza
0	0
0.5	41316
1	85953
3	264780
5	440689
9	788209
11	968748
Campione	628493

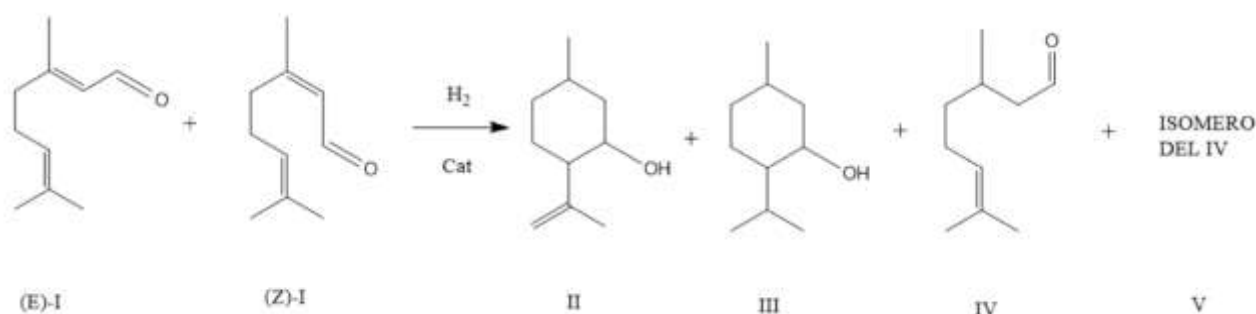
In seguito, si riporta la retta di taratura costruita con le misurazioni degli standard:



Sulla base dell'equazione della retta di taratura mostrata nell'immagine soprastante, si può ricavare come la concentrazione di rame nel catalizzatore analizzato corrisponde a 7.15 ppm, che equivale a 7.15 mg/L. E' stato impiegato un matraccio da 100 mL, per portare a volume il campione disciolto; quindi la quantità di metallo nel campione è pari a 0.715 mg. Essendo partiti da 100 mg di catalizzatore, risulta che la percentuale di metallo rispetto al catalizzatore sia 0,715 %.

3.3 Prove catalitiche con (E) e (Z)-3,7-dimetil-2,6-ottadienale ((E)-I e (Z)-I)

3.3.1 Idrogenazione del (E),(Z)-3,7-dimetil-2,6-ottadienale ((E)-I e (Z)-I) catalizzata da 0,3% Pd/ γ -Al₂O₃



Schema 1: Idrogenazione del (E) e (Z)-3,7-dimetil-2,6-ottadienale ((E)-I e (Z)-I) catalizzata da 0,3% Pd/ γ -Al₂O₃

Le prime prove d'idrogenazione effettuate in questo lavoro di testi, sono state realizzate utilizzando come substrato il (E) e (Z)-3,7-dimetil-2,6-ottadienale ((E)-I e (Z)-I), il quale appartenendo alla famiglia dei composti carbonilici α,β -insaturi, risulta essere molto interessante per studiare la selettività dei catalizzatori. Il catalizzatore inizialmente impiegato è stato 0,3% Pd/Al₂O₃. Dall'idrogenazione del substrato sono stati ottenuti 4 prodotti d'idrogenazione: l'isopulegolo (II), il mentolo (III), il citronellale (IV) e un isomero del citronellale (V).

Sono state effettuate diverse prove, variando le condizioni di temperatura e pressione (massimo 50 °C e 1.013 MPa), riuscendo così a studiare l'attività del catalizzatore. I risultati più significativi sono mostrati nelle **tabelle 1 e 2**.

Tabella 1: Idrogenazione del (*E*) e (*Z*)-3,7-dimetil-2,6-ottadiene ((*E*)-I e (*Z*)-I) catalizzata da 0,3% Pd/ γ -Al₂O₃.

Prova	t (h)	Conversione (%)	II	III	IV	V
1	16	100	/	100	/	/
2	4	100	/	100	/	/
3	2	99	/	99	/	/
4	1	77	/	23	50	4

Risultati ottenuti per via gas cromatografica; (*E*),(*Z*)-3,7-dimetil-2,6-ottadiene ((*E*)-I e (*Z*)-I) 0.2 mL (0.66mmoli); Pd/ γ -Al₂O₃ 47 mg ($6.6 \cdot 10^{-4}$ mmol); rapporto molare substrato/catalizzatore 1000/1; Solvente 2-propanolo (5 mL); T=50°C; p(H₂) =0.203 MPa.

La reazione è stata condotta con un rapporto molare substrato/catalizzatore di 1000/1, ad una temperatura di 50°C e una pressione di idrogeno di 0.203 MPa.

Una prima prova esplorativa (**tabella 1**), è stata condotta per un tempo di reazione relativamente lungo di 16 ore ottenendo una conversione del 100% e una selettività totale rispetto al mentolo (**III**). Data la conversione completa dopo 16 h abbiamo pensato di diminuire il tempo di reazione per vedere se aveva un'influenza sia sulla conversione che sulla selettività della reazione. Si vede che sia lavorando a 4 h o a 2 la conversione rimane praticamente inalterata con formazione esclusiva del mentolo (**III**). Diminuendo ulteriormente il tempo di reazione ad una sola ora la conversione è del 77% e in questo caso il prodotto principale di reazione è il citronellale (54%) mentre il mentolo raggiunge solo il 23% (prova **4**, **Tabella 1**).

Tabella 2: Idrogenazione del (*E*) e (*Z*)-3,7-dimetil-2,6-ottadiene ((*E*)-I e (*Z*)-I) catalizzata da 0,3% Pd/ γ -Al₂O₃ a 25°C

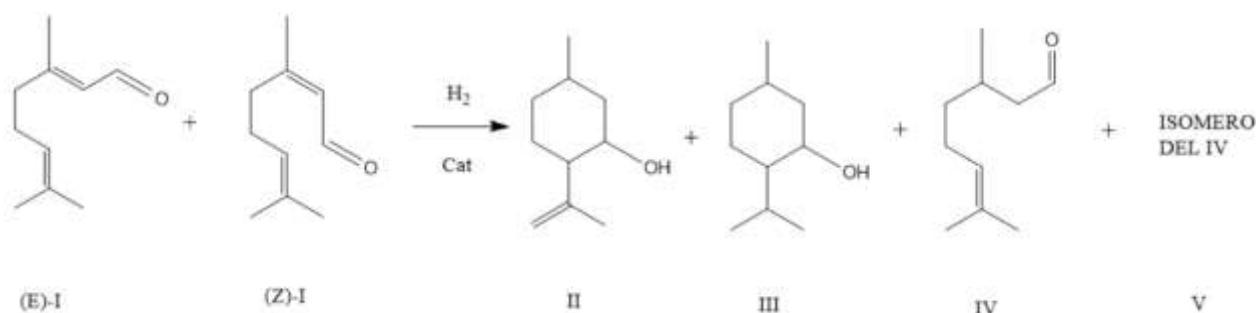
Prova	p (MPa)	t (h)	Conversione (%)	II	III	IV	V
1	0.203	2	73	2	50	18	3
2	0.203	4	100	1	89	9	1
3	1.013	2	98	1	86	11	1

Risultati ottenuti per via gas cromatografica; (*E*) e (*Z*)-3,7-dimetil-2,6-ottadiene ((*E*)-I e (*Z*)-I) 0.2 mL (0.66mmoli); Pd/ γ -Al₂O₃ 47 mg ($6.6 \cdot 10^{-4}$ mmol); rapporto molare substrato/catalizzatore 1000/1; Solvente 2-propanolo (5 mL); T=25°C.

Data l'elevata attività del nostro catalizzatore sono state condotte alcune prove a 25°C, variando sia la pressione di idrogeno che il tempo di reazione. Come nelle prove precedenti, le reazioni sono state condotte con un rapporto substrato/catalizzatore di 1000/1 ed i risultati sono riportati in **tabella 2**.

Lavorando alla pressione di idrogeno di 0.203 MPa per un tempo di reazione di 2h, la conversione è del 73% ma ancora il prodotto principale è il mentolo (III) (prova **1**, **tabella 2**). Conversione completa e selettività di circa il 90% per il mentolo si ottengono a parità di condizioni operative prolungando però il tempo di reazione a 4h (prova **2**, **Tabella 2**) ed un risultato del tutto analogo si ottiene anche per tempi di reazione di due ore ma aumentando la pressione a 10 atm (prova **3**, **Tabella 1**). Si nota chiaramente che sia un aumento del tempo di reazione che della pressione di idrogeno favorisca la formazione del mentolo rispetto al citronellale.

3.3.2 Idrogenazione del (*E*) e (*Z*)-3,7-dimetil-2,6-ottadienale catalizzata da Pd-Cu/ γ -Al₂O₃



Schema 2: Idrogenazione del (*E*) e (*Z*)-3,7-dimetil-2,6-ottadienale ((*E*)-I e (*Z*)-I) catalizzata da Pd-Cu/ γ -Al₂O₃.

Tabella 3: Idrogenazione del (*E*) e (*Z*)-3,7-dimetil-2,6-ottadienale ((*E*)-I e (*Z*)-I) catalizzata da Pd-Cu/ γ -Al₂O₃.

