



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale
in Chimica e Tecnologie Sostenibili

Tesi di laurea

Sintesi di Fine Chemicals mediante catalisi bifasica

Relatore

Ch.Prof. Stefano Paganelli

Correlatore

Dr. Oreste Piccolo

Laureanda

Chiara D'Acunzi

Matricola 896878

Anno Accademico

2023 / 2024

Indice

1. INTRODUZIONE.....	5
1.1 La Chimica Industriale.....	5
1.2 L'industria chimica e la sfida verso la sostenibilità.....	6
1.3 Il ruolo della catalisi.....	7
1.4 La catalisi nell'industria chimica.....	9
1.5 Catalizzatori: Sostenibilità e Innovazione.....	11
1.6 La catalisi bifasica.....	12
1.7 Reazione di idrogenazione.....	13
1.8 Carragenine: strutture e applicazioni.....	14
1.9 Alloisiti: strutture e applicazioni.....	16
2. SCOPO DELLA TESI.....	19
3. RISULTATI E DISCUSSIONI	20
3.1 Preparazione dei catalizzatori.....	20
3.1.1 Preparazione di catalizzatori a base di Pd/k-carragenina e Rh/k-carragenina in rapporto molare 1/4.	20
3.1.2 Preparazione di catalizzatori a base di Pd/k-carragenina e Rh/k-carragenina in rapporto molare 1/4 utilizzando NaBH ₄ come riducente.....	20
3.1.3 Preparazione del catalizzatore a base di Pd/k-carragenina in rapporto molare 1/4 utilizzando H ₂ come agente riducente	21
3.1.4 Preparazione del catalizzatore a base di Pd/alloisite (Pd allo 0,8% in peso).....	21
3.1.5 Preparazione del catalizzatore a base di Pd/γ-Al ₂ O ₃ (Pd allo 0,3% in peso).....	22
3.1.6 Preparazione del catalizzatore a base di Rh/ γ-Al ₂ O ₃ (Rh allo 0,18% in peso).....	23
3.2 Caratterizzazione dei catalizzatori.....	23
3.2.1. Catalizzatore a base di Pd/alloisite (Pd allo 0,8% in peso).....	23
3.2.2. Catalizzatore a base di Pd/γ-Al ₂ O ₃ (Pd allo 0,3% in peso).....	25
3.2.3. Catalizzatore a base di Rh/ γ-Al ₂ O ₃ (Rh allo 0,18% in peso).....	27
3.2.4. Catalizzatore a base di Pd/k-carragenina.....	28
3.2.5. Catalizzatore a base di Rh/k-carragenina.....	30
3.3 Prove catalitiche.....	31
3.3.1 Idrogenazione in ambiente bifasico acquoso del 2-cicloesen-1-one (I) catalizzata da Pd/k-carragenina.....	31

3.3.2	Idrogenazione dell'(E)-cinnamaldeide (V).....	33
3.3.2.1	Idrogenazioni in ambiente bifasico acquoso catalizzate da Pd/k-carragenina e Rh/k-carragenina.....	33
3.3.2.2	Idrogenazioni catalizzate da Pd/alloisite (Pd allo 0,8% in peso).....	44
3.3.2.3	Idrogenazioni catalizzate da Pd/ γ -Al ₂ O ₃ (Pd allo 0,3% in peso) e Rh/ γ -Al ₂ O ₃ (Rh allo 0,18% in peso).....	48
3.3.3	Idrogenazione del citrale (X).....	51
3.3.3.1	Idrogenazioni in ambiente bifasico acquoso catalizzate da Pd/k-carragenina e Rh/k-carragenina.....	52
3.3.3.2	Idrogenazioni catalizzate da Pd/alloisite (Pd allo 0,8% in peso).....	55
3.3.3.3	Idrogenazioni catalizzate da Pd/ γ -Al ₂ O ₃ (Pd allo 0,3% in peso) e Rh/ γ -Al ₂ O ₃ (Rh allo 0,18% in peso).....	59
4.	CONCLUSIONI	62
5.	PARTE SPERIMENTALE	64
5.1	Reagenti e solventi impiegati	64
5.2	Metodi analitici utilizzati	65
5.2.1	Analisi gascromatografiche.....	65
5.2.2	Analisi GC-MS	65
5.2.3	Analisi di spettroscopia FT-IR	65
5.2.4	Analisi SEM-EDX	65
5.2.5	Analisi TEM	66
5.2.6	Analisi XPS	66
5.2.7	Termogravimetria (TGA) e calorimetria a scansione differenziale (DSC).....	66
5.2.8	Analisi XRD	66
5.2.9	Autoclave.....	66
5.3	Preparazione dei catalizzatori	67
5.3.1	Catalizzatore Pd (NO ₃) ₂ *2H ₂ O/k-carragenina 1/4	67
5.3.2	Catalizzatore Pd (NO ₃) ₂ *2H ₂ O/k-carragenina 1/4 ridotto con NaBH ₄	67
5.3.3	Catalizzatore RhCl ₃ *3H ₂ O/k-carragenina 1/4 ridotto con NaBH ₄	67
5.3.4	Catalizzatore Pd/alloisite (Pd allo 0,8% in peso)	68
5.3.5	Catalizzatore Pd/ γ -Al ₂ O ₃ (Pd allo 0,3% in peso)	68
5.3.6	Catalizzatore Rh/ γ -Al ₂ O ₃ (Rh allo 0,18% in peso)	68
5.4	Reazioni di idrogenazione	69

5.4.1 Procedura generale per reazioni in autoclave.....	69
5.4.2 Idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (I).....	69
5.4.3 Idrogenazione di (E)-cinnamaldeide (V)	69
5.4.4 Idrogenazione del citrale (X)	70
5.4.5 Work up per estrazione dei prodotti di reazione e riciclo del catalizzatore	71
6. BIBLIOGRAFIA	72

1. INTRODUZIONE

1.1 La Chimica Industriale

L'obiettivo della chimica industriale è trasformare le reazioni chimiche studiate in laboratorio in processi su larga scala, ottimizzando i costi per garantire un profitto, e realizzando prodotti che migliorano la vita quotidiana delle persone.

Nonostante i prodotti chimici siano stati utilizzati fin dalle antiche civiltà, l'industria chimica come la conosciamo oggi ha avuto origine solo in epoca più recente. La sua evoluzione può essere tracciata all'inizio della Rivoluzione Industriale, intorno al 1800, quando iniziò ad espandersi per produrre materiali destinati ad altre industrie. Esempi sono gli alcali per la produzione del sapone, la polvere decolorante per il cotone e la silice e il carbonato di sodio per la produzione del vetro. Questi sono prodotti chimici inorganici, invece l'industria dei prodotti chimici organici iniziò nel 1860 con la scoperta del primo colorante sintetico, la malva.¹

Nella prima metà del XX secolo, l'industria si basava principalmente sull'uso del carbone, da cui si ottenevano, tramite processi di gassificazione, gas di sintesi e vari composti aromatici e alifatici come acetilene e metanolo. In questo contesto, le guerre mondiali hanno accelerato lo sviluppo di questi processi. Nella seconda metà del secolo, invece, il petrolio è diventato la principale fonte di carbonio per la sua più facile estrazione e lavorazione rispetto al carbone. I primi processi industriali presentavano problemi di bassa efficienza e di un notevole impatto ambientale. Oggi, il petrolio è la materia prima più utilizzata per numerosi processi industriali alla base dell'industria petrolifera e petrolchimica, si stima che dagli anni '60 la percentuale di composti organici preparati a partire da petrolio, sia passata dall'80% al 99% negli ultimi anni del secolo scorso.² L'industria petrolifera si occupa delle lavorazioni di base che separano e valorizzano ogni frazione del petrolio, mentre l'industria petrolchimica produce chemicals attraverso vari processi. I prodotti chimici possono essere suddivisi in due categorie principali: quelli della chimica primaria, come le *commodities* o *bulk chemicals*, che sono a basso costo e prodotti su larga scala (ad esempio, carburanti e acido solforico), e quelli della chimica secondaria, come i *fine chemicals* e *specialty chemicals*, che sono realizzati su scala ridotta e hanno un alto valore aggiunto. I *fine chemicals* sono composti sintetici utilizzati come intermedi in ulteriori reazioni chimiche o come principi attivi per la sintesi di farmaci, aromi o fragranze. Gli *specialty chemicals*, invece, rappresentano il prodotto finale, formulato specificamente per un uso particolare e spesso contenente *fine chemicals*. La distinzione fra *fine* e *specialty chemicals* è netta: i *fine chemicals* sono venduti sulla base di "cosa sono" mentre gli *specialty chemicals* sulla base di "cosa possono fare". Tuttavia, l'impiego del petrolio presenta sfide significative, sia dal punto di vista economico - con il costo

della materia prima che incide sul costo totale dei prodotti di base, e con il prezzo del petrolio fortemente influenzato dalle dinamiche geopolitiche delle regioni di estrazione - sia dal punto di vista ambientale.

L'immagine negativa della chimica nel corso degli anni deriva da diversi fattori:

- Nel periodo del veloce sviluppo (1960–1980) c'è stata una limitata attenzione della maggior parte delle industrie per l'impatto dei processi produttivi sull'ambiente e sulla salute umana.
- La progressiva crescita delle dimensioni degli impianti industriali (*scale economy*) e la concentrazione degli impianti nelle stesse zone (per la necessità di integrazione delle produzioni), ha causato l'aumento dell'impatto locale.
- Incidenti gravi nelle industrie chimiche hanno causato danni alla popolazione e al territorio: Bhopal³ - 1984, migliaia di morti e feriti, Seveso⁴ – 1976, esplosione di un reattore che ha esposto migliaia di persone a danni causati da gas tossici.

Per questi e per tanti altri problemi le conseguenze sono state lo sviluppo di leggi e normative rivolte al controllo dei danni sull'ambiente e sull'uomo. Si sono però verificate opposizioni alla nascita o all'espansione di nuovi impianti e si è osservata una riduzione dell'interesse per la chimica e per la ricerca in questo settore. Per questi motivi le priorità dei processi industriali del XXI secolo sono lo sviluppo ecocompatibile, la sostenibilità, il risparmio energetico e l'impiego di materie prime alternative. Infatti, negli ultimi anni si stanno affermando progressivamente nuovi processi che impiegano materie prime alternative, come biomasse, risorse rinnovabili e materiali di scarto.⁵ I processi, inoltre, stanno diventando sempre più efficienti dal punto di vista energetico e ambientale, grazie anche all'uso crescente della catalisi, che è diventata un elemento centrale nella chimica contemporanea.⁶ Il problema è che l'introduzione di nuovi processi più puliti determina alti costi e questo rallenta il processo produttivo.

Nell'ottica di ridurre i rischi e recuperare l'immagine della chimica si è sviluppato il concetto di *Green Chemistry* e di *Chimica Sostenibile*.

1.2 L'industria chimica e la sfida verso la sostenibilità

In linea generale, la sostenibilità implica massimizzare i benefici (economici, ambientali, tecnologici, sociali, ecc.) e ridurre al minimo il danno dell'attività umana. Uno dei modi di affrontare praticamente lo sviluppo sostenibile è la "*Green Chemistry*".

I termini *Chimica Sostenibile* e *Green Chemistry* sono spesso confusi e utilizzati come sinonimi ma hanno significati diversi. La *Chimica Sostenibile* si occupa di promuovere uno sviluppo equilibrato sotto il profilo socioeconomico ed ecologico, non si limita a ridurre l'impatto

ambientale e i rischi per la salute umana, ma si spinge oltre, vedendo la chimica come un elemento integrato alla sostenibilità e all'innovazione, fondamentale per il futuro della società. La *Chimica Verde* è focalizzata sulla progettazione, produzione e impiego di sostanze e processi chimici che riducono al minimo i rischi per l'uomo e per l'ambiente, senza compromettere la fattibilità economica e tecnologica.⁷ Si può affermare che la *Chimica Verde* è il cuore attorno a cui deve essere costruita un'industria sostenibile. Il concetto di *Green Chemistry* si sviluppa negli anni '90 ad opera di Paul Anastas e John Warner e si basa su dodici principi⁸:

1. Limitare la formazione di rifiuti invece di trattarli
2. Disegnare metodi sintetici con una buona "atom economy"
3. Scegliere, se possibile, strade sintetiche senza composti tossici
4. Sostituire prodotti tossici con nuovi prodotti con la stessa funzionalità
5. Minimizzare l'uso di reagenti e solventi
6. Progettare processi con ridotto consumo energetico
7. Preferire materie prime rinnovabili
8. Evitare trasformazioni non necessarie
9. Sostituire reagenti stechiometrici con cicli catalitici
10. Disegnare prodotti biodegradabili
11. Sviluppare processi di analisi e controllo in linea
12. Scegliere materie prime e processi più sicuri

La catalisi, presente tra i dodici principi della "Chimica Verde", è considerata uno strumento chiave per la sostenibilità. I vantaggi della catalisi verso la sostenibilità di un processo sono l'ottimizzazione nell'uso delle risorse e la riduzione degli scarti.

1.3 Il ruolo della catalisi

Il termine "catalisi" fu introdotto per la prima volta da Berzelius a metà del 1800; essa consiste nell'accelerazione delle reazioni attraverso l'uso di sostanze chiamate catalizzatori.

La definizione precisa di "catalizzatore" è attribuita a Ostwald⁹, che la formulò all'inizio del XX secolo ed è ancora oggi largamente accettata ma con alcune modifiche. Un catalizzatore è una specie chimica che è in grado di accelerare la velocità di una generica reazione chimica e di rendere più blande le condizioni di reazione. Una caratteristica fondamentale del catalizzatore è che non deve consumarsi o modificarsi in modo permanente durante la reazione. In passato si pensava che il catalizzatore rimanesse invariato nel corso della reazione, ora è noto che durante il processo

catalitico il catalizzatore interagisce con i reagenti e forma uno o più intermedi di reazione dai quali poi verrà rilasciato il prodotto, riottenendo così la specie catalitica iniziale pronta per eseguire un nuovo ciclo. Pertanto, la catalisi è un processo ciclico (*Figura 1.1*)

I catalizzatori abbassano l'energia di attivazione di una reazione (*Figura 1.2*), ma non modificano l'equilibrio della reazione: per questo viene detto che un catalizzatore modifica la *cinetica*, ma non il suo *equilibrio termodinamico*.

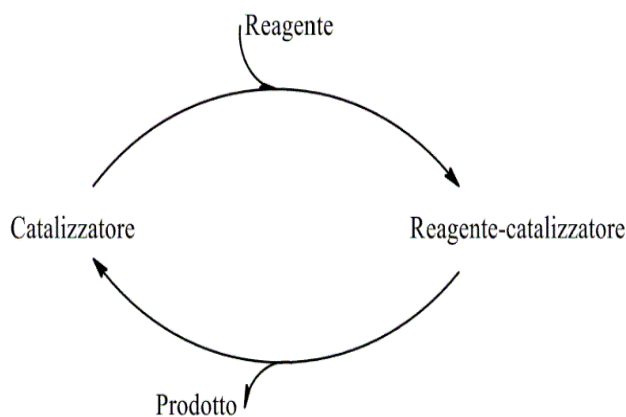


Figura 1.1
Ciclo catalitico.

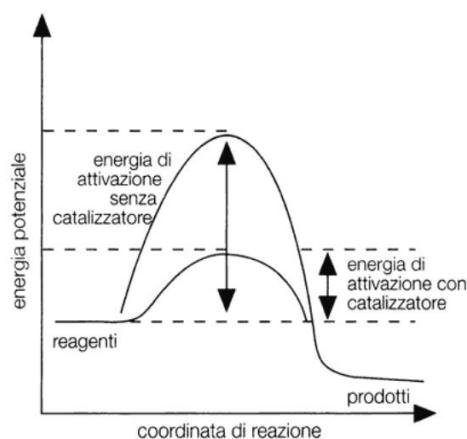


Figura 1.2
Cinetica di reazione di un processo non catalizzato e di uno catalizzato.

Il concetto di un'unica energia di attivazione tuttavia è fondamentalmente scorretto. La reazione globale è il risultato di una serie di intermedi che nel caso della reazione catalitica risultano essere più stabili e più facilmente ottenibili. La stabilità degli intermedi ottenuti per via catalitica è un aspetto molto importante che caratterizza la bontà di un catalizzatore. Essa, infatti, deve essere tale da produrre un intermedio stabile, quindi di più facile formazione, ma non troppo da rendere difficoltosa la sua successiva trasformazione. Nel caso di reazioni più complesse l'azione del catalizzatore prevede percorsi più articolati coinvolgendo un maggior numero di intermedi.

Oltre ad accelerare le reazioni, un altro pregio dei catalizzatori è che possono influenzarne la selettività. Ciò significa che si possono ottenere prodotti differenti partendo dagli stessi reagenti, semplicemente cambiando sistema catalitico¹⁰.

Le caratteristiche che dovrebbe avere un catalizzatore ideale sono:

- Elevata attività catalitica
- Selettività
- Stabilità

- Riciclabilità
- Facilità di separazione
- Compatibilità ambientale
- Economicità
- Specificità

Un catalizzatore reale presenta inevitabilmente delle limitazioni e può solo avvicinarsi al concetto di catalizzatore ideale attraverso un giusto compromesso.

1.4 La catalisi nell'industria chimica

L'impiego della catalisi nei processi industriali ha determinato un notevole sviluppo dell'industria chimica dal 1900 ad oggi influenzando positivamente sullo sviluppo economico e sul progresso della società. I catalizzatori sono utilizzati in tutti i settori dell'industria chimica; infatti, l'economia mondiale si basa sulla produzione catalitica di *chemicals* e di carburanti.

L'idoneità di un catalizzatore per un processo industriale dipende principalmente da tre proprietà:

1. Attività: è la misura della velocità di conversione del substrato in presenza del catalizzatore.

Si può esprimere in termini di velocità di reazione r , come:

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

Il TON (*Turnover Number*) e TOF (*Turnover Frequency*) sono i parametri industriali attraverso i quali si misura l'attività del catalizzatore.

Il TON rappresenta il numero di cicli che il catalizzatore è in grado di compiere prima che si disattivi. Per un catalizzatore ideale il TON dovrebbe tendere a infinito ma ciò è impossibile che si verifichi nella realtà per cui è necessario che sia compreso tra 10^6 - 10^7 .¹⁰

Il TOF mette in relazione l'attività con il tempo, quindi, non è altro che il TON in unità di tempo.

$$TOF = \frac{TON}{\text{tempo di vita del catalizzatore}}$$

2. Selettività: è la frazione di reagente che è convertita nel prodotto desiderato e si esprime

come il rapporto tra la quantità di prodotto desiderato e la quantità di reagente convertito e quindi fornisce informazioni sul decorso della reazione.

Esistono diversi tipi di selettività del prodotto. La selettività chimica, o chemoselettività, denota

una situazione in cui possono verificarsi diverse reazioni chimiche, dando prodotti diversi in base alla preferenza di un catalizzatore di reagire con un tipo specifico di gruppo funzionale in presenza di altri gruppi funzionali differenti che potrebbero anch'essi reagire. La regioselettività riguarda la preferenza di un catalizzatore per la formazione di un prodotto in una specifica posizione (regio) all'interno di una molecola quando sono possibili più posizioni reattive. La stereoselettività indica la capacità di un catalizzatore di favorire la formazione di un isomero stereochimico specifico (ad esempio, uno specifico enantiomero o diastereomero) in una reazione che potrebbe teoricamente produrre più isomeri.

3. Stabilità: è la resistenza chimica, meccanica e termica di un catalizzatore che ne determina la sua durata nei reattori industriali. La stabilità di un catalizzatore è influenzata da diversi fattori, tra cui decomposizione, coking e avvelenamento. Misurando l'attività o la selettività in funzione del tempo si può constatare la disattivazione del catalizzatore. Prima di essere sostituito, un catalizzatore non più attivo può essere rigenerato. Di fondamentale importanza in un processo industriale è la vita del catalizzatore, ovvero per quanti cicli catalitici esso mantiene la propria attività e selettività.

I catalizzatori si possono classificare secondo diversi criteri: struttura, composizione, campo di applicazione o stato di aggregazione. La classificazione dei catalizzatori in base allo stato di aggregazione prevede la suddivisione in due grandi gruppi: catalizzatori eterogenei e catalizzatori omogenei,¹⁰ oltre che i biocatalizzatori, ovvero gli enzimi. (Figura 1.3)

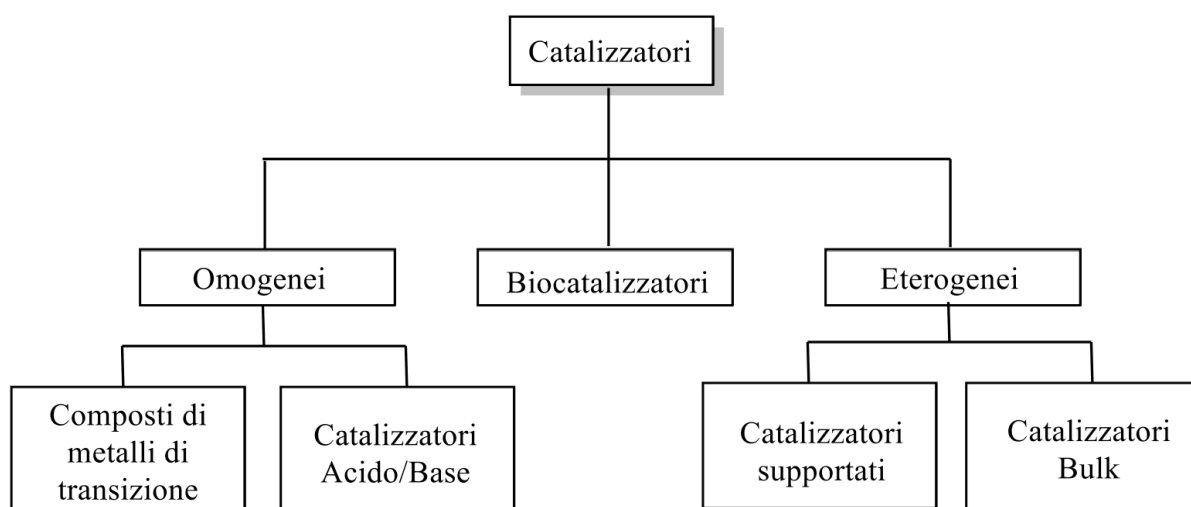


Figura 1.3
Classificazione dei catalizzatori

Nella catalisi omogenea il catalizzatore e il/i reagente/i si trovano nella stessa fase, la catalisi omogenea in fase liquida è la più comune sebbene esistano diversi importanti sistemi catalitici completamente gassosi.¹¹

Nella catalisi eterogenea invece i catalizzatori sono solidi ed i reagenti sono liquidi o gassosi per cui catalizzatore e reagenti si trovano in fasi diverse.

A livello industriale, sebbene esistano numerosi processi condotti in fase omogenea, i processi catalitici più diffusi sono quelli che si svolgono in fase eterogenea, soprattutto nella produzione di prodotti chimici di base provenienti dall'industria petrolchimica, prodotti che vengono realizzati in grandi quantità. Tuttavia, per la produzione di prodotti di chimica fine, come intermedi o prodotti finali destinati all'industria farmaceutica, ai fitofarmaci, ai pesticidi o ai fertilizzanti, prevalgono le reazioni condotte in fase omogenea.¹²

I catalizzatori eterogenei offrono numerosi vantaggi, tra cui una maggiore stabilità termica, facilità di rigenerazione, e semplicità nella separazione e nel recupero. Tuttavia, presentano anche alcune limitazioni, come una minore superficie di contatto con i reagenti, che si traduce in una minore attività e selettività. Nonostante la loro minore attività rispetto ai catalizzatori omogenei, i catalizzatori eterogenei sono più facilmente recuperabili dalla miscela di reazione e possono essere riutilizzati molte volte prima di disattivarsi.

In catalisi omogenea, invece, il catalizzatore, essendo in soluzione e non ancorato o supportato, è completamente accessibile ai reagenti, il che porta a un'attività molto elevata. I catalizzatori omogenei, spesso complessi di metalli di transizione, sono molto più attivi poiché tutti i loro siti sono facilmente accessibili per interagire con i reagenti, garantendo anche una maggiore selettività e riproducibilità. Tuttavia, sono più difficili da recuperare a fine reazione e tendono a disattivarsi più rapidamente. Per migliorare la selettività di questi catalizzatori, a livello industriale si utilizzano spesso stabilizzatori o leganti, il cui scopo è prevenire la disattivazione dei metalli e ridurre l'attacco ai siti attivi del metallo da parte dei reagenti, aumentando così, a seconda del legante utilizzato, la selettività per forma o dimensione.

1.5 Catalizzatori: Sostenibilità e Innovazione

Molti catalizzatori eterogenei sono disponibili in commercio, ma spesso le loro prestazioni, in termini di selettività, attività, produttività e stabilità, o il loro costo, sono ritenuti insoddisfacenti o non sostenibili. Questo è dovuto anche al fatto che tali catalizzatori mostrano buona attività solo su substrati specifici e molto puri. Di conseguenza, trovare un catalizzatore idoneo per un particolare processo può risultare molto difficile.¹³ Inoltre, l'uso di catalizzatori a base di metalli

nobili presenta alcuni svantaggi. Dal punto di vista della sostenibilità, l'impiego di metalli della seconda e terza serie di transizione comporta un impatto ambientale significativamente maggiore rispetto ai metalli della prima serie. L'impatto ambientale netto legato all'uso di metalli nobili è circa mille volte superiore rispetto a quello dei metalli della prima serie di transizione. Inoltre, le riserve note di molti metalli delle serie successive, come rutenio, rodio e iridio, potrebbero esaurirsi entro i prossimi 50 anni. Al contrario, metalli della prima serie di transizione come ferro, cobalto, nichel e rame sono molto più abbondanti sulla Terra, risultando così sia ambientalmente che economicamente più vantaggiosi rispetto ai metalli nobili. Pertanto, i processi catalizzati da metalli della prima serie di transizione hanno il potenziale per essere significativamente più economici e sostenibili rispetto a processi analoghi che impiegano catalizzatori a base di metalli nobili. Tuttavia, attualmente, i metalli della prima serie di transizione non sempre riescono a eguagliare i metalli nobili in termini di selettività e attività, rendendo necessaria una valutazione completa di ciascun caso.¹⁴ In generale, i catalizzatori già svolgono un ruolo cruciale nella riduzione dell'inquinamento e nella produzione di specialità chimiche. L'innovazione sta aprendo nuove strade per sfruttare i metalli nobili in modo più efficiente. In particolare, rodio, palladio e platino sono molto utilizzati in vari settori grazie alla loro elevata attività e selettività. Tuttavia, essendo rari in natura e molto costosi, i catalizzatori esausti contenenti questi metalli vengono spesso riciclati, purificati e riutilizzati.¹⁵ Un'opzione promettente è il recupero di metalli nobili da scarti, come le marmitte catalitiche esauste, per la formulazione di nuovi catalizzatori. Un'altra strategia consiste nel preparare sistemi catalitici eterogenei con una bassa quantità di metallo, massimizzandone l'efficienza.

1.6 La catalisi bifasica

Esistono metodi che consentono di combinare i benefici della catalisi omogenea con la facilità di recupero e riciclo del catalizzatore. Un esempio di questa strategia è la catalisi bifasica. In questo tipo di processo, si impiegano due solventi immiscibili tra loro e un catalizzatore solubile solo in uno dei due solventi. I prodotti della reazione, invece, sono solubili nell'altro solvente. Alla fine del processo, i due liquidi immiscibili possono essere separati facilmente, permettendo così il recupero e il riutilizzo del catalizzatore. Questi processi possono avvenire sia utilizzando due solventi organici immiscibili tra loro, sia con una fase acquosa e una organica, oppure sfruttando solventi alternativi quali i liquidi ionici, i solventi perfluorurati¹⁶ o i deep eutectic solvents¹⁷.

Il processo SHOP (*Shell Higher Olefin Process*) è il primo processo commerciale catalitico bifasico non acquoso in cui si hanno due fasi organiche immiscibili che consentono la separazione del catalizzatore dai prodotti formati che sono le α -olefine lineari per la detergenza, la cui

produzione mondiale tramite questo processo è 10^6 t/a. Il primo impianto commerciale è stato costruito negli USA nel 1977. La prima reazione del processo è una reazione di oligomerizzazione condotta nel solvente polare 1,4-butandiolo in cui è solubilizzato il catalizzatore a base di Nichel e dove sono invece insolubili le α -olefine prodotte.

Un altro esempio di reazione che può essere condotta anche in ambiente bifasico è l'idroformilazione di olefine ad aldeidi.

Un impianto di idroformilazione (*oxo-sintesi*) in ambiente bifasico acquoso partì nel 1984 a Oberhausen in Germania la cui produzione era di 10^4 t/a, attualmente la produzione è di 10^5 t/a compreso l'impianto nel Sud Corea¹⁸. Nei comuni catalizzatori di idroformilazione HRh(CO)L₃, il legante L è generalmente una trifenilfosfina ma nell'idroformilazione bifasica si utilizzano invece delle fosfine che siano in grado di rendere il catalizzatore idrosolubile, come ad esempio la trifenilfosfina trisolfonata (TPPTS). In questo modo, al termine della reazione, il catalizzatore rimarrà in ambiente acquoso, mentre i prodotti che non sono solubili in acqua potranno essere recuperati. Il processo industriale è applicabile solo ad olefine C₂-C₄ in quanto la solubilità delle olefine diminuisce rapidamente all'aumentare della lunghezza della catena. L'etilene non è idroformilato attraverso catalisi bifasica acquosa anche se ha una buona solubilità in acqua perché il prodotto, ovvero il propanale, ha anch'esso una buona solubilità in acqua e ciò porterebbe alla perdita dei vantaggi di questo tipo di catalisi.

Un metodo alternativo che semplifica la separazione finale tra catalizzatore e prodotti è l'utilizzo degli *organic-aqueous tunable solvents* (OATS). Queste sono miscele di solventi progettate per formare un'unica fase nelle condizioni di reazione, consentendo così di operare in catalisi omogenea. Al termine della reazione, variando le condizioni di pressione o temperatura, oppure aggiungendo un controsolvente, si provoca la separazione delle due fasi, permettendo il recupero del catalizzatore, che rimane solubilizzato nella fase acquosa.¹⁹

1.7 Reazione di idrogenazione

L'idrogenazione è una reazione chimica in cui un doppio o triplo legame carbonio-carbonio o carbonio-eteroatomo viene ridotto. Questa riduzione può essere effettuata utilizzando idruri metallici, come il sodio boridruro, o tramite l'uso di trasferitori di idrogeno in presenza di un catalizzatore metallico, che può essere sia omogeneo che eterogeneo. Tuttavia, a livello industriale, il metodo più comune consiste nell'aggiunta di idrogeno molecolare in presenza di catalizzatori. Le reazioni di idrogenazione su larga scala sono generalmente eseguite con sistemi eterogenei, utilizzando metalli supportati. Ad esempio, metalli come Ni, Cu, Fe, Co, Pt, Pd, Rh e Ru, quando

supportati adeguatamente, possono formare catalizzatori mono o bimetallici con differenti selettività. La scelta del catalizzatore dipende dal tipo di gruppo funzionale che si desidera convertire.²⁰ Le idrogenazioni effettuate in fase omogenea sono prevalentemente utilizzate nella produzione di fine chemicals. Uno dei primi catalizzatori sviluppati per queste reazioni è stato il catalizzatore di Wilkinson, $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$, che ha dimostrato di essere efficace nell'idrogenare olefine poco ingombrate, ottenendo buone velocità di reazione.²¹ Negli anni, tra i catalizzatori omogenei basati su metalli di transizione, quelli che hanno avuto il maggior sviluppo per le reazioni di idrogenazione di prodotti di chimica fine sono i complessi metallici chirali, noti per la loro versatilità. Tra i metalli di transizione, i metalli nobili, in particolare Rh, Pd, Ru e Ir, si sono distinti per la loro elevata attività.

1.8 Carragenine: strutture e applicazioni

La carragenina non è un singolo polisaccaride, ma un gruppo di galattani solfati estratti da specifiche specie di alghe rosse (Rhodophyta). Il contenuto di carragenina delle alghe commerciali è normalmente del 30-60% del peso secco, ma può arrivare fino al 70-80%.²²

Le carragenine sono tra i principali ingredienti texturizzanti utilizzati nell'industria alimentare. Essendo naturali, vengono impiegati da decenni nelle applicazioni alimentari e sono considerati sicuri²³. Negli ultimi anni, il mercato globale della carragenina ha registrato una crescita annuale del 3%, raggiungendo un fatturato mondiale stimato di 310 milioni di dollari nel 2000. Il settore lattiero-caseario rappresenta una parte significativa delle applicazioni della carragenina, che viene utilizzata in prodotti come dessert surgelati, latte al cioccolato, ricotta e panna montata. Inoltre, la carragenina trova impiego in numerosi prodotti alimentari non caseari, come preparati istantanei, gelatine, alimenti per animali domestici, salse, oltre che in prodotti non alimentari, tra cui formulazioni farmaceutiche, cosmetici e fluidi per la perforazione di pozzi petroliferi. In generale, la carragenina agisce come agente gelificante, stabilizzante e addensante.²⁴

I tipi più comuni di carragenina sono tradizionalmente identificati da un prefisso greco. Le tre carragenine più importanti a livello commerciale sono chiamate ι -, κ - e λ -carragenina, i corrispondenti nomi IUPAC e i codici delle lettere sono carrageenosio 2,4'-disolfato (G4S-DA2S), carrageenosio 4'-solfato (G4S-DA) e carrageenosio 2,6,2'-trisolfato (G2S-D2S,6S). (Figura 1.4) I diversi tipi di carragenina si ottengono da diverse specie di *Rhodophyta*. La κ -carragenina si ottiene prevalentemente tramite estrazione dall'alga tropicale *Kappaphycus alvarezii*, nota in commercio come *Eucheuma cottonii* (o semplicemente *cottonii*)²⁵.

Per la produzione di κ -carragenina, sono utilizzate miscele di piante di entrambi gli stadi sessuali di alghe delle specie di cui sopra. Le alghe vengono solitamente estratte con alcali a temperature elevate per trasformare i precursori biologici, μ -carragenina in κ -carragenina.

I carragenani sono una famiglia di galattani solfati, lineari e solubili in acqua. Sono composti da 3 legami β -D-galattopiranosio (unità G) alternato a 4 legami α -D-galattopiranosio (unità D) o a 4 legami 3,6-anidro- α -D-galattopiranosio (unità DA), che formano l'unità ripetuta disaccaridica dei carragenani. I galattani solfati sono classificati in base alla presenza del ponte 3,6-anidro sul residuo di galattosio a 4 legami e alla posizione e al numero di gruppi solfato. Per il carragenano commerciale il contenuto di solfato rientra nell'intervallo dal 22 al 38% (p/p). I carragenani commerciali (di qualità alimentare) hanno una massa molecolare media ponderale (M_w) compresa tra 400 e 600 kDa.

κ - e ι -carragenina sono carragenine gelificanti, mentre λ -carragenina è un addensante. La differenza nel comportamento reologico tra ι - e κ -carragenina da un lato e λ -carragenina dall'altro lato deriva dal fatto che le unità DA di quelle gelificanti hanno la conformazione 1C_4 e le unità D in λ -carragenina no. La conformazione 1C_4 delle unità 3,6-anidro- d -galattopiranosil in ι - e κ -carragenina consente una struttura secondaria elicoidale, che è essenziale per le proprietà di gelificazione.

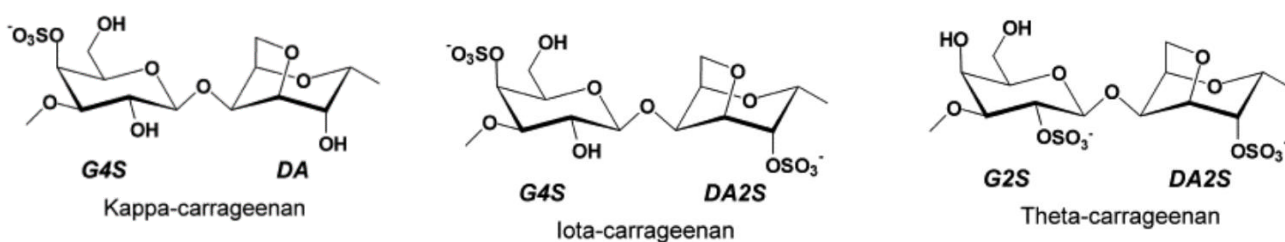


Figura 1.4

Struttura della, κ -, ι - e λ -carragenina.