Prova	p (MPa)	t (h)	Conversione (%)	II	III	IV	V
1	0.203	2	12	/	/	12	/
2	1.013	2	29	/	/	29	/
3	1.013	24	43	/	/	43	/

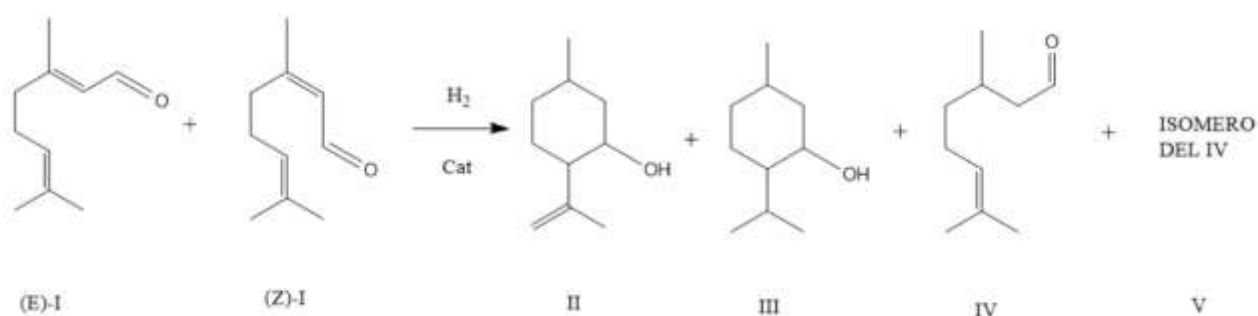
Risultati ottenuti per via gas cromatografica; (*E*) e (*Z*)-3,7-dimetil-2,6-ottadienale 0.2 mL (0.66mmoli); 9.2 mg (6.6*10⁻⁴ mmol) di Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ al 0.30% di Pd e 0.43% Cu; rapporto molare substrato/catalizzatore 1000/1; Solvente 2-propanolo (5 mL); T=50°C.

La reazione è stata condotta con un rapporto substrato/catalizzatore di 1000/1, con una temperatura costante di 50°C. Il tempo di reazione e la pressione sono stati variati per studiare la formazione dei prodotti

Nella prova 1 della **tabella 3**, alla pressione di 0.203 MPa e al tempo di 2 ore si ottiene una conversione molto bassa del 12% con una selettività del 100% per il citronellale (**IV**). Nella prova 2, per incrementare la conversione si lavora a 1.013 MPa per 2 ore, ottenendo una conversione del 29% con selettività del 100% per il citronellale (**IV**).

Nella prova 3, si mantiene costante la pressione incrementando il tempo a 24 ore. Si ottiene una conversione del 43% con selettività del 100% rispetto al citronellale (**IV**).

3.3.3 Idrogenazione del (*E*) e (*Z*)-3,7-dimetil-2,6-ottadienale catalizzata da 0,18%Rh/ γ -Al₂O₃



Schema 3: Idrogenazione del (*E*) e (*Z*)-3,7-dimetil-2,6-ottadienale ((**E**)-I e (**Z**)-I) catalizzata da Rh/ γ -Al₂O₃.

Tabella 4: Idrogenazione del (*E*) e (*Z*)-3,7-dimetil-2,6-ottadienale (**(*E*)-I** e **(*Z*)-I**) catalizzata da 0.18% Rh/ γ -Al₂O₃.

Prova	t (h)	Conversione (%)	II	III	IV	V
1	2	29	/	1	28	/
2	4	63	/	4	58	1
3	19	85	1	4	79	1

Risultati ottenuti per via gas cromatografica; (*E*),(*Z*)-3,7-dimetil-2,6-ottadienale (**(*E*)-I** e **(*Z*)-I**) 0.2 mL (0.66mmoli); Rh/ γ -Al₂O₃ 37 mg ($6.6 \cdot 10^{-4}$ mmol); rapporto molare substrato/catalizzatore 1000/1; Solvente 2-propanolo (5 mL); T=25°C; p(H₂)=0.203 MPa.

La reazione è stata condotta con un rapporto molare substrato/catalizzatore di 1000/1, ad una temperatura costante di 25°C e una pressione costante di 0.203 MPa.

Nella prova **1** della **tabella 4**, si nota come dopo 2 ore si è ottenuta una conversione molto bassa, del 29% ma una selettività rispetto al citronellale e il suo isomero (**IV** e **V**) del 96%. Si osserva anche la formazione di mentolo (**III**) ma in quantità praticamente trascurabili (1%). Per ottenere una conversione più elevata è stato inizialmente aumentato il tempo di reazione da 2 a 4 ore ottenendo così una conversione del 63% e una selettività del 94% rispetto al citronellale (prova **2**, **Tabella 4**).

Per cercare di incrementare ulteriormente la conversione (prova **4**), è stato aumentato il tempo di reazione a 19 ore, ottenendo una conversione dell'85% e una selettività rispetto al citronellale e il suo isomero (**IV** e **V**) sempre molto alta (94%). E' interessante notare che mentre il catalizzatore a base di palladio promuove la formazione di mentolo (**III**), il catalizzatore a base di rodio risulta molto selettivo verso la formazione del citronellale e del suo isomero (**IV** e **V**).

Tabella 5: Idrogenazione del (*E*) e (*Z*)-3,7-dimetil-2,6-ottadienale ((*E*)-I e (*Z*)-I) catalizzata da 0.18% Rh/ γ -Al₂O₃.

Prova	t (h)	Conversione (%)	II	III	IV	V
1	2	20	/	/	20	/
2	4	31	/	/	31	/
3	24	69	1	3	63	2

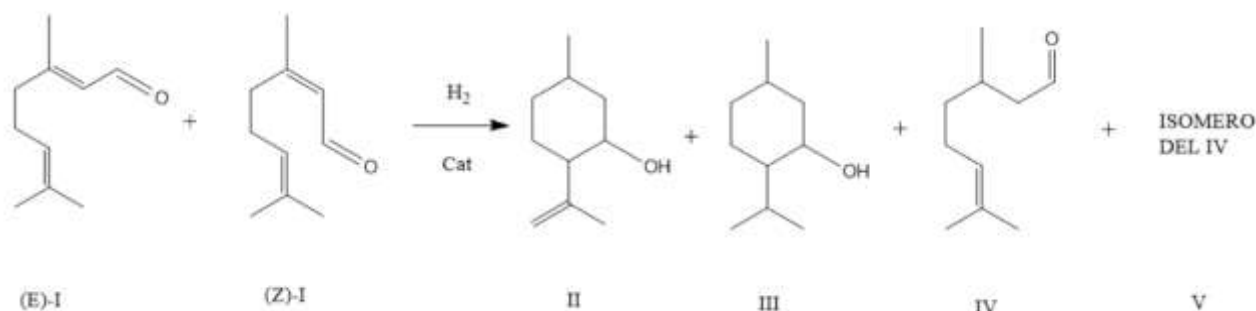
Risultati ottenuti per via gas cromatografica; (*E*) e (*Z*)-3,7-dimetil-2,6-ottadienale ((*E*)-I e (*Z*)-I) 0.2 mL (0.66 mmoli); Rh/ γ -Al₂O₃ 37 mg (6.6*10⁻⁴ mmol); rapporto molare substrato/catalizzatore 1000/1; Solvente 2-propanolo (5 mL); T=50°C; p(H₂)= 2 Atm.

La reazione è stata condotta con un rapporto molare substrato/catalizzatore di 1000/1, ad una temperatura costante di 50°C e una pressione costante di 0.203 MPa.

Nella prova **1** della **tabella 5**, si nota come dopo 2 ore si è ottenuta una conversione molto bassa, del 20% ma una selettività rispetto al citronellale (**IV**) del 100%. Per ottenere una conversione più elevata è stato inizialmente aumentato il tempo di reazione da 2 a 4 ore ottenendo così una conversione del 31% e una selettività del 100% rispetto al citronellale (**IV**) (prova **2**, **Tabella 4**).

Per cercare di incrementare ulteriormente la conversione (prova **4**), è stato aumentato il tempo di reazione a 24 ore, ottenendo una conversione dell'69% e una selettività rispetto al citronellale e del suo isomero (**IV** e **V**) sempre molto alta (91%).

3.3.4 Idrogenazione del (*E*) e (*Z*)-3,7-dimetil-2,6-ottadienale con Rh-Cu/ γ -Al₂O₃



Schema 4: Idrogenazione del (*E*) e (*Z*)-3,7-dimetil-2,6-ottadiene ((*E*)-I e (*Z*)-I) catalizzata da Rh-Cu/ γ -Al₂O₃.

Tabella 6: Idrogenazione del (*E*) e (*Z*)-3,7-dimetil-2,6-ottadiene ((*E*)-I e (*Z*)-I) catalizzata da Rh-Cu/ γ -Al₂O₃ a 25°C e 0.203 MPa di H₂.

Prova	t (h)	Conversione (%)	II	III	IV	V
1	2	9	/	/	9	/
2	4	14	/	/	14	/
3	24	27	/	1	26	/

Risultati ottenuti per via gas cromatografica; (*E*),(*Z*)-3,7-dimetil-2,6-ottadiene 0.2 mL (0.66 mmol); 10.2 mg ($6.6 \cdot 10^{-4}$ mmol) di Rh-Cu/ γ -Al₂O₃ al 0.19% di Rh e 0.80% Cu; rapporto molare substrato/catalizzatore 1000/1; Solvente 2-propanolo (5 mL); T=25°C; p(H₂)= 0.203 MPa.