La carragenina è utilizzata nel campo della catalisi come agente stabilizzante di catalizzatori metallici, sfruttando la sua solubilità in ambiente acquoso e cercando di preparare catalizzatori idrosolubili formati da vari metalli di transizione, utilizzabili in reazioni di idrogenazione. L'applicazione della carragenina nella sintesi di nanoparticelle metalliche è facilitata dalla sua superficie carica negativamente, che contiene gruppi solfati, carbossilici, idrossilici ed esterei, che possono facilmente interagire con ioni metallici caricati positivamente tramite attrazione elettrostatica.²⁶

1.9 Alloysiti: strutture e applicazioni

L'alloysite, un minerale argilloso del gruppo della caolinite, disponibile naturalmente in grandi quantità a basso costo e con una tipica struttura tubolare cava (nota anche come nanotubi di alloysite, HNTs). I nanotubi di alloysite sono minerali di argilla appartenenti alla famiglia dei fillosilicati, con una formula chimica generale di $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. La struttura dell'alloysite è composta da strati di caolinite dove i gruppi silossano e aluminolo sono disposti in modo da formare un tubo cavo. Ogni nanotubo è formato da più strati avvolti su sé stessi, creando una forma tubolare con un diametro esterno di 40-60 nm, un diametro interno di 10-15 nm e una lunghezza che può variare da 500 a 1500 nm, a seconda della fonte di estrazione e dei processi di purificazione. (Figura 1.5)

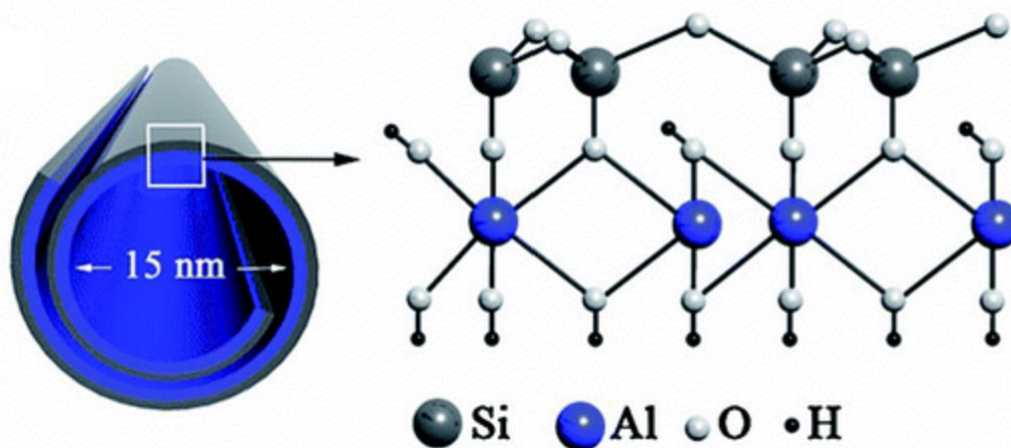


Figura 1.5

Illustrazione schematica della struttura cristallina di HNT.

Una delle caratteristiche più interessanti degli HNTs è la differenza nella composizione chimica tra la superficie esterna e l'interno del tubo. La superficie esterna dei nanotubi è ricoperta da gruppi Si-O, mentre la superficie interna è dominata da gruppi Al-OH. Questa differenza porta a una diversa carica, con la superficie esterna che diventa carica negativamente e la superficie interna che assume una carica positiva, quando i nanotubi sono immersi in soluzioni acquose e specialmente in un intervallo di pH compreso tra 3 e 8. Questa proprietà permette l'ancoraggio selettivo di molecole cariche all'interno o all'esterno del nanotubo.

La chimica superficiale degli HNTs è altamente versatile, consentendo modifiche chimiche mirate sia sulla superficie esterna che interna. Ad esempio, l'aggiunta di gruppi funzionali alla superficie esterna può migliorare la dispersione dei nanotubi in matrici polimeriche o in solventi, mentre la modifica della cavità interna può aprire nuove possibilità per applicazioni basate sul riconoscimento molecolare, come la separazione molecolare, la catalisi e il rilascio di farmaci.

Gli HNTs sono stabili in ambienti chimici e fisici difficili, resistendo bene a solventi organici e a condizioni di temperatura e pressione elevate. Inoltre, sono considerati materiali eco-compatibili e non tossici, il che li rende adatti per un'ampia gamma di applicazioni industriali e mediche.

Grazie alla loro struttura unica e alle proprietà chimico-fisiche, i nanotubi di alioisite hanno trovato applicazioni in molti campi, tra cui:

- **Catalisi:** Gli HNTs possono supportare nanoparticelle metalliche per migliorare l'efficienza catalitica, grazie alla loro alta superficie specifica e alla capacità di prevenire l'aggregazione delle nanoparticelle.
- **Rilascio di Farmaci:** Il lumen dei nanotubi può essere caricato con farmaci o altre molecole bioattive per un rilascio controllato e prolungato.
- **Bonifica Ambientale:** Gli HNTs possono essere utilizzati per assorbire e rimuovere inquinanti da acque e suoli contaminati.
- **Materiali Compositi:** Grazie alla loro alta stabilità e alle proprietà di rinforzo, gli HNTs sono usati come filler in matrici polimeriche per migliorare le proprietà meccaniche e termiche dei materiali compositi.

Per quanto riguarda il loro uso in catalisi eterogenea, gli HNTs offrono una serie di vantaggi come supporti per nanoparticelle metalliche. Una delle principali sfide nella catalisi eterogenea è prevenire l'aggregazione delle nanoparticelle, che può ridurre drasticamente l'efficienza catalitica diminuendo l'area superficiale disponibile per le reazioni. I nanotubi di alioisite, grazie alla loro struttura tubolare e all'ampia superficie specifica, possono ospitare e stabilizzare nanoparticelle metalliche, migliorando così la loro dispersione e prevenendo l'aggregazione.²⁷

Tra le diverse strategie di modifica, la funzionalizzazione dell'alioisite con polimeri è una strategia promettente per introdurre diversi gruppi funzionali sulla superficie dell'argilla, in grado di immobilizzare e stabilizzare nanoparticelle metalliche a fini catalitici. La dopamina, un pigmento naturale ricco di gruppi funzionali (come ossidrilici, ammine e carbossilici)²⁸, può polimerizzare dando luogo a un polimero di tipo eumelanina ispirato alle cozze (PDA), utilizzato come rivestimento per diversi materiali.²⁹ Ad esempio, gli HNTs rivestiti di PDA sono stati utilizzati per l'immobilizzazione di ioni Fe^{2+} , e il materiale ottenuto è stato impiegato con successo come catalizzatore per la reazione di Fenton nella rimozione di coloranti organici.³⁰

Recentemente è stata proposta una nuova strategia per il rivestimento sito-specifico della superficie esterna degli HNTs con PDA (HNTs@PDA).³¹ Questa strategia presenta alcuni vantaggi rispetto alla tecnologia comune di rivestimento per immersione, come un protocollo più pulito che evita lo spreco di materiale dovuto alla precipitazione incontrollata. Inoltre, la basicità

delle nanoparticelle di ZnO precedentemente ancorate sulla superficie esterna degli HNTs è stata sfruttata per polimerizzare le molecole di dopamina a un pH relativamente basso, senza la necessità di condizioni drastiche con vantaggi per la stabilità del materiale.

2. SCOPO DELLA TESI

In questo lavoro di tesi, si propone di:

- a) esplorare la preparazione e l'attività di catalizzatori a base di Pd o di Rh con l'uso di k-carragenina nella riduzione del 2-cicloesen1-one, dell'(E)-cinnamaldeide e del citrale in ambiente bifasico acquoso.
- b) esplorare l'uso dei nanotubi di alloisite (HNTs), funzionalizzati con un polimero di tipo eumelanina (PDA), (HNTs@PDA), come supporto per nanoparticelle di Pd e il suo impiego come catalizzatore nella reazione di idrogenazione dell'(E)-cinnamaldeide e del citrale. La presenza di un rivestimento sito-specifico di PDA sulla superficie esterna degli HNTs potrebbe garantire la stabilizzazione delle nanoparticelle metalliche con dimensioni piccole e uniformi, vantaggiose per scopi catalitici.
- c) confronto con catalizzatori di Pd e Rh supportati su allumina a basso contenuto di metallo, precedentemente preparati e utilizzati nel laboratorio di ricerca in cui si svolge questo lavoro di tesi.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

3.1 Preparazione dei catalizzatori

3.1.1 Preparazione di catalizzatori a base di Pd/ κ -carragenina e Rh/ κ -carragenina in rapporto molare 1/4

La carragenina utilizzata per questo lavoro di tesi è la κ -carragenina che presenta, rispetto agli altri tipi di carragenine, un solo gruppo solfato per una singola unità monomerica.

Per i catalizzatori a base di Palladio è stato utilizzato come precursore il sale $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ che ha una buona solubilità in ambiente acquoso.

Si prepara il catalizzatore con un rapporto molare Pd/ κ -carragenina pari a 1/4.

La soluzione acquosa di κ -carragenina è posta sotto agitazione fino alla completa dissoluzione sotto atmosfera inerte di azoto.

Il precursore metallico di Palladio è sciolto in acqua e questa soluzione acquosa è aggiunta alla precedente soluzione acquosa contenente carragenina sotto atmosfera inerte di azoto, il tutto posto sotto agitazione magnetica per una notte.

Successivamente si è passati alla preparazione di un altro catalizzatore utilizzando come metallo di transizione il Rodio.

È stato utilizzato come precursore catalitico $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ che si presenta come un solido di colore marroncino con delle note rosso scuro.

Il catalizzatore è preparato sempre con un rapporto molare Rh/ κ -carragenina pari a 1/4 e la sua sintesi è del tutto identica a quella del catalizzatore a base di Palladio.

Entrambe le soluzioni acquose sono state conservate in atmosfera inerte e prelevate all'occorrenza per eseguire le prove catalitiche.

3.1.2 Preparazione di catalizzatori a base di Pd/ κ -carragenina e Rh/ κ -carragenina in rapporto molare 1/4 utilizzando NaBH_4 come riducente.

Si è scelto di focalizzare la ricerca sulla preparazione di sistemi nanoparticellati di Pd e Rh trattando le soluzioni acquose contenenti carragenina ed il sale metallico prescelto con un agente riducente quale sodio boro idruro (NaBH_4). È stato deciso di preparare questi sistemi catalitici e di confrontarne le prestazioni catalitiche con quelle dei composti metallici non preventivamente ridotti, ottenuti come descritto sopra.

Si prepara la soluzione acquosa riducente di NaBH_4 fresca e la si aggiunge a temperatura ambiente alla soluzione contenente metallo/carragenina sempre sotto atmosfera inerte di azoto.

Dopo l'aggiunta si nota subito, in tutti e due i casi, il cambio di colorazione della soluzione che diventa di colore nero limpido, ciò indica la riduzione degli ioni metallici allo stato zero valente. La soluzione così ottenuta si lascia sotto agitazione e sotto atmosfera di azoto per una notte, il giorno seguente non si nota la formazione di alcun precipitato.

Le soluzioni catalitiche così preparate sono state mantenute in atmosfera di azoto inerte e prelevate all'occorrenza per eseguire le prove catalitiche ed hanno dimostrato essere stabili per lunghi periodi, senza precipitazione di solido.

Sicuramente la carragenina agisce da stabilizzante delle nanoparticelle metalliche ma, dati di letteratura, ipotizzano che le nanoparticelle subiscano una extra stabilizzazione da parte del doppietto elettronico libero del boro, che potrebbe aiutare a mantenere in soluzione la specie catalitica formando delle leghe contenenti boro, o che si abbia la formazione dei boruri dei metalli di transizione.^{32 33}

3.1.3 Preparazione del catalizzatore a base di Pd/k-carragenina in rapporto molare 1/4 utilizzando H₂ come agente riducente

Si è cercato di indagare altri metodi di riduzione che non contemplassero l'utilizzo del sodio boroidruro e fra questi l'idrogeno molecolare appariva particolarmente interessante, principalmente per motivi economici (minor costo rispetto a specie riducenti quali sodio boroidruro o donatori di idrogeno come gli alcoli). In questo lavoro di tesi si è quindi provato a preparare specie catalitiche a base di Pd stabilizzate da carragenina, usando idrogeno molecolare come agente riducente.

Per preparare il catalizzatore a base di palladio è bastato porre la soluzione di Pd/carragenina in un palloncino sotto idrogeno a pressione atmosferica e temperatura ambiente per due ore. La soluzione catalitica composta da Pd/k-carragenina trattata con H₂ si è rivelata stabile rimanendo di colore nero limpido per un periodo di tempo molto lungo.

3.1.4 Preparazione del catalizzatore a base di Pd/alloisite (Pd allo 0,8% in peso)

La preparazione del catalizzatore è stata realizzata da ricercatori dell'Università degli Studi di Catania, attraverso una procedura in due fasi (*Figura 3.1*). In primo luogo, è stata effettuata la funzionalizzazione sito-specifica della superficie esterna dell'alloisite (HNTs) tramite polidopamina (PDA). In breve, il nanomateriale è stato utilizzato come impalcatura per indurre la polimerizzazione e la deposizione sito-specifica dei rivestimenti di dopamina a un pH relativamente basso (6,5), in condizioni che impediscono la precipitazione del polimero nella miscela. Adottando questa strategia, si forma un rivestimento di polidopamina sui siti basici forniti

dalle nanoparticelle di ZnO ancorate alla superficie di HNTs, con uno spessore di circa 1 nm. Il nanomateriale HNTs@PDA ottenuto è stato quindi disperso in acqua in presenza di Na_2PdCl_4 , seguito dalla riduzione con NaBH_4 in etanolo, portando alla formazione dei nanomateriali catalitici HNTs@PDA/Pd.

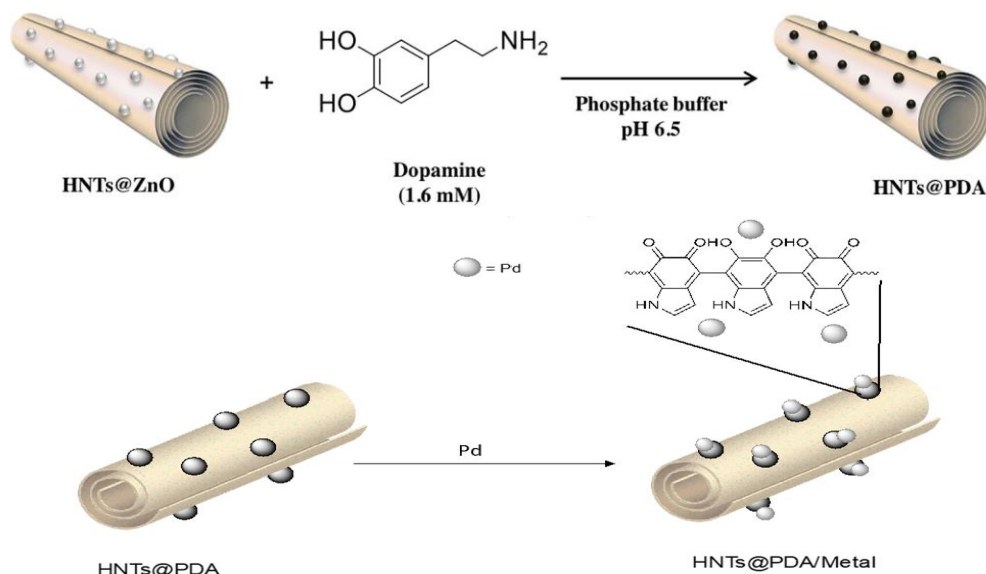


Figura 3.1

Rappresentazione schematica della sintesi di HNTs@PDA/Pd.

3.1.5 Preparazione del catalizzatore a base di Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Pd allo 0,3% in peso)

Il catalizzatore a basso contenuto di metallo è stato ottenuto utilizzando un metodo one pot, messo a punto in un precedente lavoro di tesi³⁴. Questo metodo permette di far avvenire, contemporaneamente, la riduzione del sale metallico (PdCl_2) a metallo ($\text{Pd}(0)$) e la deposizione sul supporto stesso ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). 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 perossidi. Nella sintesi del catalizzatore è stata usata la triottil ammina (TOA), che svolge principalmente le funzioni di neutralizzare l'acido cloridrico, che si forma durante la riduzione del precursore metallico PdCl_2 ; inoltre 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 è stata usata la γ -Allumina, 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 1 atm di idrogeno e fatta reagire per 24 ore.

3.1.6 Preparazione del catalizzatore a base di Rh/ γ -Al₂O₃ (Rh allo 0,18% in peso)

Il catalizzatore a basso contenuto di metallo è stato ottenuto utilizzando il metodo one pot sopra descritto, impiegando come precursore metallico RhCl₃·3H₂O³⁴. La reazione è stata effettuata alla temperatura di 50°C, alla pressione di 6 atm di idrogeno e fatta reagire per 24 ore.