La reazione è stata condotta con un rapporto molare substrato/catalizzatore di 1000/1, ad una temperatura costante di 25°C e una pressione costante di 0.203 MPa.

La prova **1** della **tabella 6**, mostra come per tempi di reazione di 2 ore la conversione sia solo del 9% ma la selettività rispetto al citronellale (**IV**) sia del 100%. Per incrementare la conversione (prova **2**) si usano tempi di reazione doppi (4h) rispetto alla prova **1**. La conversione viene di poco aumentata (14%) ma la selettività rispetto al citronellale (**IV**) rimane sempre del 100%.

Sempre nel tentativo di ottenere conversioni maggiori si utilizzano tempi di reazione pari a 24 ore (prova **3**), ma la conversione rimane sempre bassa (27%) ma si ha una leggera diminuzione di selettività (96%) rispetto al citronellale (**IV**), dovuta alla formazione anche dell'1% di mentolo (**III**).

Dati questi risultati in cui il catalizzatore in esame mostra un'attività piuttosto bassa abbiamo cercato di operare in condizioni un po' più drastiche sperando di ottenere conversioni decisamente migliori. I risultati sono riportati in **tabella 7**.

Tabella 7: Idrogenazione del (*E*) e (*Z*)-3,7-dimetil-2,6-ottadiene (**(E)-I** e **(Z)-I**) catalizzata da Rh-Cu/ γ -Al₂O₃ a 1.01 MPa di H₂

Prova	T (°C)	t (h)	Conversione (%)	II	III	IV	V
1	25	24	42	/	1	41	/
2	80	4	47	/	1	44	2
3	80	24	97	5	25	62	5

Risultati ottenuti per via gas cromatografica; (*E*) e (*Z*)-3,7-dimetil-2,6-ottadiene 0.2 mL (0.66mmoli); 9.2 mg ($6.6 \cdot 10^{-4}$ mmol) di Rh-Cu/ γ -Al₂O₃ al 0.19% di Rh e 0.80% Cu; rapporto molare substrato/catalizzatore 1000/1; Solvente 2-propanolo (5 mL); p(H₂)=1.01 MPa.

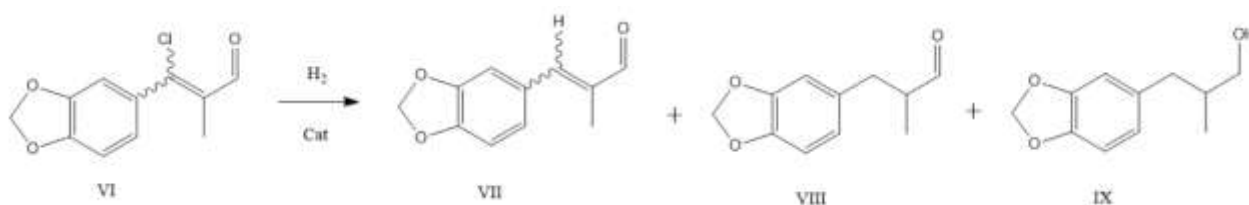
Una prima prova è stata effettuata sempre a 25°C ma ad una pressione di idrogeno di 1.01 MPa e per un tempo di reazione di 24h. Se si confronta la prova 1 di tabella 6 con la prova 3 di tabella 5 è chiara l'influenza positiva della pressione permettendo di passare da una conversione del 27% ad una del 42% e con una selettività verso il desiderato citronellale (**IV**) di quasi il 98%. Mantenendo allora i 1.01 MPa di pressione abbiamo voluto vedere se un aumento di temperatura poteva incrementare la conversione ed è stata effettuata una prova preliminare con un tempo di reazione di 4h, in questo caso è stata ottenuta una conversione poco superiore al 47% e la selettività verso il citronellale e il suo isomero (**IV** e **V**), rimane praticamente costante. Un aumento del tempo di reazione a 24h ha portato sì ad un deciso aumento di conversione (97%) ma a scapito della selettività data la formazione anche del 25% di mentolo (**III**) e del 5% del suo precursore insaturo (**II**) (prova **3**, **Tabella 7**).

3.4 Prove catalitiche per la preparazione di Helional®

L'Helional® (**VII**) è una fragranza sintetizzata industrialmente, che viene impiegata per la produzione di formulazioni come prodotti cosmetici e detergenza. In un precedente lavoro di tesi⁴⁷ erano state fatte delle prove preliminari di deidroalogenazione della (*Z*)-3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3-cloro-2-

metilacrilaldeide (**VI**), ottenuta mediante reazione di Vilsmeier a partire da 1-(Benzo[1,3-diossol-5-il])propan-1-one, per la sintesi di Helional. Dati i risultati promettenti ottenuti, in questo lavoro di tesi abbiamo voluto ampliare la ricerca andando a valutare l'attività di tutti i catalizzatori a basso contenuto di metallo da noi preparati quali Pd/ γ -Al₂O₃, Pd-Cu/ γ -Al₂O₃, Rh/ γ -Al₂O₃ e Rh-Cu/ γ -Al₂O₃. Come solvente è stato impiegato il 2-propanolo, che aveva permesso di ottenere i migliori risultati nella precedente sperimentazione.

3.4.1 Idrodealogenazione del 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide catalizzata da 0.3% Pd/ γ -Al₂O₃



Schema 5: Idrogenazione del 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide catalizzata da Pd/ γ -Al₂O₃.

Le prime prove d'idroalogenazione utilizzando i catalizzatori preparati in questo lavoro di testi, sono state effettuate utilizzando come substrato il 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide, il quale appartenendo alla famiglia dei composti carbonilici α,β -insaturi, risulta essere molto interessante per studiare la selettività dei catalizzatori. Dall'idrodealogenazione del substrato si possono ottenere 3 possibili prodotti: 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-2-metilpropanale (Helional) (**VIII**) il prodotto che deriva dalla declorurazione e dall'idrogenazione del legame C-C, il 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-2-metilpropan-1-olo (**IX**) il prodotto che deriva dall'idrogenazione dell'Helional (**VIII**) e l'Helional insaturo (**VII**) (E)-3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-2-metilacrilaldeide il prodotto che deriva dalla declorurazione del substrato (**VI**).

Sono state effettuate svariate prove, variando le condizioni di temperatura e pressione (massimo 80 °C e 1.01 MPa) e la base, riuscendo così a studiare l'attività del catalizzatore. I risultati più significativi sono mostrati nelle tabelle sottostanti.

Tabella 8: Idrogenazione del 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide catalizzata da Pd/ γ -Al₂O₃, in presenza di diverse basi.

Prova	BASE	t (h)	Conversione (%)	VII	VIII	IX
1	Na ₂ CO ₃	6	65	15	49	1
2	Na ₂ CO ₃	24	98	3	74	21
3	TOA	6	81	6	56	19
4	TOA	24	95	3	62	30
5	TEA	6	88	11	72	5
6	TEA	24	100	1	83	16

Risultati ottenuti per via gas cromatografica; 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide 20 mg ($8.9 \cdot 10^{-2}$ mmoli); 3.7 mg ($8.9 \cdot 10^{-5}$ mmol) di 0.3% Pd/ γ -Al₂O₃; rapporto molare substrato/catalizzatore 1000/1; Solvente 2-propanolo (5 mL); T=80°C; p(H₂)=5 Atm; 2 equivalenti di base; 9.4 mg di Na₂CO₃; 13 μ L di TEA; 50 μ L di TOA.

È importante notare che il palladio, oltre ad agire come catalizzatore nell'idrogenazione del substrato, presenta anche proprietà dechloruranti. Data la formazione di acido cloridrico (HCl) durante la reazione, vengono aggiunti 2 equivalenti di una base variando tra carbonato di sodio (Na₂CO₃), triottil ammina (TOA) e trietil ammina (TEA) per studiare come la base possa influenzare la reazione. La reazione è stata condotta con un rapporto molare substrato/catalizzatore di 1000/1 a una temperatura costante di 80 °C e una pressione costante di 0.507 MPa. Il tempo di reazione è stato variato per osservare l'andamento temporale della reazione.

La prova **1** della **tabella 8** mostra come dopo 6 ore di tempo, la reazione abbia una conversione bassa pari al 65%, con la formazione di Helional® (**VIII**) 48.8%, dell'alcool corrispondente (**IX**) 1.2% e anche dell'Helional® insaturo (**VII**) 15%. Questi dati suggeriscono come il tempo sia insufficiente per avere una buona conversione nei confronti dell'Helional®, quindi è necessario aumentare il tempo di reazione, favorendo quindi l'idrogenazione dell'Helional® insaturo (**VII**), aumentando così la conversione.

La prova **2** mette in evidenza come aumentando il tempo a 24 ore, aumenta la conversione del substrato (**VI**), si ottiene infatti il 78% di Helional® (**VIII**), ma al contempo aumenta anche la

formazione dell'alcool **(IX)**, mantenendo la selettività nei confronti dell'Helional® **(VIII)** costante del 75% circa.

Dato che la base utilizzata, Na_2CO_3 , è insolubile nell'ambiente di reazione, abbiamo voluto vedere se basi organiche solubili in soluzione potessero favorire la reazione ed in effetti, i risultati sono migliori in termini di conversione con le due basi organiche impiegate quali la triottil ammina (TOA), impiegata nella sintesi dei nostri catalizzatori, e la trietil ammina (TEA). Nella prova **3**, dopo 6h alla temperatura di 80°C, in presenza di TOA, si riesce a raggiungere una conversione del 81.5% con la formazione del 56% di Helional® **(VIII)**, 19% di alcool **(IX)** e 6% di Helional® insaturo **(VII)**. Per tempi di 6 ore l'utilizzo della TOA, permette di aumentare la conversione, ma al contempo si verifica una perdita di selettività nei confronti dell'Helional® (69%), in quanto aumenta la formazione dell'alcool **(IX)**.

Aumentando il tempo di reazione a 24h (prova **4**), si osserva l'aumento della conversione ma non della selettività. Si otterrà il 62% di Helional® **(VIII)**, il 30% dell'alcool **(IX)** e il 6% dell'Helional® insaturo **(VII)**. In queste condizioni aumenta sicuramente la conversione, ma cala la selettività nei confronti dell'Helional® **(VIII)** che arriva solo al 65%.

Abbiamo voluto vedere allora se una base organica meno ingombrata potesse avere un'influenza sull'andamento della reazione. La prova **5**, dopo 6 ore, mette in evidenza come la conversione e la selettività siano molto elevate rispetto alle prove **1** e **3**.

Malgrado questo rimane l'11% di Helional® insaturo **(VII)**, che per essere idrogenato necessita di tempi più lunghi. Nella prova **6** per incrementare la conversione e selettività, si incrementa il tempo sino a 24 ore, ottenendo il 100% di conversione e una selettività dell'83% nei confronti dell'Helional® **(VIII)**. Paragonando la prova **4**, che avviene in presenza di TOA con la prova **6**, che avviene in presenza di TEA, si nota che la TEA fa diminuire la presenza dell'alcool **(IX)** aumentando la selettività verso l'Helional.

Tabella 9: Idrogenazione del 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide catalizzata da Pd/ γ -Al₂O₃.

Prova	BASE	t (h)	Conversione (%)	VII	VIII	IX
1	Na ₂ CO ₃	6	84	14	44	26
2	Na ₂ CO ₃	24	96	7	59	30
3	TOA	6	70	4	49	17
4	TOA	24	100	5	70	25
5	TEA	6	89	13	67	9
6	TEA	24	100	9	72	19

Risultati ottenuti per via gas cromatografica; 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide 20 mg ($8.9 \cdot 10^{-2}$ mmoli); 3.7 mg ($8.9 \cdot 10^{-5}$ mmol) di 0.3% Pd/ γ -Al₂O₃; rapporto molare substrato/catalizzatore 1000/1; Solvente 2-propanolo (5 mL); T=80°C; p(H₂)=1.01 MPa; 2 equivalenti di base; 9.4 mg di Na₂CO₃; 13 μ L di TEA; 50 μ L di TOA.

La reazione è stata condotta sempre con un rapporto molare substrato/catalizzatore di 1000/1 a una temperatura costante di 80 °C ma alla pressione costante di 1.01 MPa. Il tempo di reazione è stato variato per osservare l'andamento temporale della reazione.

La prova **1** della **tabella 9** mostra come dopo 6 ore di tempo, la reazione abbia una conversione bassa pari al 84%, con la formazione di Helional® (**VIII**) 44%, dell'alcool corrispondente (**IX**) 26% e anche dell'Helional® insaturo (**IX**) 14%. Questi dati suggeriscono come il tempo sia insufficiente per avere una buona conversione nei confronti dell'Helional®, quindi è necessario aumentare il tempo di reazione, favorendo quindi l'idrogenazione dell'Helional® insaturo (**VII**), aumentando così la conversione.

La prova **2** mette in evidenza come aumentando il tempo a 24 ore, aumenta la conversione del substrato, si ottiene infatti il 96% di Helional® (**VIII**), ma al contempo aumenta anche la formazione dell'alcool (**IX**), mantenendo la selettività nei confronti dell'Helional® (**VIII**) del 61% circa.

Nella prova **3**, dopo 6h alla temperatura di 80°C, in presenza di TOA, si riesce a raggiungere una conversione del 70% con la formazione del 49% di Helional® (**VIII**), 17% di alcool (**IX**) e 4% di

Helional® insaturo (**VII**). Per tempi di 6 ore l'utilizzo della TOA, permette di aumentare la conversione, ma al contempo si verifica un aumento di selettività nei confronti dell'Helional® (70%).

Aumentando il tempo di reazione a 24h (prova **4**), si osserva l'aumento della conversione e della selettività. Si otterrà il 67% di Helional® (**VIII**), il 9% dell'alcool (**IX**) e il 13% dell'Helional® insaturo (**VII**).

Tabella 10: Idrogenazione del 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide catalizzata da Pd/ γ -Al₂O₃.

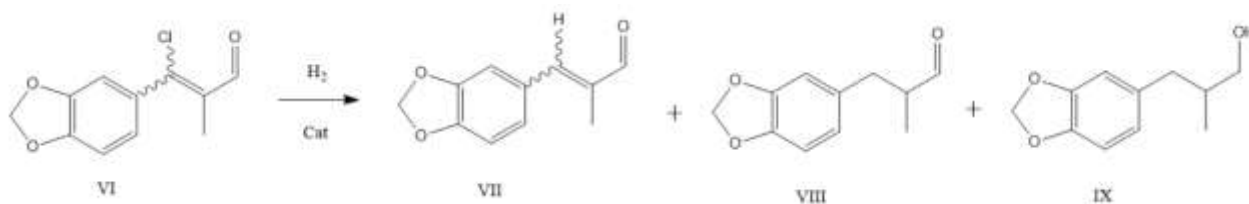
Prova	BASE	t (h)	Conversione (%)	VII	VIII	IX
1	TOA	4	21	9	11	1
2	TOA	24	50	22	27	1
3	TEA	4	5	1	4	/
4	TEA	24	9	5	3	1

Risultati ottenuti per via gas cromatografica; 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide 20 mg ($8.9 \cdot 10^{-2}$ mmoli); 3.7 mg ($8.9 \cdot 10^{-5}$ mmol) di 0.3% Pd/ γ -Al₂O₃; rapporto molare substrato/catalizzatore 1000/1; Solvente **toluene** (5 mL); T=80°C; p(H₂)=0.507 MPa; 2 equivalenti di base; 13µL di TEA; 50 µL di TOA.

La formazione di HCl nell'ambiente di reazione, assieme alla presenza di 2-propanolo usato come solvente potrebbe portare alla formazione di acetali. Infatti per escludere la possibilità di formazione di questo è stata condotta la reazione in toluene. Queste prove mettono in evidenza come l'acetale non si formi in quanto in tutte e quattro le prove si formano tutti e tre i prodotti. Inoltre la **tabella 10**, mette in evidenza come il toluene non sia ideale come solvente per la reazione di idrogenazione in quanto si hanno basse conversioni e selettività; poichè l'idrogeno è poco solubile in questo solvente. Si nota come la TOA favorisca conversioni più alte rispetto alla TOA. Dopo 4 ore, in presenza di TOA si ha una conversione del 21% (prova **1**), mentre in presenza di TEA, dopo 4 ore si ha una conversione del 4% (prova **3**). Nella prova 2 si nota come per lunghi tempi di reazione la conversione arrivi al 50% e la selettività rispetto all'Helional® rimane del 51%.

Una ulteriore conferma della presenza di Helional insaturo è stata ottenuta mediante condensazione aldolica dell'heliotropin con propionaldeide.

3.4.2 Idrodealogenazione del 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide catalizzata da Pd-Cu/ γ -Al₂O₃



Schema 6: Idrogenazione del 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide catalizzata da Pd-Cu/Al₂O₃.

Al fine di migliorare l'economicità del processo abbiamo voluto valutare l'attività del catalizzatore bimetallico a base di Pd e Cu. Sono state effettuate svariate prove, variando le condizioni di temperatura e pressione (massimo 80 °C e 1.01 MPa), riuscendo così a studiare l'attività del catalizzatore. I risultati più significativi, sono mostrati nelle tabelle sottostanti.

Tabella 11: Idrogenazione del 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide catalizzata da Pd-Cu/ γ -Al₂O₃.