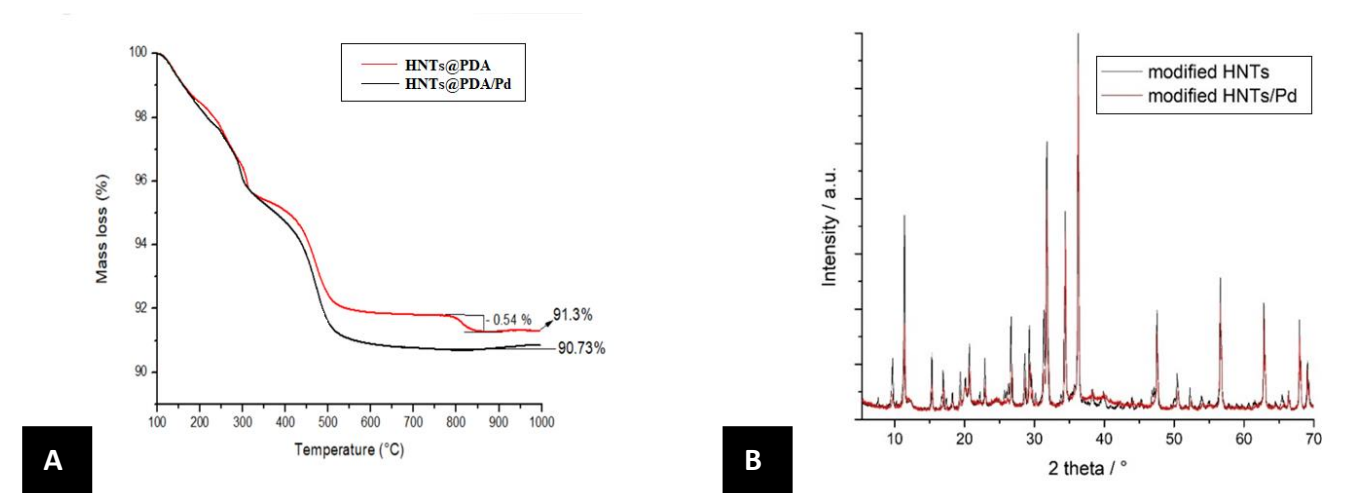
3.2 Caratterizzazione dei catalizzatori

3.2.1 Catalizzatore a base di Pd/alloisite (Pd allo 0,8% in peso)

Il catalizzatore è stato caratterizzato mediante le seguenti tecniche: analisi termogravimetrica/calorimetrica differenziale (TGA/DSC), diffrazione a raggi X (XRD), e la morfologia è stata esaminata tramite microscopia elettronica a trasmissione (TEM).

L'analisi TGA, accoppiata con la calorimetria differenziale a scansione (DSC) effettuata in flusso d'aria, si è rivelata una tecnica molto utile per la quantificazione esatta del contenuto metallico nel nanomateriale (*Figura 3.2*).

Per tutti i campioni, la perdita di peso principale si verifica nell'intervallo 100–500 °C, quindi, a ~ 600 °C sono stati registrati valori di massa stabili. La decomposizione di HNTs@PDA si è



verificata facilmente in atmosfera di aria nell'intervallo di temperatura tra 100 e 500 °C.³¹

Figura 3.2
(A) TGA/DSC, (B) XRD

La morfologia dei nanomateriali HNTs@PDA/Pd è stata esaminata tramite microscopia elettronica a trasmissione (TEM), che ha mostrato la tipica struttura tubolare dell'alloysite (*Figura 3.3 A*) e la presenza di nanoparticelle di Pd distribuite selettivamente nei punti di polidopamina sulla superficie degli HNTs, come evidenziato dalla mappatura elementare estrapolata dalla

spettroscopia a raggi X a dispersione di energia (*Figura 3.3 B*). La trasformata di Fourier su immagini ad alta risoluzione (HR-TEM) ha mostrato nanoparticelle di Pd nanocristalline con un distanziamento tra i piani (d spacing) di 0,23 nm, corrispondente al piano {111} del palladio (Pd) a struttura cubica a facce centrate (fcc)³⁵ (*Figura 3.3 C*). Lo spettro EDX su un'area selezionata ha mostrato la presenza di atomi di Pd insieme a quelli di Al, Si, O, C e Zn relativi al supporto (*Figura 3.3 D*). Dall'analisi statistica, il nanomateriale HNTs@PDA/Pd ha mostrato nanoparticelle di Pd di piccole dimensioni con un diametro medio di $3,8 \pm 0,6$ nm e una distribuzione dimensionale ristretta (*Figura 3.3 E*).

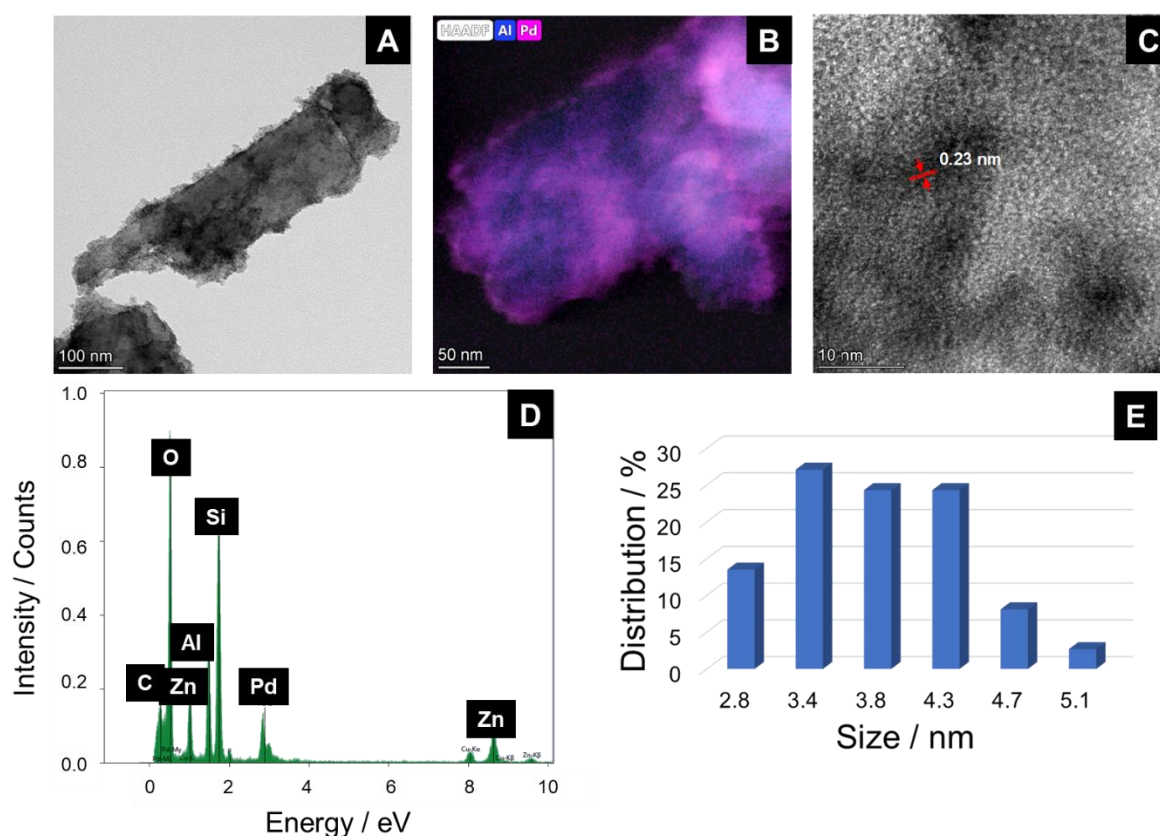


Figura 3.3

(A) Immagine TEM, (B) Immagini di mappatura elementare EDX; (C) Immagine HR-TEM del nanomateriale HNTs@PDA/Pd; (D) Analisi EDS su un'area selezionata; (E) Distribuzione delle dimensioni del diametro di HNTs@PDA/Pd (numero di conteggi = 80).

Il nanomateriale HNTs@PDA/Pd è stato inoltre sottoposto ad analisi XPS per stimare il grado di riduzione del palladio (Pd) dopo il trattamento con NaBH₄. Come si può notare dalla *Figura 3.4*, lo spettro Pd3d del nanomateriale mostra la presenza di due doppi segnali dovuti alla tipica scissione spin-orbita (componenti Pd3d_{5/2} e Pd3d_{3/2}) e la concomitante presenza di due specie di palladio, ovvero Pd (0) e Pd (II). La quantità relativa delle componenti dovute alle specie Pd (0) e Pd (II) ha permesso di stimare un grado di riduzione di circa il 78%.

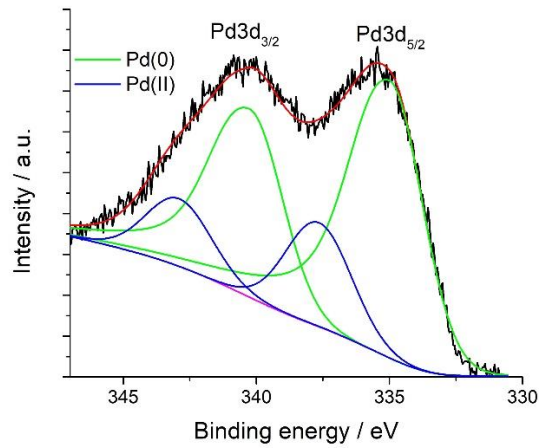


Figura 3.4

Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) ad alta risoluzione della regione Pd3d del nanomateriale **HNTs@PDA/Pd**.

3.2.2 Catalizzatore a base di Pd/ γ -Al₂O₃ (Pd allo 0,3% in peso)

L'immagine SEM (*Figura 3.5*) della morfologia del supporto a 100 × di ingrandimento evidenzia le dimensioni delle particelle di allumina che risultano non uniformi, i cui diametri variano da 30 a 80 μm .³⁶

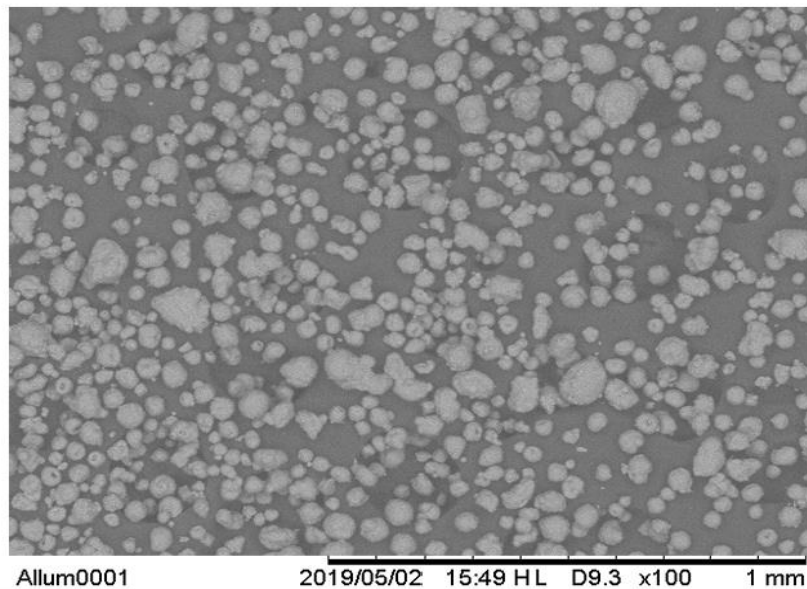


Figura 3.5

Analisi SEM dell'allumina utilizzata come supporto

Dalle due immagini SEM di Pd/ γ -Al₂O₃ (Figura 3.6), ad ingrandimenti diversi, si può notare una distribuzione uniforme delle particelle metalliche sul supporto (γ -Al₂O₃) e che queste particelle, di dimensioni di qualche decina di nanometri, tendono però, dopo il primo utilizzo (Figura 3.6 B), ad agglomerarsi portando alla formazione di particelle di dimensioni maggiori, anche dell'ordine di qualche decina di micrometri.³⁷

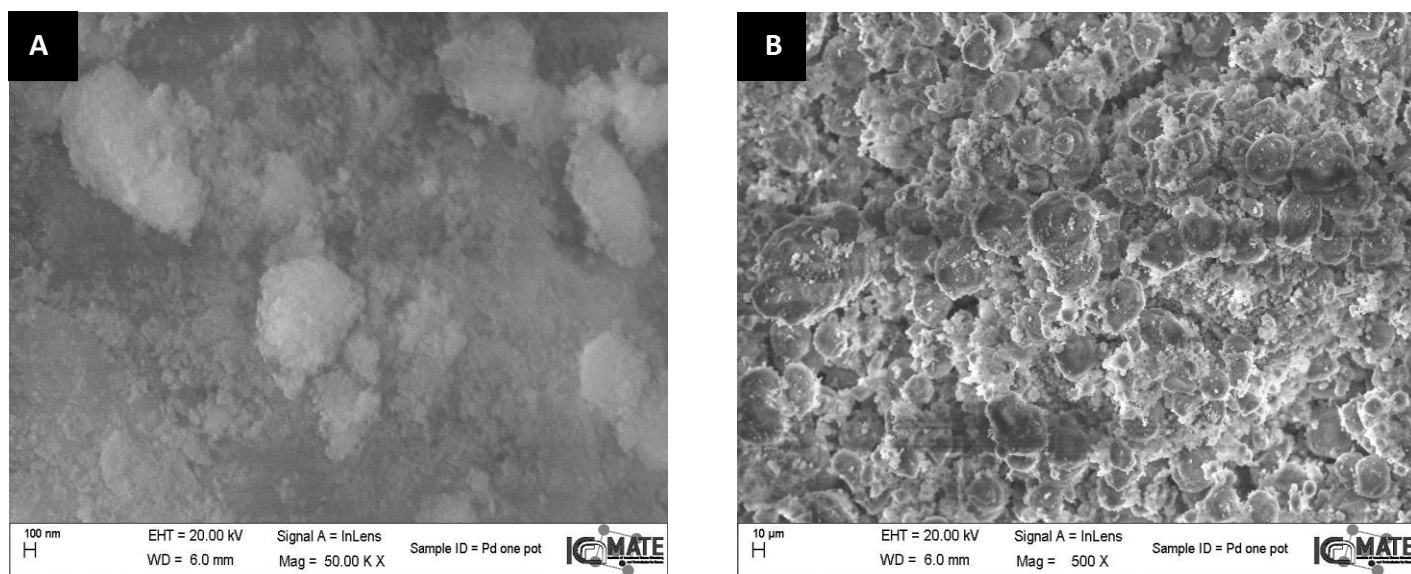


Figura 3.6
Immagini SEM del catalizzatore Pd/ γ -Al₂O₃. A) prima dell'utilizzo. B) dopo il primo utilizzo

Il catalizzatore era stato precedentemente analizzato anche mediante analisi Pd K-edge XANES. L'analisi Pd K-edge XANES del catalizzatore Pd/ γ -Al₂O₃ nello stato iniziale e finale, dopo la reazione catalitica, indica che il catalizzatore contiene prevalentemente Pd in forma metallica. I risultati EXAFS del Pd rivelano che il catalizzatore monometallico fresco Pd/ γ -Al₂O₃ contiene principalmente Pd metallico sotto forma di piccole nanoparticelle di Pd con struttura cristallina fcc e una piccola quantità di ossido di Pd. Durante la reazione catalitica, la dimensione media delle nanoparticelle di Pd metallico è aumentata e si sono formate nanoparticelle più piccole di ossido di Pd.³⁸

3.2.3 Catalizzatore a base di Rh/ γ -Al₂O₃ (Rh allo 0,18% in peso)

Per determinare la dimensione delle particelle di Rh su catalizzatori Rh/ γ -Al₂O₃ freschi, era stata precedentemente eseguita un'analisi tramite spettroscopia TEM (*Figura 3.7*).³⁶ L'analisi ha mostrato che la dimensione dei cluster di rodio varia tra 8 e 13 nm, il che conferma un catalizzatore nanostrutturato.³⁶

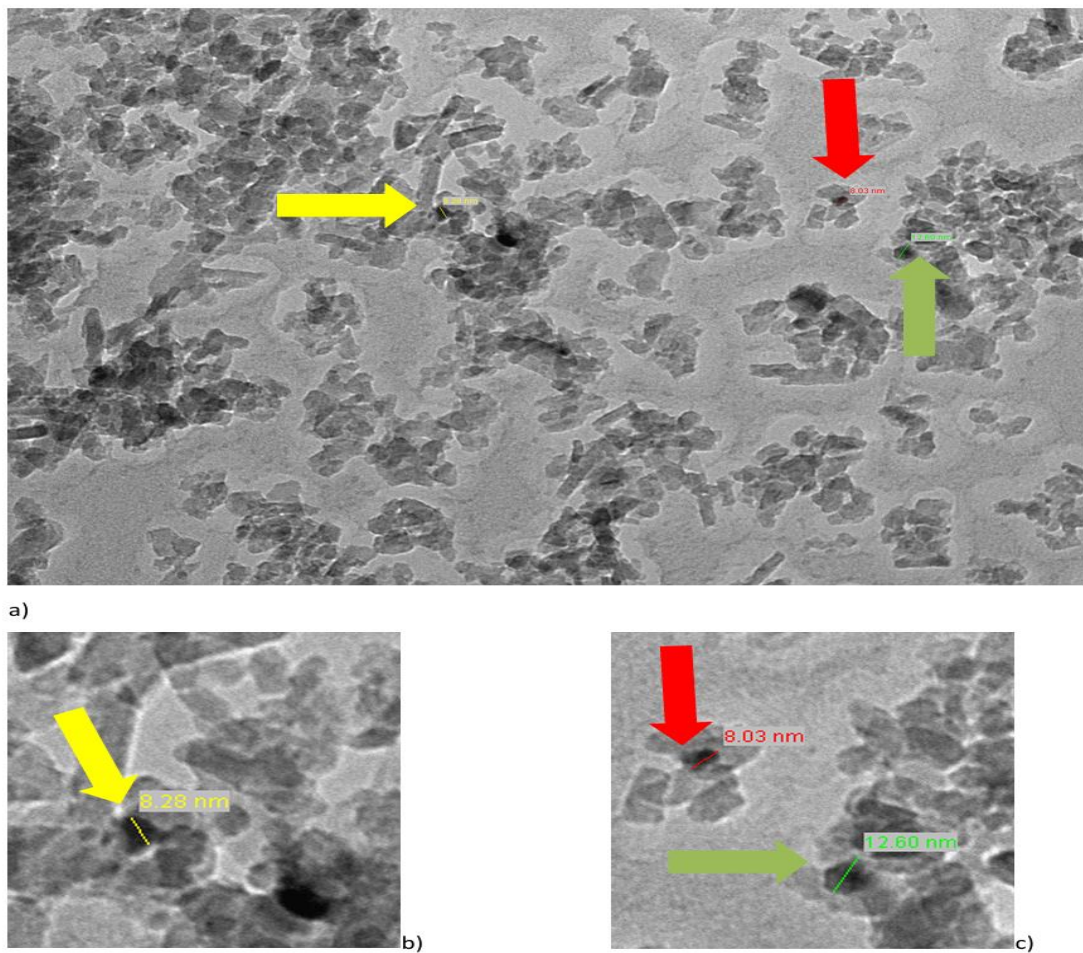


Figura 3.7
Analisi TEM di Rh/ γ -Al₂O₃ fresco allo 0,18%

3.2.4 Catalizzatore a base di Pd/k-carragenina

Inizialmente è stato effettuato uno spettro IR della k-carragenina. Dallo spettro FTIR della κ -carragenina (*Figura 3.8*) si osserva un ampio picco a 3444 cm^{-1} (vibrazione di stiramento -OH). Gli altri picchi riscontrati a 1260 (stiramento asimmetrico di O=S=O), 1070 (legame glicosidico nella carragenina), 929 (presenza del gruppo etereo nel 3,6-anidrogallattosio della carragenina), 847 e 705 cm^{-1} (legame estere solfato C4-OS nel galattosio) sono i picchi caratteristici della κ -carragenina.