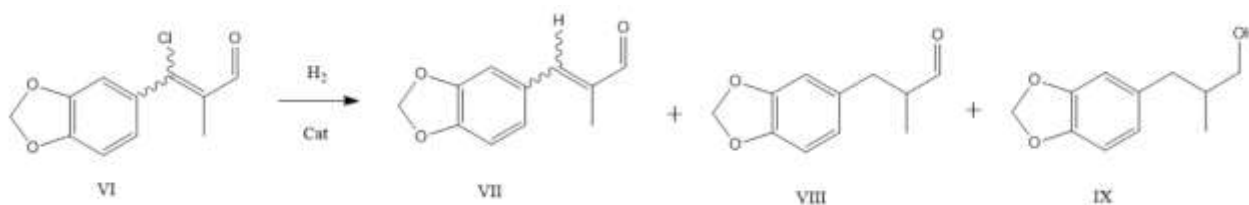
Prova	p (ATM)	t (h)	Conversione (%)	VII	VIII	IX
1	0.507	4	7	3	4	/
2	0.507	24	12	5	6	1
3	1.013	4	29	6	20	3
4	1.013	24	50	5	40	5

Risultati ottenuti per via gas cromatografica; 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide 20 mg ($8.9 \cdot 10^{-2}$ mmoli); 5.3 mg ($8.9 \cdot 10^{-5}$ mmol) di Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ al 0.18% di Pd e 0.43% di Cu; rapporto molare substrato/catalizzatore 1000/1; Solvente 2-propanolo (5 mL); T=80°C; 13 μ L di TEA (2 EQUIVALENTI).

La reazione è stata condotta con un rapporto substrato/catalizzatore di 1000/1 e una pressione costante di 0.507 MPa. Il tempo di reazione e la temperatura sono stati variati per studiare la formazione degli intermedi rispetto al tempo di reazione.

I seguenti dati mettono in evidenza come il catalizzatore a base di Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ presenti una bassa conversione e selettività, come suggerito dalla prova 1 e 2.

3.4.2 Idrodealogenazione del 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide catalizzata da Rh/ γ -Al₂O₃



Schema 7: Idrogenazione del 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide catalizzata da Rh/ γ -Al₂O₃.

A questo punto risultava interessante valutare l'influenza del catalizzatore a base di rodio sull'andamento della reazione. Sono state effettuate svariate prove, variando le condizioni di temperatura e pressione (massimo 80 °C e 1.013 MPa), riuscendo così a studiare l'attività del catalizzatore. I risultati più significativi, sono mostrati nelle seguenti tabella.

Tabella 12: Idrogenazione del 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide catalizzata da Rh/ γ -Al₂O₃.

Prova	p (MPa)	t (h)	Conversione (%)	VII	VIII	IX
1	0.507	6	67	25	41	1
2	0.507	24	85	3	72	10
3	1.013	6	75	18	57	/
4	1.013	24	92	1	79	12

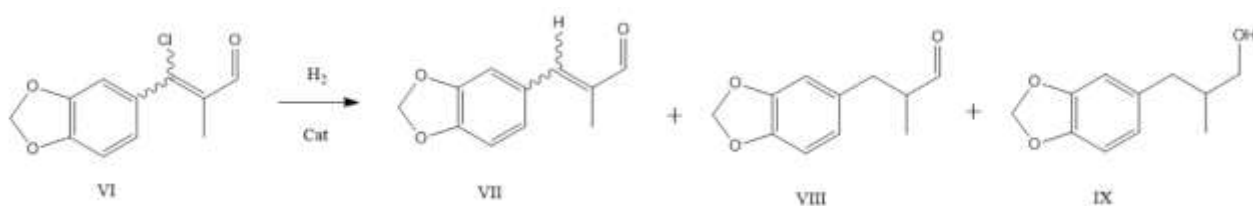
Risultati ottenuti per via gas cromatografica; 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide 20 mg ($8.9 \cdot 10^{-2}$ mmoli); 5.1 mg ($8.9 \cdot 10^{-5}$ mmol) di 0.18% Rh/ γ -Al₂O₃, rapporto molare substrato/catalizzatore 1000/1; Solvente 2-propanolo (5 mL); T=80°C; p(H₂)=0.507 MPa; 9.4 mg di Na₂CO₃ (2 EQUIVALENTI).

Inizialmente, analogamente a quanto fatto precedentemente, al fine di "catturare" l'acido cloridrico (HCl) formato durante la reazione, vengono aggiunti 2 equivalenti di carbonato di sodio (Na₂CO₃) come base. La reazione è stata condotta con un rapporto molare substrato/catalizzatore di 1000/1 a una temperatura costante di 80 °C e alle pressioni di 0.507 e 1.013 MPa. Il tempo di reazione è stato variato per osservare l'andamento temporale della reazione.

Come mostrato dalla **tabella 12**, dopo 6h di reazione a 0.507 MPa di H₂ si ottiene, come mostrato nella prova **1**, una conversione del 67%. In questa prova, la selettività è del 61% nei confronti dell'Helional® (**VIII**) e osserva la presenza di Helional® insaturo (**VII**), circa il 25%. Quest'ultimo dato suggerisce che il tempo di reazione di 6 ore è insufficiente per idrogenare in maniera efficace il doppio legame C=C, per tale motivo è necessario svolgere la reazione a tempi più lunghi.

Per favorire ulteriormente l'idrogenazione dell'Helional insaturo (**VII**) ad Helional® (**VIII**), è stato incrementato il tempo di reazione fino a 24h (prova **2**). Questo ha aumentato sia la conversione fino al 85%, che la selettività verso l'Helional® (**VIII**) (85% circa) tuttavia si forma anche un 10 % di alcool (**IX**). E' interessante notare che un aumento della pressione da 5 a 10 atm comporta un aumento della conversione con forte diminuzione dell'Helional insaturo ma con aumento della quantità di alcool (**IX**) (prove 3 e 4, Tabella 5). Considerati i buoni risultati ottenuti impiegando la trietil ammina come base è stata effettuata una prova in presenza di due equivalenti di TEA a 80°C, 10 atm e con un tempo di reazione di 24 ore. Si osserva un notevole incremento della conversione che arriva al 100% con una selettività rispetto all'Helional® (**VIII**) quasi totale. In queste ultime condizioni si forma solo l'1% di alcool (**IX**) ed è completamente assente l'Helional insaturo (prova **5**, Tabella 5).

3.4.2 Idrodealogenazione del 3-(benzo[d][1,3]diossal-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide catalizzata da Rh-Cu/ γ -Al₂O₃



Schema 8: Idrogenazione del 3-(benzo[d][1,3]diossal-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide catalizzata da Rh-Cu/ γ -Al₂O₃.

Infine, è stata valutata l'attività del catalizzatore bimetallico a base di Rh e Cu. Sono state effettuate alcune prove, variando le condizioni di temperatura e pressione (massimo 80 °C e 1.013 MPa), e i risultati più significativi sono mostrati nelle tabelle sottostanti.

Tabella 13: Idrogenazione del 3-(benzo[d][1,3]diossal-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide catalizzata da Rh-Cu/ γ -Al₂O₃.

Prova	t (h)	Conversione (%)	VII	VIII	IX
1	4	23	11	12	/
2	16	43	12	28	3
3	24	68	10	50	8

Risultati ottenuti per via gas cromatografica; 3-(benzo[d][1,3]diossal-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide 20 mg ($8.9 \cdot 10^{-2}$ mmoli); 9.6 mg ($8.9 \cdot 10^{-5}$ mmoli) di Rh-Cu/ γ -Al₂O₃ 0.19% di Rh e 0.80% di Cu; rapporto molare substrato/catalizzatore 1000/1; Solvente 2-propanolo (5 mL); T=80°C; p(H₂)=1.013 MPa; 13 μ L di TEA (2 EQUIVALENTI) .

La reazione è stata condotta con un rapporto molare substrato/catalizzatore di 500/1 e una pressione costante di 1.013 MPa, in presenza di due equivalenti di trietil ammina (TEA). Il tempo di reazione e la temperatura sono stati variati per studiare la formazione degli intermedi rispetto al tempo di reazione.

I dati riportati nella **tabella 13**, mostrano come sia la conversione che la selettività in presenza del catalizzatore a base di Rh-Cu/ γ -Al₂O₃, sia più bassa rispetto ai valori ottenuti in presenza del catalizzatore a base di solo rodio (**tabella 12**). La prova 1 mostra come la conversione, dopo 4h, sia

del 26% e la selettività rispetto all'Helional® (VIII) solo del 52%, data la presenza anche un 11% di Helional® insaturo (VII). Per aumentare la conversione e la selettività si aumenta il tempo di reazione sino a 16 ore (prova 2), ottenendo una conversione del 43% e una selettività rispetto all'Helional® (VIII) del 65% incrementandolo rispetto alla prova 1. Infine, nella prova 3 la reazione è stata condotta per 24 ore incrementando la conversione sino al 68% e raggiungendo una selettività rispetto all'Helional® (VIII) del 73%.

4 CONCLUSIONI E PROSPETTIVE FUTURE

Nel presente lavoro di tesi è stata studiata l'attività catalitica di 4 tipi di catalizzatori a basso contenuto di metallo nobile che sono Pd/Al₂O₃; Pd-Cu/Al₂O₃; Rh/Al₂O₃; Rh-Cu/Al₂O₃. Sono stati impiegati come substrati 2 molecole che il citrale e il 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide, variando le condizioni di temperatura, pressione e tempo per ottenere la migliore conversione e selettività.

Per il catalizzatore a base di Pd/Al₂O₃, impiegando come substrato il citrale, si ottiene una conversione del 100% e una selettività del 100% rispetto al mentolo, alle condizioni esplorative di T=50°C, p=2 atm e t=16 h. Sono state effettuate delle altre prove a t=4 e 2 ore, mantenendo costante la temperatura e la pressione costanti. Per t=4 ore, si è ottenuto una conversione del 100% e una selettività del 100% rispetto al mentolo (III), mentre per t=2 ore si è ottenuto una conversione del 99% e una selettività del 100% rispetto al mentolo (III). Alle condizioni di T=50°C, p=2 atm e t=1 h, la conversione diminuisce al 77% e si avrà una selettività del 70% rispetto al citronellale e il suo isomero (IV e V).

Sono state effettuate delle altre prove catalitiche alla temperatura di 25°C, variando la pressione e il tempo di reazione. Per p=0.203 MPa e t=2 ore la conversione risulta essere del 73%, con una selettività rispetto al mentolo (III) del 68%. Per incrementare la conversione e la selettività rispetto al mentolo è stato aumentato il tempo di reazione a 4 ore, mantenendo costante la temperatura e la pressione. Si otterrà una conversione completa e una selettività rispetto al mentolo (III) del 89%. E' stata effettuata un'ulteriore prova, mantenendo costante la temperatura e incrementando la pressione a p=1.013 MPa e diminuendo il tempo di reazione a t=2 ore. Si ottiene una conversione del 98% e una selettività rispetto al mentolo del 88%. Queste prove svolte in condizioni diverse mettono in evidenza come variando i parametri di reazione, cambia la selettività di un prodotto d'idrogenazione rispetto ad un altro.

L'attività catalitica del catalizzatore a base di Pd/Al₂O₃ è stata studiata anche con il 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide. Visto che il palladio presenta proprietà dealogenanti, sono state studiate l'influenza di 3 diverse basi, che sono trietil-ammina (TEA), triottil-ammina (TOA) e sodio carbonato (Na₂CO₃). È stato studiato come il differente tipo di base influenzi la conversione e la selettività. Si lavora a temperatura e pressione costante (T=80°C e p=0.507 MPa), variando il tempo di reazione. Si evince come per t=24 ore, il sodio carbonato da una conversione

del 98% e una selettività rispetto all'Helional® (**VIII**) del 76%. La TOA per t=24 ore, da conversione del 95% con una selettività per all'Helional® (**VIII**) del 65%, mentre la TEA per t=24 ore, da conversione del 100% con una selettività per all'Helional® (**VIII**) del 83%. La TEA fa diminuire la presenza dell'alcool (**IX**) aumentando la selettività verso l'Helional® (**VIII**).

Per il catalizzatore a base di Pd-Cu/Al₂O₃, impiegando come substrato il citrale si ottiene una selettività del 100% rispetto al citronellale, ma una bassa conversione, alle condizioni di T=50°C, p di H₂=1.013 MPa e t=24 h. Per quanto riguarda il 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide, sono state eseguite delle prove alla pressione di idrogeno di p=0.507 MPa per t=24 h, ottenendo una conversione del 12% con una selettività rispetto all'Helional® (**VIII**) del 50%. Raddoppiando la pressione, si ottiene una conversione del 50% con una selettività rispetto all'Helional® (**VIII**) del 80%. La bassa conversione può essere spiegata dal fatto che nel catalizzatore a base di Pd-Cu/Al₂O₃, presenta solo il 0.18% di Pd che è circa la metà rispetto al catalizzatore Pd/Al₂O₃. Il più basso quantitativo di metallo è forse la causa principale della diminuzione dell'attività catalitica.

Per il catalizzatore a base di Rh/Al₂O₃, impiegando come substrato il citrale, sono state eseguite delle prove, mantenendo costanti le condizioni di T=25°C e p=0.203 MPa di H₂, variando il tempo di reazione. Dopo 2 ore è stata ottenuta una conversione del 29%, con una selettività rispetto al citronellale (**IV**) del 97%. Per incrementare la conversione è stato raddoppiato il tempo di reazione, passando da 2 a 4 ore, ottenendo una conversione del 63%, con una selettività per il citronellale e il suo isomero (**IV** e **V**) del 95%. Incrementando il tempo di reazione a 19 ore, si ottiene una conversione del 85% e una selettività rispetto al il citronellale e il suo isomero (**IV** e **V**) del 93%. Per quanto riguarda il (Z)-3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide, in presenza di TEA si avrà una selettività rispetto all'Helional® (**VIII**) del 79%, ma una conversione del 92%.

Per il catalizzatore a base di Rh-Cu/Al₂O₃, impiegando come substrato il citrale, sono state eseguite delle prove, mantenendo costanti la pressione di idrogeno p=1.013 MPa, variando la temperatura e il tempo di reazione. Alla temperatura di 25°C e facendo reagire la reazione per 24 ore, si ottiene una conversione del 42% e una selettività rispetto al citrale del 98%. È stato mantenuto il tempo di reazione costante ed è stata aumentata la temperatura ad 80°C, ottenendo una conversione del 97% con una selettività rispetto al citronellale e del suo isomero (**IV** e **V**) del 70%. Per quanto riguarda il 3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide, in presenza di TEA, alla temperatura e alla pressione costante T=80°C e p=1.013 MPa di H₂, è stato variato il tempo di reazione. Per t=4 ore si è

ottenuto una conversione del 23% e una selettività rispetto all'Helional® (VIII) del 52%. Per incrementare la selettività, è stato incrementato il tempo di reazione a 16 ore, ottenendo una conversione del 43% e una selettività rispetto all'Helional® (VIII) del 65%. Per incrementare ulteriormente la conversione, il tempo di reazione è stato aumentato a 24 ore, ottenendo una conversione del 68% e una selettività rispetto all'Helional® (VIII) del 73%.

5 PARTE SPERIMENTALE

5.1 Reagenti e solventi impiegati

(1R,2S,5R)-(-)-Mentolo (Sigma Aldrich)

1-(Benzo[1,3-diossol-5-il]propan-1-one (Endura)

Acqua distillata

Acqua MilliQ

Allumina (Chimet)

Ciclopentil metil etere (Zeon Corporation Organic Syntesist)

cis-3,7-Dimetil-2,6-ocatien-1-olo (Sigma Aldrich)

Citrone (3,7-dimetil-2,6-ottadienalecitronellale) (Sigma Aldrich)

Citronellale (3,7-dimetil-2,6-ottadienalecitronellale) (Sigma Aldrich)

Citronello (3,7-dimetil-2,6-ottadienalecitronellale) (Sigma Aldrich)

Cloruro di palladio (PdCl₂) (Johnson Matthey)

Dietil Etere (Sigma Aldrich)

Etanolo (VWR BDH Chemicals)

Idrogeno molecolare (SIAD)

N,N- dimetilformammide (Sigma Aldrich)

NaOH (Carlo Erba Reagenti)

n-Esano (Sigma Aldrich)

POCl₃ (AnalytiCals Carlo erba)

Sodio carbonato (Na₂CO₃) (Carlo Erba Reagenti)

Standard di palladio per AAS (Fluka); 1000 mg/l ± 4 mg/l

Standard di rodio per AAS (Aldrich); 986 µg/mL di rodio in 5wt. % HCl; d=1.025 g/mL

Standard soluzione di rame 1 g/L (Sigma aldrich)

Toluene (Sigma Aldrich)

Triottil ammina (Sigma Aldrich)

Tricloruro di rodio (RhCl_3)

L'allumina impiegata come supporto per il catalizzatore risulta avere le seguenti proprietà, riportate nella scheda tecnica del prodotto:

-Area superficiale specifica (BET): $115 \text{ m}^2/\text{g}$

-Contenuto di acqua in peso: 0.32%

-Volume dei pori: $0.47 \text{ cm}^3/\text{g}$

5.1.1 Prodotti di sintesi

Catalizzatore Pd/ Al_2O_3 ; 0.3 % in peso di Pd

Catalizzatore Pd-Cu/ Al_2O_3 ; 0.18% in peso di Pd e 0.43% in peso di Cu

Catalizzatore Rh/ Al_2O_3 0.18 % in peso di Pd

Catalizzatore Rh-Cu/ Al_2O_3 ; 0.19% in peso di Pd e 0.80% in peso di Cu

(Z)-3-(benzo[d][1,3]diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide

5.2 Metodi analitici impiegati

5.2.1 Analisi AES

Sono state eseguite delle analisi quantitative di spettroscopia di emissione atomica, per Pd, Rh e Cu.

5.2.2 Analisi cromatografiche

Le analisi cromatografiche sono state eseguite utilizzando lo strumento Agilent Technologies 6850, Network GC System, munito di colonna HP-5, e rivelatore FID (ionizzazione di fiamma) ed è stata utilizzata la seguente programmata:

- Temperatura iniziale: 50°C
- Tempo iniziale: 5,00 min
- Rampa di riscaldamento: 10°C/min per 5 min fino a 250°C
- Temperatura iniettore: 250 °C
- Pressione iniettore: 0.606 bar
- Flusso d'azoto (gas carrier): 103 mL/min

5.2.3 Analisi GC-MS

Le analisi GC-MS sono state eseguite utilizzando lo strumento Agilent Technologies 6890N, Network GC System, munito di colonna HP-5 (lunghezza 30 m, diametro 0.32mm, diametro interno 0.25mm) e accoppiato ad un rivelatore di massa ad impatto elettronico (EI) Agilent 5975 operante a 70 eV ed è stata utilizzata la seguente programmata:

- Temperatura iniziale: 50°C
- Tempo iniziale: 5,00 min
- Rampa di riscaldamento: 10°C/min per 5 min fino a 250°C
- Temperatura iniettore: 250°C
- Flusso del gas carrier (He): 1mL/min
- Mass range: 50-500 u.m.a.
- Vtaggio detector: 70 eV
- Temperatura d'interfaccia: 300°C

-Temperatura della sorgente: 300°C

5.2.4 Autoclave

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

Dentro l'autoclave, viene posto un provettone di vetro del volume di 50 mL, all'interno del quale viene inserito: solvente, reagente e catalizzatore. Il provettone viene chiuso con un tappo forato, che permette il passaggio del gas.