I dati dello spettro sono in perfetto accordo con quelli riportati in letteratura.³⁹

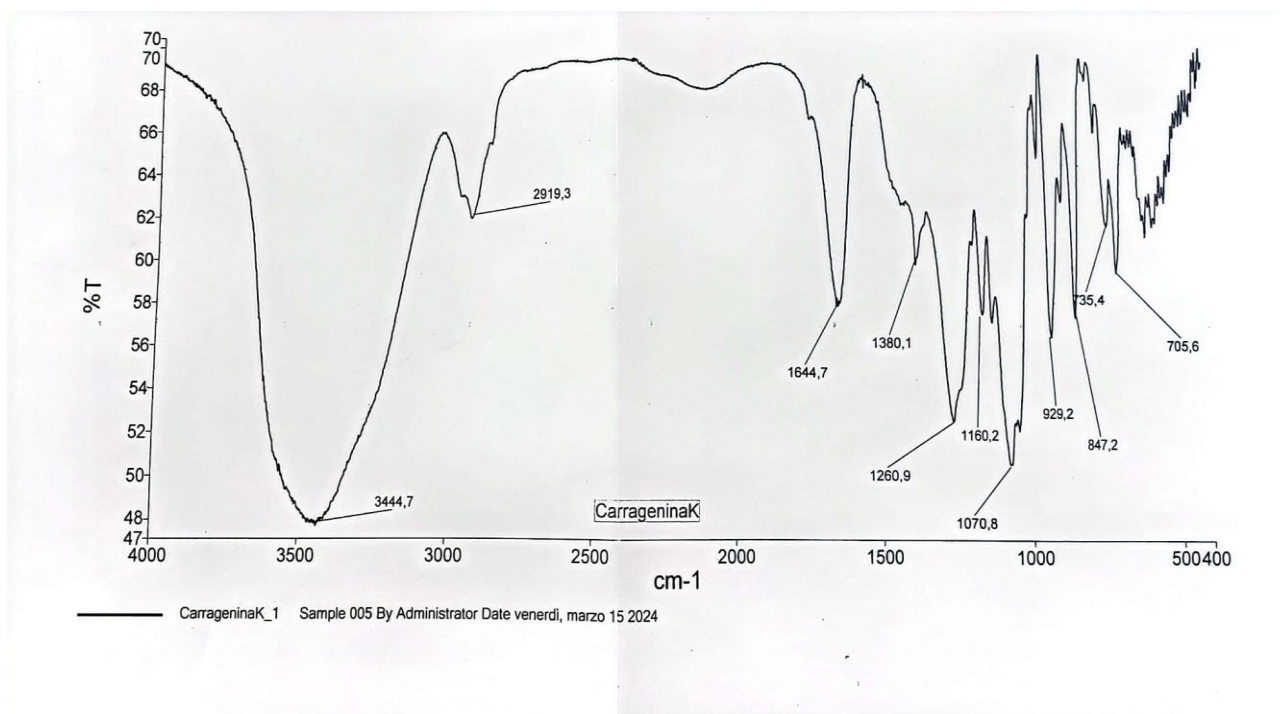


Figura 3.8
Spettro FT-IR della κ -carragenina.

Le caratterizzazioni del catalizzatore Pd/k-carragenina ridotto con NaBH_4 prima e dopo l'utilizzo, sono state eseguite tramite analisi SEM ed EDX.

L'analisi SEM (*Figura 3.9*) ad ingrandimenti diversi, prima dell'utilizzo, ha evidenziato che le particelle metalliche hanno dimensioni di una decina di nanometri per Pd (0) e una distribuzione omogenea all'interno della matrice polimerica.

La mappatura eseguita su Pd (0) /k-carragenina tramite EDX (*Figura 3.10*) ha evidenziato una dispersione omogenea del metallo all'interno della matrice polimerica e non sono state osservate regioni con concentrazioni di metallo più elevate, denotando l'assenza di aggregazione di nanoparticelle.

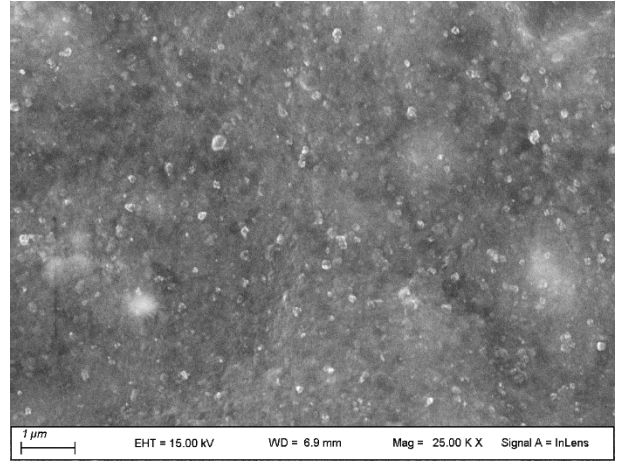
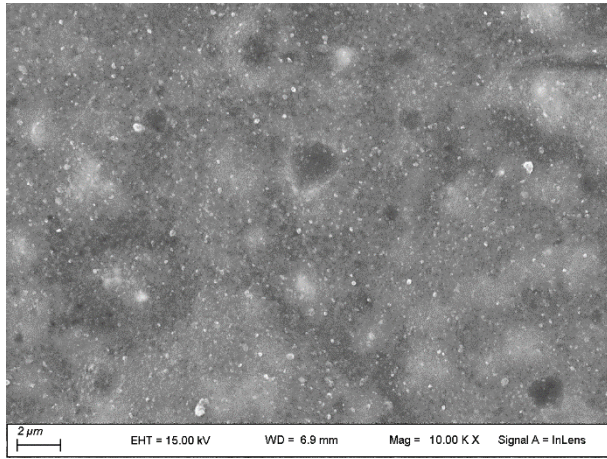


Figura 3.9

Immagine SEM del catalizzatore Pd/K-carragenina ridotto con NaBH₄.

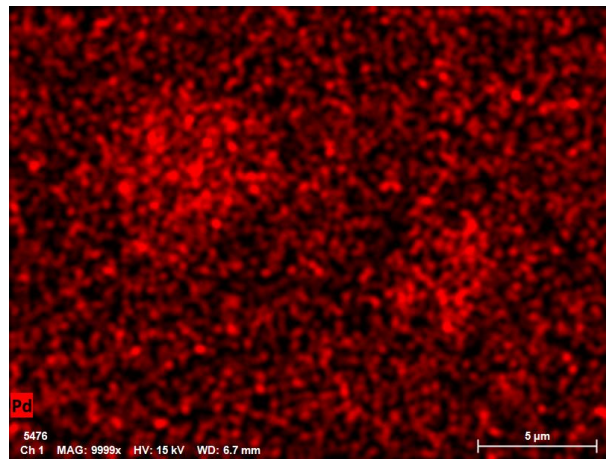


Figura 3.10

Immagine EDX del catalizzatore Pd/k-carragenina ridotto con NaBH₄.

3.2.5 Catalizzatore a base di Rh/k-carragenina

Le caratterizzazioni del catalizzatore Rh/k-carragenina ridotto con NaBH_4 prima e dopo l'utilizzo, sono state eseguite tramite analisi SEM ed EDX.

L'analisi SEM (*Figura 3.11*) ad ingrandimenti diversi, prima dell'utilizzo, ha evidenziato che le particelle metalliche hanno dimensioni di circa 30 nanometri per Rh (0) e una distribuzione omogenea all'interno della matrice polimerica.

La mappatura eseguita su Rh (0) /k-carragenina tramite EDX (*Figura 3.12*) ha evidenziato una dispersione omogenea del metallo all'interno della matrice polimerica e non sono state osservate regioni con concentrazioni di metallo più elevate, denotando l'assenza di aggregazione di nanoparticelle.

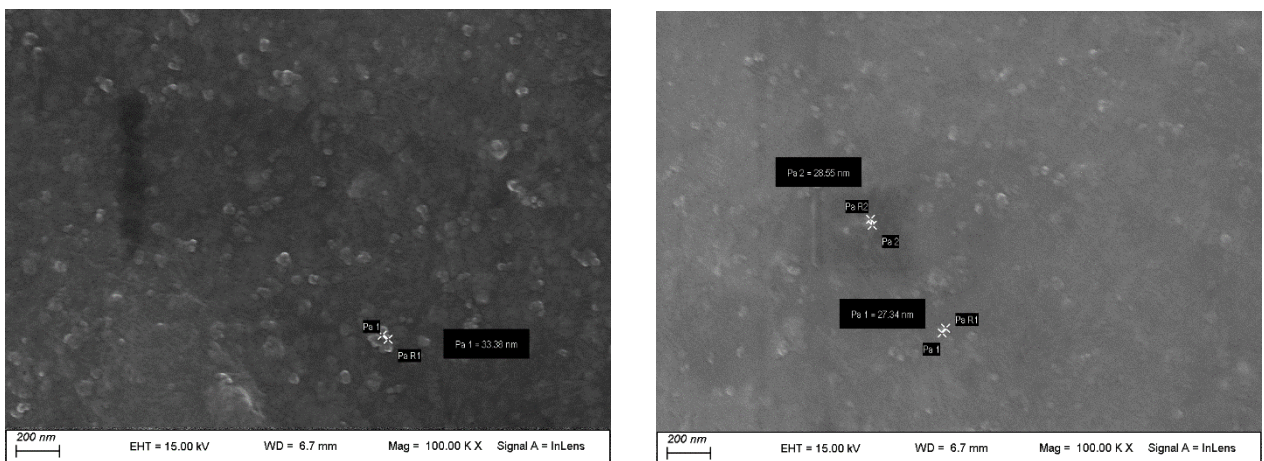


Figura 3.11

Immagini SEM del catalizzatore Rh/k-carragenina ridotto con NaBH_4 .

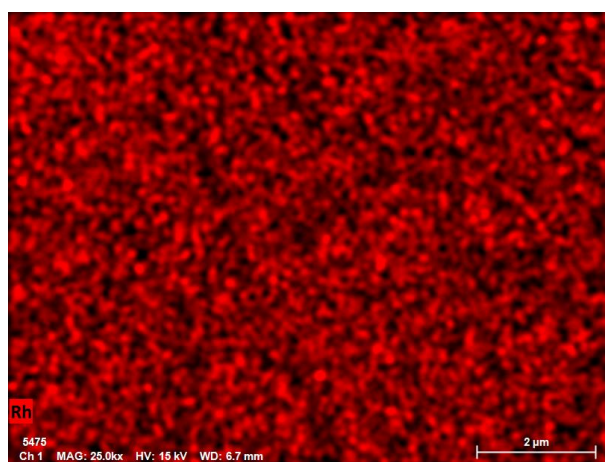
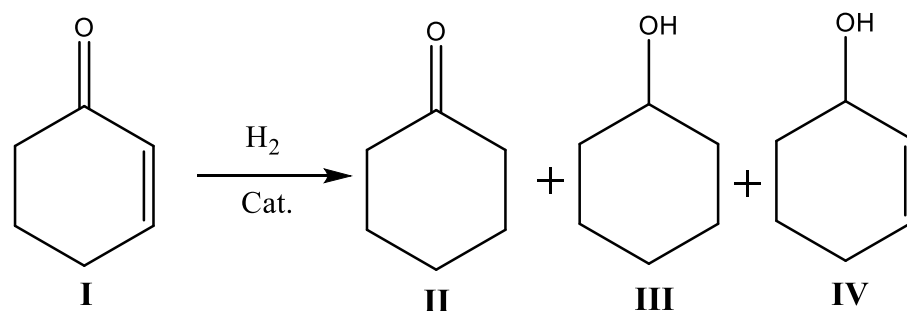


Figura 3.12

Immagine EDX del catalizzatore Rh/k-carragenina ridotto con NaBH_4 .

3.3 PROVE CATALITICHE

3.3.1 Idrogenazione in ambiente bifasico acquoso del 2-cicloesen-1-one (I) catalizzata da Pd/k-carragenina



Il primo substrato modello utilizzato per testare l'attività del catalizzatore è il 2-cicloesen-1-one (I). Questo composto è particolarmente adatto per i nostri esperimenti grazie alla sua solubilità in acqua e alla sua reattività nelle reazioni di idrogenazione, essendo un chetone ciclico α , β -insaturo. È un substrato interessante in quanto presenta diverse insaturazioni che consentono di valutare la selettività del catalizzatore, permettendo l'idrogenazione selettiva del doppio legame C=C e/o del doppio legame C=O. La reazione può generare tre prodotti differenti: il cicloesanone (II), risultato dall'idrogenazione preferenziale del doppio legame C=C; il cicloesanololo (III), ottenuto dalla saturazione di entrambi i doppi legami ed il cicloesenolo (IV), dovuto all'idrogenazione selettiva del gruppo carbonilico. La reazione è stata condotta in acqua ed è stato testato il catalizzatore formato usando come precursore $Pd(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ in rapporto molare 1/4 con la k-carragenina, senza una riduzione preventiva. Inoltre, è stato utilizzato anche il solo sale di Palladio come catalizzatore senza l'aggiunta della k-carragenina come stabilizzante.

Tabella 1. Idrogenazione del 2-cicloesen-1-one (**I**) catalizzata da Pd/k-carragenina

Prova	Conversione (%)	II (%)	III (%)	IV (%)
1^a	>99	100	/	/
1[*]	>99	100	/	/
2^b	67	67	/	/
2^{b*}	5	5	/	/

Risultati determinati per via gascromatografica (area %); Substrato (S)= 0.1 mL di 2-cicloesen-1-one (1.03 mmoli). S/Pd (rapporto molare) = 1000; T=40°C, p(H₂) =2 atm, t= 1 h, H₂O= 2,5 mL.

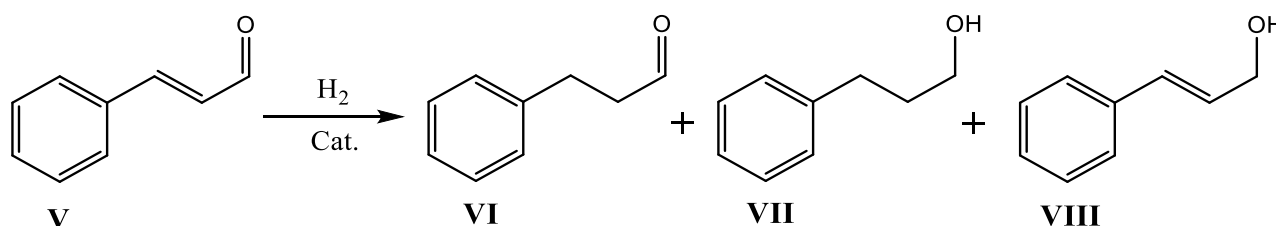
^a: reazione effettuata con Pd/k-carragenina, preparato con Pd(NO₃)₂ · 2H₂O, rapporto molare Pd: k-Carragenina 1:4.

^b: reazione effettuata con solo Pd (NO₃)₂ · 2H₂O come catalizzatore senza la presenza di K-carragenina.

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

Come si evince dalla *Tabella 1*, è stata effettuata semplicemente una prova (**1**) e una prova di riciclo (**1***), in condizioni di reazione blande (T=40°C, p(H₂) =2 atm, t= 1 h), per essere sicuri che il sistema catalitico Pd/k-carragenina fosse attivo. Questo sistema catalitico è selettivo verso il cicloesanone (**II**) quindi si è verificata solo l'idrogenazione del doppio legame C=C. Si voleva essere certi che fosse effettivamente il sistema Pd/k-carragenina a svolgere il ruolo catalitico per cui si è effettuata una prova (**2**) e una prova di riciclo (**2***), nelle stesse condizioni di reazione delle prove (**1**) e (**1***), con il catalizzatore di Pd senza l'aggiunta di carragenina. Si può notare che la conversione della prova (**2**) è decisamente inferiore rispetto a quella della prova (**1**) ed inoltre il sistema catalitico nella prova di riciclo (**2***) ha mostrato un'attività praticamente trascurabile.

3.3.2 Idrogenazione dell'(E)-cinnamaldeide (V)



Si è passati alla (E)-cinnamaldeide (V), un substrato che ha un maggiore interesse industriale nel campo dei *fine chemicals*, in quanto i prodotti risultanti dall'idrogenazione di questo composto possono essere utilizzati come intermedi per la produzione di fragranze, aromi e principi attivi nell'industria farmaceutica. La cinnamaldeide, derivata dall'olio di cannella, alla quale conferisce il suo tipico aroma dolciastro e pungente, è un composto naturale α , β -insaturo caratterizzato da un gruppo funzionale aldeidico e dal doppio legame carbonio-carbonio coniugato, che lo rendono un substrato versatile per le reazioni di idrogenazione. La struttura di questo composto è interessante non solo per il suo uso come fragranza ma anche come substrato per studi di attività catalitica, infatti, sono stati testati diversi sistemi catalitici nella reazione di idrogenazione della (E)-cinnamaldeide. Questa reazione porta alla formazione principalmente di tre prodotti: 3-fenilpropanale (VI), 3-fenilpropanolo (VII) e alcol cinnamico (VIII), ognuno dei quali ha significative applicazioni industriali.⁴⁰

3.3.2.1 Idrogenazioni in ambiente bifasico acquoso catalizzate da Pd/k-carragenina e Rh/k-carragenina

L'(E)-cinnamaldeide ha una bassa solubilità in acqua per cui viene utilizzato come solvente il THF.

Il primo catalizzatore ad essere testato è il sistema acquoso Pd/k-carragenina in rapporto 1/4 senza una preventiva riduzione.

Tabella 2. Idrogenazione della (E)-cinnamaldehyde (V) catalizzata da Pd/k-carragenina.

PROVA	S/Pd	T(°C)	P(H ₂) atm	t(h)	Conversione (%)	VI (%)	VII (%)	VIII (%)
1	100	80	10	18	>99	29	71	/
2	100	80	10	3	>99	42	58	/
2*	“	“	“	“	>99	39	61	/
3	100	60	10	18	>99	55	45	/
4	100	60	10	3	>99	44	56	/
5	1000	80	10	3	>99	73	27	/
5*	“	“	“	“	>99	57	43	/
6 ^a	1000	60	10	3	94	75	19	/
7	1000	40	10	3	91	44	47	/
7*	“	“	“	“	>99	64	36	/
7 ^{2*}	“	“	“	“	79	37	42	/
8	1000	40	5	3	>99	80	20	/
8*	“	“	“	“	23	12	11	/
9	1000	40	5	1	94	46	48	/
9*	“	“	“	“	16	8	8	/
10	1000	25	5	3	30	12	18	/

Risultati determinati per via gascromatografica (area %); Reazione effettuata con Pd/k-carragenina, preparato con Pd(NO₃)₂ · 2H₂O, rapporto molare Pd: k-Carragenina 1:4. Substrato (S): 2 mL di cinnamaldehyde (0,378 mmol) in 20 mL di THF;

^a: reazione effettuata con Pd: k-carragenina (rapporto molare 1:4) e con l'aggiunta di 0,67 mL di triottilammina (0,378 mmol).

Come si evince dalla *Tabella 2*, le prime prove sono state eseguite in condizioni abbastanza drastiche perché si è utilizzato un rapporto molare Substrato/Palladio pari a 100, una temperatura di 80°C e una pressione di H₂ pari a 10 atm.

Nella prova (1) ad un tempo di reazione di 18 ore, la conversione risulta totale ed è interessante focalizzare l'attenzione sulla selettività. Il catalizzatore a base di Palladio tende principalmente ad idrogenare il legame C=C per cui ci si aspetta che il prodotto principale di idrogenazione sia il 3-fenilpropanale (VI) ma invece in questo caso, il prodotto principale ottenuto è il 3-fenilpropanolo (VII), cioè il composto in cui sia il doppio legame C=C che il doppio legame C=O sono stati idrogenati. Abbiamo allora voluto vedere inizialmente se diminuendo il tempo di reazione la selettività della reazione potesse cambiare.

Nella prova (2) si valuta l'effetto del tempo di reazione abbassandolo a 3 ore e si nota che la conversione è sempre totale ma la selettività diminuisce ottenendo una percentuale simile sia di 3-fenilpropanale (VI) che di 3-fenilpropanolo (VII), ciò dimostra che la reazione di idrogenazione del doppio legame C=O è successiva. Anche nella prova di riciclo (2*) il catalizzatore è sempre attivo e la selettività varia leggermente.

Nella prova (3) si valuta l'effetto della temperatura diminuendola a 60°C e si nota che la conversione è totale ma la selettività è ancora insoddisfacente, lo stesso si verifica nella prova (4) in cui si è diminuito anche il tempo di reazione a 3 ore.

Il sistema catalitico risulta molto attivo per cui nella prova (5) si diminuisce la quantità di catalizzatore e si utilizza un rapporto molare substrato/Palladio pari a 1000. Data la piccola quantità di catalizzatore impiegata, si effettua una prima prova nelle stesse condizioni di reazione della prova (1) (80°C e P = 10 atm) ma a 3 ore. Ciò che si nota è che la conversione è sempre totale ma la selettività è decisamente a favore dell'aldeide satura (70%). Nella prova di riciclo (5*) il catalizzatore rimane attivo, infatti, la conversione è totale ma, sorprendentemente, la selettività verso il 3-fenilpropanale si abbassa (57%). Si potrebbe ipotizzare come un'attivazione del catalizzatore che riesce così ad idrogenare il gruppo carbonilico.

La prova (6) è stata effettuata aggiungendo alla miscela di reazione la triottilammina che dovrebbe avere sia la funzione di spaziatore che di stabilizzante per il catalizzatore ma non si è ottenuto nessun risultato degno di nota anzi si può dire che la conversione risulta leggermente più bassa rispetto al solo utilizzo del sistema catalitico Pd/k-carragenina.

Nella prova (7) si valuta l'effetto della temperatura che è stata diminuita a 40°C e ciò influisce sulla conversione che non è totale, anche, se molto elevata (91%). Si effettuano due prove di

riciclo, nella prova (7*) la conversione risulta totale ma alla seconda prova di riciclo (7^{2*}) c'è un calo della conversione per cui il catalizzatore inizia a disattivarsi.

Si è passati nella prova (8) a condizioni di reazione più blande con l'uso di 5 atm di H₂ e si può notare che la conversione è sempre totale con una selettività verso il 3-fenilpropanale con una percentuale dell'80% ma nella prova di riciclo (8*) il catalizzatore si è disattivato in quanto la conversione risulta bassa (23%).

Nella prova (9) si è voluto testare il sistema catalitico utilizzando 1 atm di H₂, la conversione è alta ma non totale (94%) mentre il riciclo (9*) non ha dato buoni risultati.

La perdita di attività già nel primo riciclo può essere imputabile ad un parziale avvelenamento del catalizzatore dovuto a fattori circostanziali, quali ad esempio il contatto con l'aria, e le condizioni di reazione blande non permettono una sua riattivazione.

Si è voluto testare il sistema catalitico a temperatura ambiente nella prova (10) ma la conversione è molto bassa (25%).

Tabella 3. Idrogenazione della (E)-cinnamaldeide (V) catalizzata da Pd/k-carragenina ridotto con NaBH₄.

PROVA	T(°C)	P(H₂) atm	t(h)	Conversione (%)	VI (%)	VII (%)	VIII (%)
1	40	5	24	>99	59	40	/
1*	“	“	“	>99	40	60	/
1^{2*}	“	“	“	94	54	40	/
2	40	5	3	>99	47	53	/
2*	“	“	“	96	47	49	/
2^{2*}	“	“	“	51	23	28	/
3	40	5	1	>99	78	23	/
3*	“	“	“	50	29	21	/
4^d	40	5	1	12	4	8	/
5	40	2	3	85	66	19	/
5*	“	“	“	85	36	49	/
6	25	5	3	85	54	31	/
6*	“	“	“	60	26	34	/
6^{2*}	“	“	“	68	44	24	/

Risultati determinati per via gascromatografica (area %);

S/Pd (rapporto molare) = 1000. Substrato (S): 2 mL di cinnamaldeide (0,378 mmol) in 20 mL di THF. Reazione effettuata con Pd/k-carragenina, preparato con Pd(NO₃)₂ · 2H₂O, rapporto molare Pd: k-Carragenina 1:4, ridotto con NaBH₄.

^d: reazione effettuata con Pd/k-carragenina, preparato con Pd(NO₃)₂ · 2H₂O, rapporto molare Pd: k-Carragenina 1:4, preridotto con H₂.

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

Nella *Tabella 3* le prove sono state eseguite testando il sistema catalitico Pd/k-carragenina in rapporto 1/4 ridotto con NaBH₄.

Le iniziali condizioni di reazione utilizzate sono state decise in base ai risultati ottenuti nelle prove precedentemente descritte testando lo stesso sistema catalitico ma ridotto con NaBH₄. Il rapporto molare substrato/Palladio si è deciso di tenerlo fisso a 1000 per tutte le prove.

Si è iniziato con la prova (1) in cui la temperatura si imposta uguale a 40°C e la pressione di H₂ pari a 5 atm per un tempo di 24 ore. Questa prova porta ad una conversione totale ma la selettività è bassa, fornendo circa il 60% di aldeide satura. Questo sistema catalitico è riciclato due volte (1* e 1^{2*}) e le prove di riciclo confermano una buona conversione ma una scarsa selettività del catalizzatore.

Nella prova (2) si valuta l'effetto del tempo che è ridotto a 3 ore e si può affermare che il catalizzatore risulta sempre molto attivo ma la selettività non migliora. Quello che si osserva però è che nella seconda prova di riciclo (2^{2*}) la conversione diminuisce fortemente e la selettività risulta sempre scarsa.

Il parametro tempo è ulteriormente diminuito a 1 ora nella prova (3): la conversione è totale e si può affermare che in questo tempo di reazione avviene prevalentemente l'idrogenazione del legame C=C e ciò implica una maggiore selettività verso il 3-fenilpropanale (VI). Nella prova di riciclo (3*) il catalizzatore non risulta più molto attivo in quanto si ha una conversione del 50%. Molto probabilmente 1h di reazione non è sufficiente per riattivare del tutto la specie catalitica.

Si effettua una prova utilizzando il catalizzatore Pd/k-carragenina preridotto con H₂ per confrontarlo con quello preridotto con NaBH₄. Si effettua la prova (4) nelle stesse condizioni della prova (3) e si nota che la conversione è molto bassa per cui si può affermare che il catalizzatore preridotto con NaBH₄ risulta molto più attivo rispetto a quello preridotto con H₂.

Si valuta l'effetto della pressione che nella prova (5) è diminuita a 2 atm in un tempo di 3 ore. Questa prova ed il rispettivo riciclo (5*) portano ad una conversione alta ma non totale (85%) e non ci sono grossi miglioramenti in termini di selettività.

L'ultimo parametro che si valuta è la temperatura che nella prova (6) è 25°C, riportando la pressione a 5 atm ed il tempo a 3 ore. La conversione è alta ma non totale (85%) e ancora una volta la selettività non è elevata; inoltre, nelle due prove di riciclo (6* e 6^{2*}) la conversione diminuisce ulteriormente.

Il catalizzatore Pd/k-carragenina ridotto con NaBH₄ è stato caratterizzato dopo il suo utilizzo tramite SEM ed EDX.

L'analisi SEM (*Figura 3.14*) ad ingrandimenti diversi, dopo l'utilizzo, ha evidenziato che le particelle metalliche hanno dimensioni di circa 20 nanometri per Pd (0) che risultano essere quindi

leggermente più grandi di quelle prima dell'utilizzo (*Figura 3.13*) ma si conferma una distribuzione omogenea all'interno della matrice polimerica.

La mappatura eseguita su Pd (0)/ k-carragenina, dopo il suo utilizzo, tramite EDX (*Figura 3.10*) ha evidenziato una dispersione omogenea del metallo all'interno della matrice polimerica e non sono state osservate regioni con concentrazioni di metallo più elevate, denotando l'assenza di aggregazione di nanoparticelle. L'immagine EDX prima e dopo l'utilizzo del catalizzatore Pd/k-carragenina è del tutto simile.

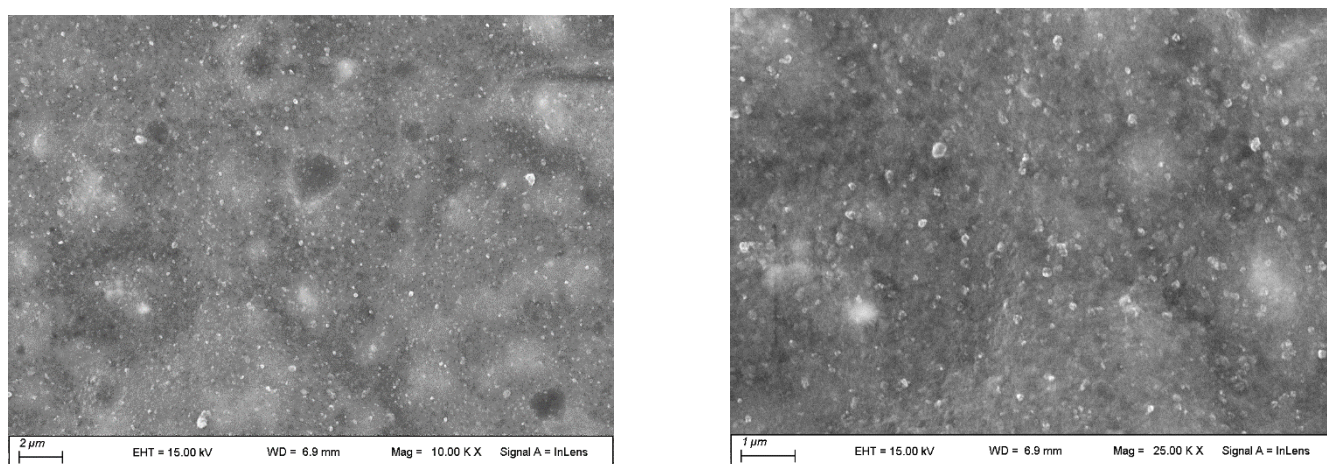


Figura 3.13

Immagine SEM del catalizzatore Pd/k-carragenina ridotto con NaBH₄.

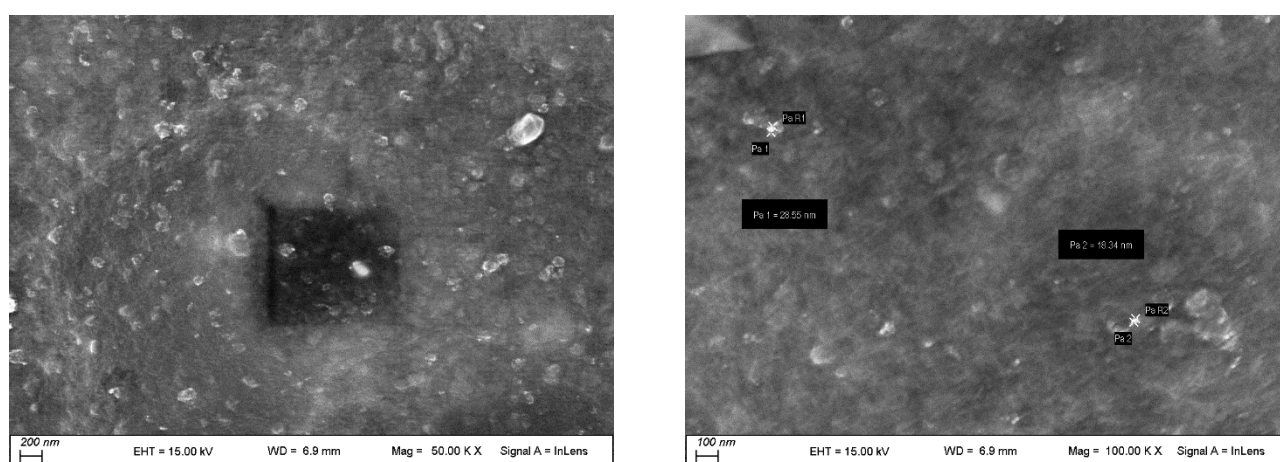


Figura 3.14

Immagine SEM del catalizzatore Pd/k-carragenina ridotto con NaBH₄ dopo l'utilizzo.

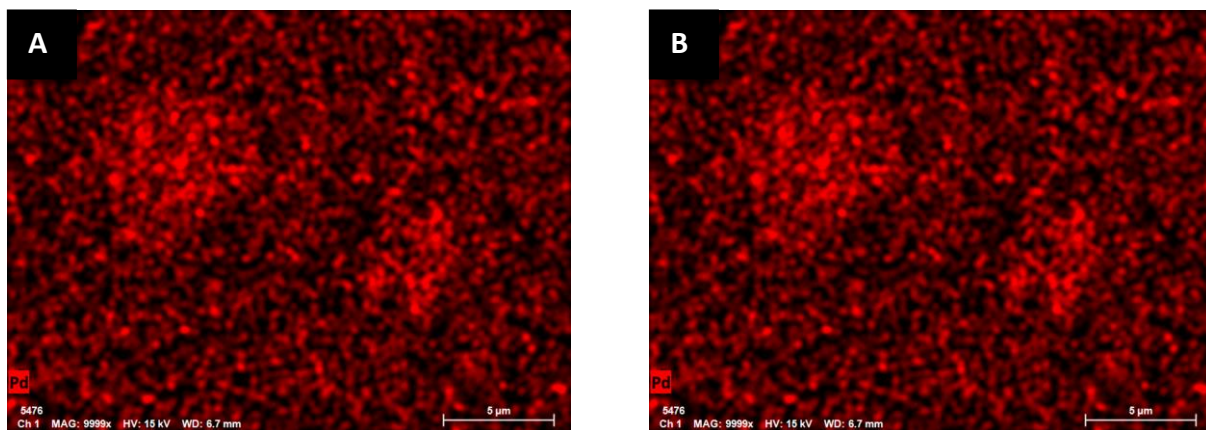


Figura 3.15
Immagine EDX del catalizzatore Pd/k-carragenina ridotto
con NaBH₄ prima (A) e dopo (B) l'utilizzo.

Tabella 4. Idrogenazione della cinnamaldeide (V) catalizzata da Rh/k-carragenina ridotto con NaBH₄.

Prova	S/Rh	P(H₂) atm	t(h)	Conversione (%)	VI (%)	VII (%)	VIII (%)
1	100	10	3	>99	99	/	/
1*	“	“	“	98	86	12	/
1^{2*}	“	“	“	82	70	12	/
1^{3*}	“	“	“	87	66	21	/
1^{4*}	“	“	“	91	66	25	/
1^{5*}	“	“	“	>99	68	32	/
2	100	5	3	82	80	2	/
2*	“	“	“	97	81	16	/
2^{2*}	“	“	“	>99	75	25	/
2^{3*}	“	“	“	>99	72	28	/
2^{4*}	“	“	“	>99	64	36	/
2^{5*}	“	“	“	99	67	32	/
3	100	2	3	38	38	/	/
3*	“	“	“	65	62	3	/
3^{2*}	“	“	“	43	40	3	/
4	1000	10	3	4	4	/	/

Risultati determinati per via gascromatografica (area %). Substrato(S): 0,4 mL di Cinnamaldeide (0,12 mmoli) in 25,5 mL di THF. THF=0,6 mL, H₂O=0,8 mL, T=60°C.

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

Visto i risultati interessanti ottenuti nelle prove di idrogenazione con il catalizzatore a base di palladio, abbiamo voluto valutare anche l'attività di un analogo catalizzatore a base però di rodio, date le ottime capacità idrogenanti di questo metallo. Nella *Tabella 4* sono raccolte le

prove eseguite con il catalizzatore Rh/k-carragenina preridotto con NaBH₄ in condizioni abbastanza drastiche perché si è utilizzato un rapporto molare Substrato/Rodio pari a 100, una temperatura di 60°C e una pressione di H₂ pari a 10 atm.