Un'agitazione costante viene garantita grazie ad un'ancoretta, inserita dentro il provettone e un agitatore magnetico. La temperatura viene mantenuta costante tramite un termostato HAAKE DC 30 Thermo ELECTRON CORPORATION.

5.3 Preparazione dei catalizzatori

5.3.1 Pd/Al₂O₃ (0.3%)

In un provettone di vetro dotato di ancoretta, sul quale sono stati eseguiti 3 cicli vuoto-azoto, sono stati posti 13 mg (0,0735 mmol) di PdCl₂, 10 mL di CPME, 110 µL (0,252 mmol) di Triottil ammina (TOA) e 2,5 g di allumina. Il provettone è stato posto in autoclave sotto flusso di N₂ e successivamente è stata caricata 1 atm di H₂. L'autoclave è stata termostatata a 25 °C ed è stato lasciato il tutto sotto agitazione per 24 h. Passato il tempo richiesto, è stato scaricato il gas, è stato filtrato il solido ottenuto con filtro gooch e lavato prima con CPME e poi con *n*-esano, essiccato sottovuoto e trasferito in un contenitore in atmosfera inerte.

5.3.2 Pd-Cu/Al₂O₃ (0.18% di Pd e 0.43% di Cu)

In un provettone di vetro dotato di ancoretta, sul quale sono stati eseguiti 3 cicli vuoto-azoto, sono stati posti 12.5 mg (0,0705 mmol) di PdCl₂, 27.9 mg (0.282 mmol) di CuCl, 10 mL di CPME, 0.25 mL di TOA e 2,5 g di allumina. Il provettone è stato posto in autoclave sotto flusso di N₂ e successivamente è stata caricata 6 atm di H₂. L'autoclave è stata termostatata a 50 °C (323.15 K) ed è stato lasciato il tutto sotto agitazione per 24 h. Passato il tempo richiesto, è stato scaricato il gas, è

stato filtrato il solido ottenuto con filtro gooch e lavato prima con CPME e poi con n-esano, essiccato sottovuoto e trasferito in un contenitore in atmosfera inerte.

5.3.3 Rh/Al₂O₃ (0.18%)

In un provettone di vetro dotato di ancoretta, sul quale sono stati eseguiti 3 cicli vuoto-azoto, sono stati posti 12.5 mg di RhCl₃, 10 mL di CPME, 0.1 mL di TOA e 2,5 g di allumina. Il provettone è stato posto in autoclave, sotto flusso di N₂ e successivamente sono state caricate 6 atm di H₂. L'autoclave è stata termostata a 50 °C ed è stato lasciato il tutto sotto agitazione per 24 h. Passato il tempo richiesto, è stato scaricato il gas, è stato filtrato il solido ottenuto con filtro gooch e lavato prima con CPME e poi con n-esano, essiccato sottovuoto e trasferito in un contenitore in atmosfera inerte.

5.3.4 Rh-Cu/Al₂O₃ (0.19% di Pd e 0.80% di Cu)

In un provettone di vetro dotato di ancoretta, sul quale sono stati eseguiti 3 cicli vuoto-azoto, sono stati posti 12.5 mg (0.060 mmol) di RhCl₃, 31.8 mg (0.321 mmol) di CuCl, 10 mL di CPME, 0.56 mL di TOA e 2,5 g di allumina. Il provettone è stato posto in autoclave, sotto flusso di N₂, e successivamente sono state caricate 6 atm di H₂. L'autoclave è stata termostata a 50 °C ed è stato lasciato il tutto sotto agitazione per 24 h. Passato il tempo richiesto, è stato scaricato il gas, è stato filtrato il solido ottenuto con filtro gooch e lavato prima con CPME e poi con n-esano, essiccato sottovuoto e trasferito in un contenitore in atmosfera inerte.

5.3.5 Sintesi di 3-(Benzo1,3-diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide (prodotto di Vielsmeier)

In un pallone di vetro a 2 colli incamiciato munito di refrigerante a bolle e di imbuto gocciolatore vengono introdotti sotto atmosfera inerte 20,5 g di N,N- dimetilformammide a 0°C e aggiunti g.a.g 23 g (mmoli) di POCl₃ e lasciata la miscela a reagire per 2 ore. Trascorse le due ore si è alzata la temperatura a 20°C per 30 minuti. Una volta raggiunta la temperatura si è aggiunta g.a.g una soluzione di 14,3 g (mmoli) di 1-(Benzo1,3-diossol-5-il)propan-1-one in N,N-dimetilformammide in circa 4 ore. Finite l'aggiunta si lascia reagire per tutta la notte a 35°C. Si raffredda poi la miscela a 10°C e si aggiungono 35 g di toluene. Finita l'aggiunta di toluene, si gocciolano 95 g di una soluzione

di NaOH 3M in circa 3 ore prestando attenzione alla temperatura che non deve mai superare i 20°C. Una volta finita l'aggiunta della soluzione di NaOH si porta la temperatura a 25°C e si lascia in agitazione per 2 ore. Trascorso il tempo di reazione si separano le fasi. La fase acquosa viene estratta con toluene e il solvente evaporato a pressione ridotta. Si ottiene il 99,3% di 3-(Benzo1,3-diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide e lo 0,7% 1-(Benzo1,3-diossol-5-il)propan-1-one.

GC-MS m/z 3 (Benzo1,3-diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide (XXIX): 224[M]⁺, 189[M-Cl]⁺, 161[M-Cl-CO]⁺.

5.4 Reazioni d'idrogenazione

5.4.1 Idrogenazione del citrale: procedura generale

In un provettone di vetro da 50 mL dotato di ancorotta magnetica, in atmosfera inerte, vengono introdotti: 5 mL di 2-propanolo, 0.2 mL (xxx moli) di E,Z-3,7-dimetil-2,6-ottadienalecitronellale ed il catalizzatore nella quantità desiderata (Vedi tabelle). In seguito il provettone viene tappato con tappo forato e sotto flusso di azoto inserito all'interno dell'autoclave. In seguito viene fatto passare un flusso di idrogeno all'interno dell'autoclave che viene poi caricata con idrogeno alla pressione desiderata. Fatto questo si collega l'autoclave al termostato e alla temperatura desiderata e si lascia agitare, utilizzando una piastra magnetica, per il tempo desiderato. Al termine della reazione l'autoclave viene raffreddata a temperatura ambiente, viene depressurizzata e poi aperta. La miscela di reazione viene centrifugata e la soluzione organica analizzata tramite GC e GC-MS⁵¹.

GC-MS m/z 5-meTIL-2-(prop-1-en-2-il)cicloesano (II): 154 [M]⁺; 139 [M-CH₃]⁺; 136 [M-H₂O]⁺; 121 [M-H₂O-CH₃]⁺; 95 [M-H₂O-CH₂-CH₃]⁺.

GC-MS m/z 2-isopropil-5-metilcicloesano (III): 156[M]⁺; 138 [M-H₂O]⁺; 123 [M-H₂O-CH₃]⁺; 95 [M-H₂O-CH₃-CH-CH₃]⁺; 111[M-CO-CH₃]⁺.

GC-MS m/z 3,7-dimetil-6-ene (IV): 154[M]⁺; 139[M-CH₃]⁺; 112 [M-CH₃-C-CH₃]⁺; 111 [M-CO-CH₃]⁺.

GC-MS m/z isomero del 3,7-dimetil-6-ene (V): 154[M]⁺; 139[M-CH₃]⁺; 112 [M-CH₃-C-CH₃]⁺; 111 [M-CO-CH₃]⁺.

5.4.2 Idrogenazione del (E)-3-(Benzo-1,3-diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide (VI): procedura generale

In un provettone in vetro da 50 mL dotato di ancoretta magnetica, in atmosfera inerte, vengono introdotti: 5 mL di 2-propanolo, 20 mg (0.089 mmoli) di 3-(Benzo-1,3-diossol-5-il)-3-cloro-2-metilacrilaldeide ed il catalizzatore nella quantità desiderata (Vedi tabelle).

In seguito il provettone viene tappato con tappo forato e sotto flusso di azoto inserito all'interno dell'autoclave.

In seguito viene fatto passare un flusso di idrogeno all'interno dell'autoclave che viene poi caricata con idrogeno alla pressione desiderata. Fatto questo si collega l'autoclave al termostato e alla temperatura desiderata e si lascia agitare, utilizzando una piastra magnetica, per il tempo desiderato.

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

La miscela di reazione viene centrifugata e la soluzione organica analizzata tramite GC e GC-MS

GC-MS m/z (E)-3-(benzo-1,3-diossol-5-il)-2-metilacrilaldeide (Helional®) (VII): 192 [M]⁺; 164 [M-CO]⁺; 135 [M-CO-C₂H₄]⁺; 121 [M-CO-C₂H₄-CH]⁺.