Nella prova (1) si ottiene una conversione totale e una selettività esclusiva verso il 3-fenilpropanale (VI) che risulta essere l'unico prodotto di reazione. Nelle 5 prove di riciclo (1*,1^{2*},1^{3*},1^{4*},1^{5*}) il catalizzatore è sempre attivo in quanto le conversioni sono sempre alte anche se diminuiscono progressivamente e la selettività si abbassa, pur restando l'aldeide satura (VI) il prodotto principale.

Nella prova (2) si valuta l'effetto della diminuzione della pressione di H₂ a 5 atm: la conversione è alta anche se non totale (85%) e la selettività è ottima portando solo al 3-fenilpropanale (VI). Nelle cinque prove di riciclo (2*,2^{2*},2^{3*},2^{4*},2^{5*}) è interessante notare che la conversione inizialmente aumenta e resta poi praticamente inalterata, mentre la selettività, in principio abbastanza buona, diminuisce progressivamente dal primo all'ultimo riciclo. Nella prova (3) la pressione di H₂ è diminuita ulteriormente a 2 atm: la conversione risulta bassa (38%) ma si forma esclusivamente il 3-fenilpropanale (VI); nel primo riciclo (3*) si ha un aumento della conversione e la formazione quasi esclusiva del prodotto (VI) ma nel secondo riciclo (3^{2*}) la conversione diminuisce nuovamente.

Si esegue infine una prova diminuendo la quantità di catalizzatore (prova 5), utilizzando un rapporto molare substrato/Rodio pari a 1000 ma la conversione è praticamente trascurabile (4%).

Il catalizzatore Pd/k-carragenina ridotto con NaBH₄ è stato analizzato, dopo il suo utilizzo, tramite SEM ed EDX.

L'analisi SEM del catalizzatore (*Figura 3.17*) ad ingrandimenti diversi, dopo l'utilizzo, ha evidenziato che le particelle metalliche hanno dimensioni che variano dai 20 agli 80 nanometri per Rh (0) che risultano essere quindi più grandi di quelle prima dell'utilizzo (*Figura 3.16*) ma si conferma una distribuzione omogenea all'interno della matrice polimerica.

La mappatura eseguita su Rh (0) / k-carragenina, dopo l'utilizzo, tramite EDX (Figura 3.18) ha evidenziato una dispersione omogenea del metallo all'interno della matrice polimerica e non sono state osservate regioni con concentrazioni di metallo più elevate, denotando l'assenza di aggregazione di nanoparticelle. L'immagine EDX prima e dopo l'utilizzo del catalizzatore Rh/k-carragenina è del tutto simile.

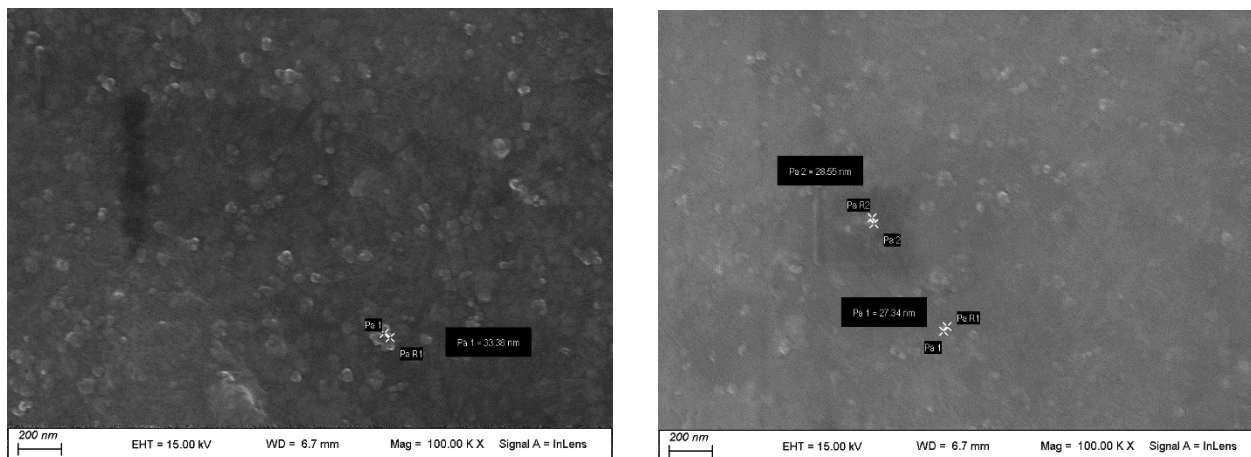


Figura 3.16

Immagine SEM del catalizzatore Rh/k-carragenina ridotto con NaBH₄.

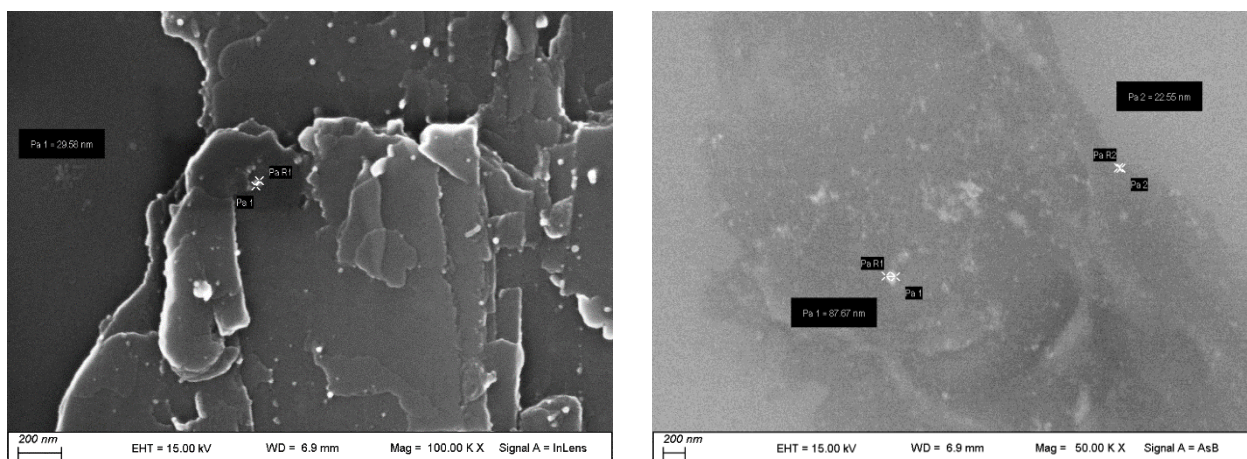


Figura 3.17

Immagine SEM del catalizzatore Rh/k-carragenina ridotto con NaBH₄ dopo l'utilizzo.

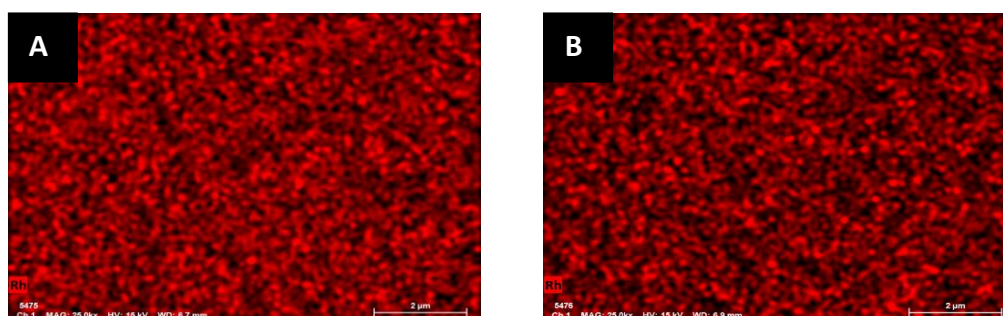
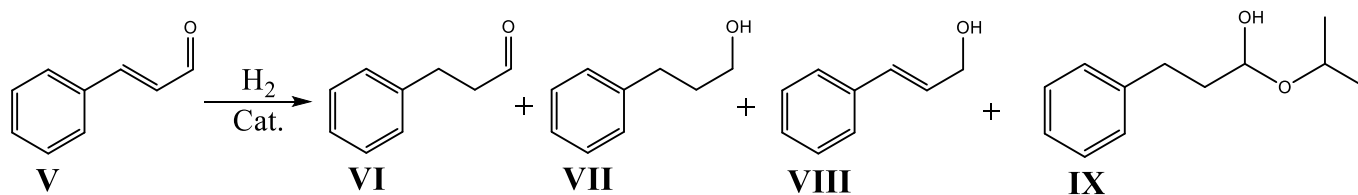


Figura 3.18

Immagine EDX del catalizzatore Rh/k-carragenina ridotto con NaBH₄ prima (A) e dopo (B) l'utilizzo.

3.3.2.2 Idrogenazioni catalizzate da Pd/alloisite (Pd allo 0,8% in peso)



Come già descritto nella parte introduttiva, le alloisiti, per quanto riguarda il loro uso in catalisi eterogenea, offrono una serie di vantaggi come supporti per nanoparticelle metalliche. Infatti, i nanotubi di alloisite, grazie alla loro struttura tubolare e all'ampia superficie specifica, possono ospitare e stabilizzare nanoparticelle metalliche, migliorando così la loro dispersione e prevenendo l'aggregazione.²⁷ In particolare, in questo lavoro di tesi, viene utilizzata una alloisite modificata con dopamina (PDA) come supporto per nanoparticelle di Pd e impiegata come catalizzatore in reazioni di idrogenazione. La presenza di un rivestimento sito-specifico di PDA sulla superficie esterna della alloisite potrebbe garantire la stabilizzazione delle nanoparticelle metalliche con dimensioni piccole e uniformi, vantaggiose per scopi catalitici.

La prima reazione che è stata studiata impiegando il catalizzatore a base di Pd, con un contenuto in peso di metallo dello 0,8%, è stata l'idrogenazione della cinnamaldeide (V) ed i risultati sono riportati in *Tabella 5*.

Tabella 5. Idrogenazione della (E)-cinnamaldeide (V) catalizzata da Pd/alloisite (Pd allo 0,8% in peso)

Prova	P(H₂) atm	t(h)	Conversione (%)	VI (%)	VII (%)	VIII (%)	IX (%)
1	5	5	>99	77	17	/	6
1*	“	“	>99	86	14	/	/
1^{2*}	“	“	>99	86	14	/	/
1^{3*}	“	“	>99	80	13	/	7
1^{4*}	“	“	>99	83	9	/	8
1^{5*}	“	“	99	83	10	/	6
2	1	5	>99	89	9	/	2
2*	“	“	>99	95	4	/	1
2^{2*}	“	“	81	71	2	/	8
2^{3*}	“	“	48	41	/	/	7
3	1	3	59	49	8	/	2
3*	“	“	>99	91	3	/	6
3^{2*}	“	“	>99	96	3	/	1
3^{3*}	“	“	93	79	9	/	5
3^{4*}	“	“	90	81	6	/	3
3^{5*}	“	“	64	58	8	/	1

Risultati determinati per via gascromatografica (area %). Substrato (S): 3 mL di cinnamaldeide (1,9 mmoli) in 12 mL di isopropanolo; S/Pd (rapporto molare) = 1000; T = 50°C.

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

Occorre sottolineare che nella reazione di idrogenazione della (E)-cinnamaldeide (**V**) catalizzata da Pd/alloisite si forma anche un altro prodotto che corrisponde all'emiacetale (**IX**), ottenuto dalla reazione tra l'aldeide satura (**VI**) e il solvente di reazione 2-propanolo. La formazione dell'emiacetale, verificata tramite GC-massa, è dovuta ai siti acidi della alloisite.

Tutte le prove in *Tabella 5* sono effettuate con un rapporto molare substrato/Palladio pari a 1000 e alla temperatura di 50°C.

La prova (**1**) è effettuata utilizzando una pressione di H₂ di 5 atm e per un tempo di 5 ore; si ottiene una conversione totale con una marcata selettività verso il 3-fenilpropanale rispetto al 3-fenilpropanolo e una piccola percentuale di emiacetale. Nelle prove di riciclo (**1***, **1^{2*}**, **1^{3*}**, **1^{4*}**, **1^{5*}**) si può affermare che il catalizzatore continua ad essere molto attivo in quanto le conversioni sono totali e tutte portano preferenzialmente ad una percentuale di 3-fenilpropanale (**VI**) pari circa all'80%. È interessante notare che il catalizzatore, analizzato mediante XPS prima dell'utilizzo e dopo il quinto riciclo, mostra un contenuto di Pd (0) molto diverso, passando da 74,8% a 32,6%, rispettivamente (*Figura 3.19*, *Figura 3.20*). Dato che l'attività della specie catalitica si mantiene praticamente inalterata anche dopo 5 prove di riciclo, possiamo ipotizzare che, in condizioni di reazione, il palladio venga riattivato dall'idrogeno e che pertanto la specie cataliticamente attiva sia sempre la stessa.

Nella prova (**2**) si diminuisce la pressione di H₂ ad 1 atm e si nota che la conversione è ancora totale e il prodotto principale è sempre il 3-fenilpropanale (**VI**). È interessante notare che il catalizzatore, analizzato mediante XPS dopo la prova (**2**), mostra un contenuto di Pd (0) uguale a quello del catalizzatore prima dell'utilizzo (74,8%). (*Figura 3.21*). Anche nel primo riciclo (**2***) la conversione è totale e la selettività aumenta ma nel secondo riciclo (**2^{2*}**) la conversione diminuisce, pur rimanendo comunque alta (81%) mentre nel terzo riciclo (**2^{3*}**) il catalizzatore si disattiva, portando ad una drastica diminuzione della conversione (48%). In questo caso però la selettività è totale verso l'aldeide satura (**VI**).

Si effettua infine la prova (**3**) diminuendo il tempo di reazione a 3 ore. In queste condizioni il catalizzatore mostra una bassa attività dando una conversione è bassa ma nel primo e secondo riciclo (**3***, **3^{2*}**) la conversione diventa totale con una buona selettività verso il 3-fenilpropanale (**VI**). Dal terzo al quinto riciclo (**3^{3*}**, **3^{4*}**, **3^{5*}**) la conversione diminuisce man mano anche se la selettività è buona per il 3-fenilpropanale (**VI**).

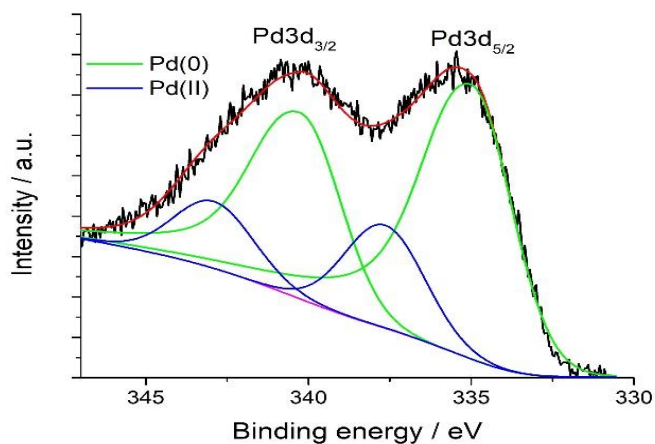


Figura 3.19

Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) ad alta risoluzione della regione Pd3d del nanomateriale **HNTs@PDA/Pd**.

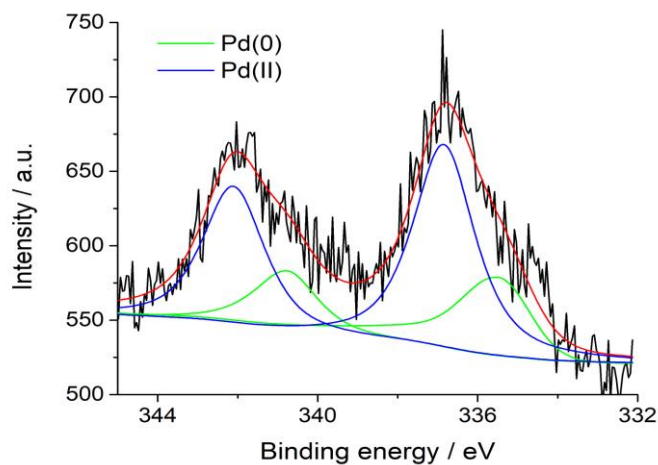


Figura 3.20

Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) ad alta risoluzione del nanomateriale **HNTs@PDA/Pd** dopo la prova 1^{5*} (riciclato 5 volte, 50 °C, 5 atm, 5 h) Pd (0) = 32.6%

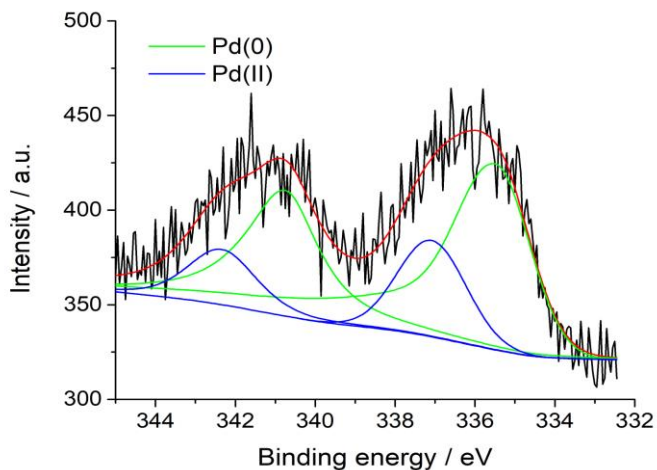


Figura 3.21

Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) ad alta risoluzione del nanomateriale **HNTs@PDA/Pd** dopo la prova 2 (50 °C, 5 atm, 5 h) Pd (0) = 74.8%

3.3.2.3 Idrogenazioni catalizzate da Pd/ γ -Al₂O₃ (Pd allo 0,3% in peso) e Rh/ γ -Al₂O₃ (Rh allo 0,18% in peso)

Negli ultimi anni il gruppo di ricerca presso il quale è stato sviluppato questo lavoro di tesi ha sviluppato dei nuovi catalizzatori eterogenei a basso contenuto di metallo supportato su allumina quali Pd/ γ -Al₂O₃ (Pd allo 0,3% in peso), Rh/ γ -Al₂O₃ (Rh allo 0,18% in peso), Cu/ γ -Al₂O₃ (Cu all'1% in peso) e catalizzatori bimetallici Pd-Cu/ γ -Al₂O₃ (0.18% Pd, 0.43% Cu) e Rh-Cu/ γ -Al₂O₃ (0.19% Rh, 0.8% Cu). Queste specie catalitiche sono state impiegate con successo in reazioni di idrogenazione^{38,41}, di carbonilazione⁴² e di idroformilazione³⁶.