GC-MS m/z 3-(benzo-1,3-diossol-5-il)-2-metilpropanale (VIII): 190 [M]⁺; 175 [M-CH₃]⁺; 161 [M-CHO]⁺.

GC-MS m/z 3-(benzo-1,3-diossol-5-il)-2-metilpropan-1-olo (IX): 194[M]⁺; 176[M-H₂O]⁺; 135[M-CH₃-CH-CH₂OH]⁺.

6 BIBLIOGRAFIA

1. C.A. Heaton. *An Introduction to Industrial Chemistry*. (Springer Science & Business Media).
2. Corriere della Sera. Un intero quartiere di Seveso gravemente inquinato da gas tossici. (1976).
3. Varma, R. & Varma, D. R. The Bhopal Disaster of 1984. *Bull. Sci. Technol. Soc.* **25**, 37–45 (2005).
4. Rollini, R., Falcicola, L. & Tortorella, S. Chemophobia: A systematic review. *Tetrahedron* **113**, 132758 (2022).
5. Anastas, P. & Eghbali, N. Green Chemistry: Principles and Practice. *Chem Soc Rev* **39**, 301–312 (2010).
6. Jens Hagen. *Chemical reaction engineering: an introduction with exercises*. (Wiley VCH).
7. Helmut Knozinger „ ,. *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts*. (Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2001).
8. Sheldon, R. A. & Downing, R. S. Heterogeneous catalytic transformations for environmentally friendly production. *Appl. Catal. Gen.* **189**, 163–183 (1999).
9. Piet W.N.M. van Leeuwen. *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*.
10. Campanati, M., Fornasari, G. & Vaccari, A. Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts. *Catal. Today* **77**, 299–314 (2003).
11. Eugenio Stocchi. *Chimica industriale*. (EDISCO).
12. Gladysz, J. A. Recoverable catalysts. Ultimate goals, criteria of evaluation, and the green chemistry interface. *Pure Appl. Chem.* **73**, 1319–1324 (2001).
13. Fecheté, I., Wang, Y. & Védrine, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. *Catal. Today* **189**, 2–27 (2012).
14. Liang, J., Liang, Z., Zou, R. & Zhao, Y. Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal-Organic Frameworks. *Adv. Mater.* **29**, 1701139 (2017).

15. Baloyi, J., Ntho, T. & Moma, J. Synthesis and application of pillared clay heterogeneous catalysts for wastewater treatment: a review. *RSC Adv.* **8**, 5197–5211 (2018).
16. Collis, A. E. C. & Horváth, I. T. Heterogenization of homogeneous catalytic systems. *Catal. Sci. Technol.* **1**, 912 (2011).
17. Zhao, X. S., Bao, X. Y., Guo, W. & Lee, F. Y. Immobilizing catalysts on porous materials. *Mater. Today* **9**, 32–39 (2006).
18. Georgi, A. & Kopinke, F.-D. Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes. *Appl. Catal. B Environ.* **58**, 9–18 (2005).
19. Védrine, J. Heterogeneous Catalysis on Metal Oxides. *Catalysts* **7**, 341 (2017).
20. Jaya, N., Selvan, B. K. & Vennison, S. J. Synthesis of biodiesel from pongamia oil using heterogeneous ion-exchange resin catalyst. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **121**, 3–9 (2015).
21. Perego, C. & Millini, R. Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials. *Chem Soc Rev* **42**, 3956–3976 (2013).
22. Mao, H. *et al.* Highly active and stable heterogeneous catalysts based on the entrapment of noble metal nanoparticles in 3D ordered porous carbon. *Carbon* **96**, 75–82 (2016).
23. Bartholomew, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Appl. Catal. Gen.* **212**, 17–60 (2001).
24. Argyle, M. & Bartholomew, C. Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts* **5**, 145–269 (2015).
25. Jens Hagen. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. (Wiley-vch, 2006).
26. R.M. Cornell. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. (2023).
27. Rodríguez-Reinoso, F. & Molina-Sabio, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon* **30**, 1111–1118 (1992).
28. Rolando M.A. Roque-Malherbe. *Adsorption and Diffusion in Nanoporous Materials*. (CRC Press, 2007).

29. Thommes, M. *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051–1069 (2015).
30. Gadi Rothenberg. *Catalysis: Concepts and Green Applications*. (Wiley-VCH).
31. Zassinovich, G., Mestroni, G. & Gladiali, S. Asymmetric hydrogen transfer reactions promoted by homogeneous transition metal catalysts. *Chem. Rev.* **92**, 1051–1069 (1992).
32. Sanfilippo D., Rylander P. N. *Hydrogenation and Dehydrogenation*. (Encyclopedia of Organic Chemistry, 2008).
33. Tian, H. *et al.* Citral stabilization and characterization of nanoemulsions stabilized by a mixture of gelatin and Tween 20 in an acidic system: Stabilization of citral nanoemulsions by gelatin/Tween 20 in acidic system. *J. Sci. Food Agric.* **97**, 2991–2998 (2017).
34. BOERNER, Armin, ; HOLZ, Jens, ; RUMPEL, Katharina, ; Boerner, Armin, ; Holz, Jens, ; Rumpel, Katharina. P-CHIRAL PHOSPHINE LIGANDS AND USE THEREOF FOR ASYMMETRIC SYNTHESIS. (2019).
35. ZHANG WANBIN; ZHANG ZHENFENG; CHEN JIANZHONG; DONG JING; BAO YUANYE; ZHANG YONGZHEN; LI YUAN. Method for preparing chiral citronellal through citral catalytic asymmetric hydrogenation. (2016).
36. Racharla Krishna, Chowdam Ramakrishna, Keshav Soni, Thakkallapalli Gopi, Gujarathi Swetha, Bijendra Saini, S. Chandra Shekar. Effect of Alkali Carbonate/Bicarbonate on Citral Hydrogenation over Pd/Carbon Molecular Sieves Catalysts in Aqueous Media. *Modern Reserch in Catalysis* **5**, (2016).
37. Paganelli, S., Tassini, R. & Piccolo, O. Sustainable Synthesis of Aryl and Heteroaryl Aldehydes. *ChemistrySelect* **7**, e202202393 (2022).
38. CHEN WEIQIN; LUO GANG; LU WENCONG. Process for preparing piperonyl propionaldehyde. (202AD).
39. ZHAO JINZHAO; ZHANG MEI; PENG XUEDONG; WANG LONG. Method for preparing helional. (2014).

40. J. CHALK,ALAN, ; A. MAGENNIS,STEVEN, ; CHALK, ALAN J., KINNELON, N.J., ; MAGENNIS, STEVEN A., WAYNE, N.J. ARYLIERUNG VON OLEFINISCHEN ALKOHOLEN. (1976).
41. MOHAPATRA MANOJ KUMAR; BENDAPUDI RAMAMOHANRAO; MENACHERRY PAUL VINCENT; PAUL VINCENT. AN IMPROVED AND COMMERCIALY VIABLE PROCESS FOR PREPARATION OF ARYL KETONES. (2022).
42. BORZATTA VALERIO; CAPPARELLA ELISA; POLUZZI ELISA. PROCESS FOR THE PREPARATION OF 3-(3,4-METHYLENEDIOXYPHENYL)-2-METHYLPROPANAL. (2005).
43. NISHINO SHIGEYOSHI; SHIRAI MASASHI; YOSHIDA YOSHIHIRO; FURUYA TOSHIO; SADAIKE SHINICHIRO. METHOD FOR PRODUCING 1-ACETOXY-3-(3,4-METHYLENEDIOXYPHENYL)PROPENE DERIVATIVE. (2005).
44. Paganelli, S. & Spano, L. SYNTHESIS OF FRAGRANCES THROUGH SAFROLE AND ISOSAFROLE HYDROFORMYLATION.
45. Marchetti, M., Minello, F., Paganelli, S. & Piccolo, O. Aqueous biphasic hydrogenations catalyzed by rhodium and iridium complexes modified with human serum albumin. *Appl. Catal. Gen.* **373**, 76–80 (2010).
46. Enders, D. & Backes, M. First asymmetric synthesis of both enantiomers of Tropional® and their olfactory evaluation. *Tetrahedron Asymmetry* **15**, 1813–1817 (2004).
47. Davide Pollon. Sintesi di fragranze mediante reazioni catalitiche. (Ca' Foscari, 2019).
48. Watanabe, K. The Toxicological Assessment of Cyclopentyl Methyl Ether (CPME) as a Green Solvent. *Molecules* **18**, 3183–3194 (2013).
49. Lindlar H. A new catalyst for selective hydrogenations. *Helvetica Chimica Acta* **35**,.
50. Li, Q., Wang, Y., Skoptsov, G. & Hu, J. Selective Hydrogenation of Acetylene to Ethylene over Bimetallic Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **58**, 20620–20629 (2019).
51. Lorenzetto, T., Fabris, F. & Scarso, A. A resorcin[4]arene hexameric capsule as a supramolecular catalyst in elimination and isomerization reactions. *Beilstein J. Org. Chem.* **18**, 337–349 (2022).