Proseguendo pertanto la nostra ricerca, abbiamo voluto studiare il comportamento di questi catalizzatori nell'idrogenazione dell'(E)-cinnamaldeide. In particolare, le specie catalitiche impiegate sono state Pd/ γ -Al₂O₃ (Pd allo 0,3% in peso) e Rh/ γ -Al₂O₃ (Rh allo 0,18% in peso).

Tabella 6. Idrogenazione della (E)-cinnamaldeide (**V**) catalizzata da Pd/ γ -Al₂O₃ (Pd allo 0,3% in peso)

Prova	S/Pd	Conversione (%)	VI (%)	VII (%)	VIII (%)	IX (%)
1	1000	>99	85	9	/	4
2	2000	95	81	12	/	2
2*	“	94	82	8	/	4
2^{2*}	“	>99	100	/	/	/
2^{3*}	“	92	88	8	/	4
2^{4*}	“	48	52	/	/	/
3	4000	80	60	13	/	7
3*	“	>99	85	11	/	3
3^{2*}	“	>99	91	6	/	3
3^{3*}	“	83	69	10	/	4

Risultati determinati per via gascromatografica (area %). Substrato (S): 3 mL di cinnamaldeide (1,9 mmoli) in 12 mL isopropanolo; T = 40°C, P(H₂) = 2 atm, t = 1 h.

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

Le prove di idrogenazione della (E)-cinnamaldeide catalizzata da Pd/ γ -Al₂O₃ (Pd allo 0,3% in peso), sono raccolte nella *Tabella 6*. Le reazioni sono tutte effettuate in condizioni relativamente blande ad una temperatura di 40°C, una pressione di H₂ pari a 2 atm per un tempo di 1 ora.

Il catalizzatore si è dimostrato altamente attivo. La prima prova (**1**) è effettuata utilizzando un rapporto molare substrato/Palladio pari a 1000: la reazione va a completezza e la selettività è buona, si forma prevalentemente il 3-fenilpropanale (**VI**). Nella prova (**2**) si diminuisce la quantità di catalizzatore utilizzato portando il rapporto molare substrato/Palladio a 2000 e lasciando inalterate le condizioni di reazione: la conversione è alta e la selettività è buona e si nota lo stesso andamento anche nel primo riciclo (**2***). Nel secondo riciclo (**2^{2*}**) la conversione è totale e si ottiene come unico prodotto il 3-fenilpropanale (**VI**) risultando così non solo più attivo ma anche più selettivo rispetto alle prove precedenti. Nel terzo riciclo (**2^{3*}**) la conversione è sempre alta anche se leggermente inferiore (92%) ma nel quarto riciclo (**2^{4*}**) il catalizzatore si disattiva portando ad una drastica diminuzione di conversione (48%). Questa perdita di attività comporta però un aumento di selettività che è totale per l'aldeide satura (**VI**). Si vuole valutare l'ulteriore diminuzione della quantità di catalizzatore utilizzando un rapporto molare substrato/Palladio pari a 4000: nella prima prova (**3**) la reazione ha una buona conversione ma solo nella prima prova di riciclo (**3***) il catalizzatore si attiva, ottenendo in questo modo una conversione totale e una buona selettività che migliorano ulteriormente nella seconda prova di riciclo (**3^{2*}**). Nel terzo riciclo (**3^{3*}**) il catalizzatore inizia a disattivarsi portando ad una diminuzione di conversione (83%).

Tabella 7. Idrogenazione della (E)-cinnamaldehyde (V) catalizzata da Rh/ γ -Al₂O₃ (Rh allo 0,18% in peso)

Prova	S/Rh	T(°C)	P(H ₂)	t(h)	Conversione (%)	VI (%)	VII (%)	VIII (%)	IX (%)
1	1500	40	2	3	31	31	/	/	/
2	1000	40	2	5	51	51	/	/	/
3	1000	40	2	18	56	49	3	/	4
4	1000	40	5	5	51	44	3	/	4
5	1000	60	5	5	59	49	3	/	5
6	1000	60	10	5	64	53	4	/	7
7	1000	60	10	18	>99	54	14	/	31
7*	“	“	“	“	53	29	3	/	21

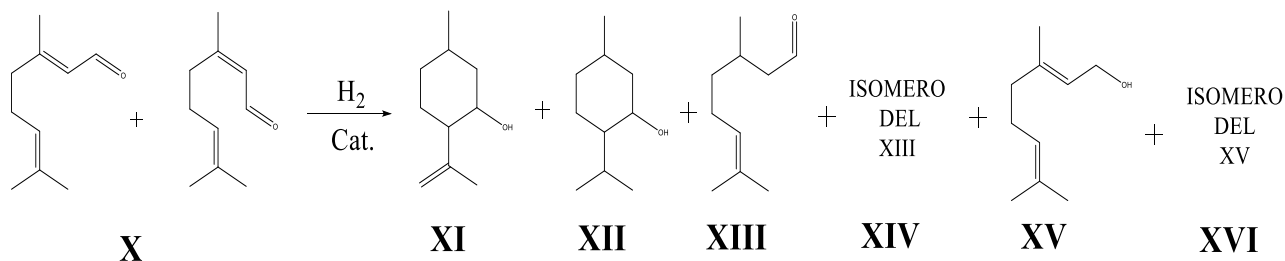
Risultati determinati per via gascromatografica (area %). Substrato (S): 3 mL di cinnamaldehyde (1,9 mmoli) in 12 mL di isopropanolo.

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

L'idrogenazione della (E)-cinnamaldehyde è stata effettuata anche utilizzando come sistema catalitico Rodio/ γ -Al₂O₃. Come si evince dalla *Tabella 7*, le prime prove sono state effettuate utilizzando condizioni di reazioni abbastanza blande per poi passare a reazioni in cui si aumenta la temperatura, la pressione di H₂ e il tempo in quanto le conversioni risultano piuttosto basse. Nella prova (1) la conversione risulta bassa (31%) con una selettività solo verso il 3-fenilpropanale; per questo motivo nella prova (2) si è aumentata la quantità di catalizzatore portando il rapporto substrato/Rodio a 1000 che verrà lasciato uguale anche per le altre prove. La temperatura e la pressione di H₂ restano uguale a 40°C e 2 atm ma si fa andare la reazione per un tempo più lungo, cioè 3 ore: in queste condizioni la conversione aumenta anche se resta comunque bassa. Nella prova (3) si aumenta ulteriormente il tempo a 18 ore ma, nonostante ciò, la conversione non aumenta di molto e la selettività diminuisce. Nella prova (4) si aumenta la pressione di H₂ a 5 atm e si fa andare la reazione per 5 ore ma non si nota miglioramento nella conversione. Si valuta nella prova (5) l'aumento della temperatura a 60°C che porta ad un leggero aumento della conversione ma che risulta ancora bassa, per questo motivo nella prova (6) si

aumenta ulteriormente la pressione di H₂ a 10 atm e si nota un leggero aumento della conversione. Si valuta nella prova (7) l'aumento del tempo a 18 ore utilizzando sempre la pressione di H₂ a 10 atm: la conversione risulta totale ma la percentuale di 3-fenilpropanale resta simile (54%) a quella delle prove precedenti e aumenta la quantità del prodotto (IX). Nella prova di riciclo (7*) il catalizzatore si disattiva portando ad una drastica diminuzione della conversione (53%).

3.3.3 Idrogenazione del citrale (X)



Il citrale (3,7-dimetil-2,6-ottadienale) è una miscela di due isomeri del 3,7-dimetil-2,6-ottadienale, il geraniale (isomero **E**) e il nerale (isomero **Z**) del 3,7-dimetil-2,6-ottadienale, entrambi caratterizzati da un intenso aroma di limone. Questa molecola ha un'importanza industriale rilevante, trovando ampio utilizzo nei settori alimentare, delle bevande, della profumeria e della scienza delle formulazioni, grazie al suo profumo agrumato. Il citrale è presente nell'olio essenziale di limone e in altri sapori di agrumi.⁴³

La reazione di idrogenazione del citrale (X) catalizzata da diversi sistemi catalitici^{44, 45, 46, 47, 48}, porta alla formazione di alcuni prodotti principali quali l'isopulegolo (XI), il mentolo (XII), il citronellale (XIII) e il 3,7-dimetil-2,6-ottadien-1-olo (XV) e anche di alcuni loro isomeri essendo composti che presentano doppi legami.

3.3.3.1 Idrogenazioni in ambiente bifasico acquoso catalizzate da Pd/k-carragenina e Rh/k-carragenina

Tabella 8. Idrogenazione del citrale (**X**) catalizzata da Pd/k-carragenina ridotto con NaBH₄.

<i>Prova</i>	<i>P(H₂) atm</i>	<i>t(h)</i>	<i>Conversione (%)</i>	<i>XI</i>	<i>XII</i>	<i>XIII</i>	<i>XIV</i>
1	10	3	>99	1	4	89	6
2	2	1	>99	1	3	92	4
2*	“	“	>99	1	5	88	6
2^{2*}	“	“	95	1	3	86	5
2^{3*}	“	“	57	1	3	49	4
3	1	2	97	2	6	82	7
3*	“	“	72	1	5	60	6
4	1	1	59	/	1	56	2

Risultati determinati per via gascromatografica (area %). Substrato (S): 0,2 mL di Citrale (1,2 mmoli); S/Pd (rapporto molare) = 1000; THF = 1 mL, H₂O = 0,8 ML; T = 40°C;

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

Il primo catalizzatore testato nella reazione di idrogenazione del citrale è il sistema Pd/k-carragenina preridotto con NaBH₄ e i risultati sono riportati nella *Tabella 8*. Tutte le prove sono effettuate ad una temperatura di 40°C con un rapporto molare substrato/Palladio pari a 1000. Si inizia utilizzando 10 atm di H₂ per un tempo di reazione di 3 ore nella prova (**1**) e si ottiene una conversione totale con una selettività alta per il citronellale (**XIII**) (89%). Data l'alta attività del catalizzatore, si effettua la prova (**2**) alla pressione di H₂ a 2 atm diminuendo ancora il tempo di reazione ad 1 ora: si ottiene sempre una conversione totale che resta inalterata anche nella prima prova di riciclo (**2***) ed anche la selettività è ottima. Nel secondo riciclo (**2^{2*}**) la conversione diminuisce leggermente fino a diventare bassa nella terza prova di riciclo (**2^{3*}**). Si valuta nella prova (**3**) l'effetto della diminuzione della pressione di H₂ a 1 atm aumentando però il tempo di reazione a 2 ore e si ottiene una buona conversione e selettività ma nella prova di

riciclo (**3***) entrambe diminuiscono. Per cercare di aumentare la selettività verso il citronellale (**XIII**) si effettua la reazione in condizioni molto blande, 1atm di H₂ ed 1 ora come tempo di reazione (prova (**4**)): in termini di conversione non si ottengono risultati soddisfacenti (59%) ma la selettività è molto elevata, del 95% circa.

Tabella 9. Idrogenazione del citrale (**X**) catalizzata da Rh/k-carragenina ridotto con NaBH₄.

Prova	S/Rh	T (°C)	P(H ₂) atm	t (h)	Conversione (%)	XI (%)	XII (%)	XIII (%)	XIV (%)	XV (%)	XVI (%)
1	100	60	10	18	96	/	4	78	3	5	6
1*	“	“	“	“	94	/	4	76	3	6	5
2	100	60	10	4	63	/	2	58	3	/	/
2*	“	“	“	“	69	/	4	54	4	3	4
2^{2*}	“	“	“	“	65	/	2	56	2	2	3
3	200	60	10	18	95	/	3	84	4	4	/
3*	“	“	“	“	65	/	2	58	2	3	/
4	100 0	40	10	3	24	/	/	24	/	/	/

Risultati determinati per via gascromatografica (area %). Substrato (S)= 0,2 mL di Citrale (1,2 mmoli); THF=1 mL, H₂O=0,8 mL.

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

Ulteriori prove di idrogenazione sono state effettuate utilizzando il sistema catalitico Rh/k-carragenina ed i risultati sono riportati nella *Tabella 9*.

Nelle prove (**1**) e (**2**) si effettua la reazione con un rapporto molare substrato/Rodio pari a 100, una temperatura di 60°C e 10 atm di H₂ variando però il tempo di reazione. Una prima prova (**1**), effettuata ad un tempo abbastanza lungo di 18 ore porta a una conversione alta ma non totale (96%) e la selettività, anche se non elevata, data la formazione di vari prodotti di reazione, è abbastanza buona e il prodotto principale è il citronellale (**XIII**), ottenuto con una selettività dell'81% circa. Dal riciclo del catalizzatore (**1***) si ottiene una conversione leggermente maggiore ma la selettività praticamente non cambia. Al fine di aumentare la selettività, nella

prova (2) si diminuisce il tempo di reazione a 4 ore e ciò che si evince è che in questo tempo il catalizzatore non è in grado di portare ad una conversione alta (63%). Il prodotto principale è sempre il citronellale (**XIII**) e si può affermare che la formazione dell'isopulegolo (**X**), del dimetilottadienolo (**XIV**) e del suo isomero (**XV**) sono successive. È interessante notare però che se anche la conversione è ancora insoddisfacente, la selettività risulta aumentata in quanto il citronellale (**XIII**) è stato ottenuto con una selettività del 92%. Nel primo riciclo (2*) la conversione aumenta leggermente ma resta comunque bassa e si formano anche piccole percentuali di prodotti che nella prova (2) non si sono ottenuti. Nella seconda prova di riciclo (2^{2*}) la conversione diminuisce anche se di poco e le percentuali dei vari prodotti restano quasi simili. Nella prova (3) si adottano le stesse condizioni di reazione della prova (1) ma diminuendo la quantità di catalizzatore; infatti, si utilizza un rapporto molare substrato/Rodio pari a 200. Nonostante la minore quantità di catalizzatore impiegata, si ottiene una conversione del tutto analoga a quella della prova (1), con una percentuale alta di citronellale (**XIII**), formatosi con una selettività maggiore dell'88%. Nella prova di riciclo (3*) però il catalizzatore si disattiva in quanto la conversione diminuisce abbastanza. Infine, è stata effettuata una prova in condizioni di reazione blande, impiegando un rapporto molare substrato/Rodio pari a 1000, una temperatura di 40°C e un tempo di reazione di 3 ore: anche se la pressione di H₂ utilizzata è di 10 atm si ottiene una conversione molto bassa (24%), con formazione esclusiva però del citronellale (**XIII**).

3.3.3.2 Idrogenazioni catalizzate da Pd/alloisite (Pd allo 0,8% in peso)

Tabella 10. Idrogenazione del citrale (**X**) catalizzata da Pd/alloisite (Pd allo 0,8% in peso).

Prova	S/Pd	P(H₂) atm	t(h)	Conversione (%)	XI (%)	XII (%)	XIII (%)	XIV (%)	XV (%)	XVI (%)
1	1000	2	3	99	/	99	/	/	/	/
1*	“	“	“	>99	2	96	/	1	/	1
1^{2*}	“	“	“	>99	1	88	11	/	/	/
1^{3*}	“	“	“	>99	2	79	17	2	/	/
2	1000	2	1	99	2	75	20	2	/	/
2*	“	“	“	99	3	45	47	4	/	/
2^{2*}	“	“	“	86	2	20	52	4	6	2
2^{3*}	“	“	“	59	1	7	30	3	16	2
3	1000	1	1	>99	1	93	5	/	/	1
3*	“	“	“	89	4	26	49	4	4	2
3^{2*}	“	“	“	88	3	24	52	4	3	2
4	2000	2	3	>99	/	98	/	/	2	/
4*	“	“	“	>99	/	98	/	/	2	/
4^{2*}	“	“	“	88	3	46	31	3	3	2
5	5000	2	3	55	2	9	23	2	7	12
6	5000	2	16	58	2	11	20	2	9	14

Risultati determinati per via gascromatografica (area %). Substrato (S)= 2,2 mL di Citrale (1,2 mmoli) in 12 mL di isopropanolo; T=40°C.

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

Il sistema catalitico Pd/alloisite è testato nell'idrogenazione del citrale (**X**) e le prove effettuate sono raccolte nella *Tabella 10*. Tutti gli esperimenti sono condotti ad una temperatura di 40°C. Si parte con il testare condizioni di reazione abbastanza blande, infatti, la prova (**1**) è condotta con un rapporto substrato/Palladio pari a 1000, una pressione di 2 atm per un tempo di 3 ore e si ottiene una conversione totale. È interessante notare che la selettività cambia rispetto a quella ottenuta con il sistema catalitico Rh/k-carragenina descritto precedentemente e infatti si ottiene come prodotto principale il mentolo (**XII**). Si eseguono tre prove di riciclo (**1*** **1^{2*}** **1^{3*}**) e tutte presentano una conversione totale ma la selettività diminuisce progressivamente, portando anche alla formazione di una percentuale non trascurabile di citronellale (**XIII**) e una piccola percentuale di isopulegolo (**XI**). Anche diminuendo il tempo di reazione a 1 ora prova (**2**) si osserva che la conversione è sempre totale ma la selettività diminuisce; si ottiene come prodotto principale sempre il mentolo (**XII**) ma si forma anche il 20% di citronellale (**XIII**) e una piccola percentuale di isopulegolo (**XI**). È interessante notare che il catalizzatore, analizzato mediante XPS prima dell'utilizzo (*Figure 3.22*) e dopo la prova (**2**) (*Figura 3.23*), mostra un contenuto di Pd (0) molto diverso, passando da 74,8% a 17,5%, rispettivamente. Dato che l'attività della specie catalitica si mantiene praticamente inalterata anche dopo la reazione di idrogenazione, possiamo ipotizzare che, in condizioni di reazione, il palladio venga riattivato dall'idrogeno presente in ambiente di reazione.

Nelle tre prove di riciclo (**2*** **2^{2*}** **2^{3*}**) è interessante notare che la conversione diminuisce e c'è un cambio di selettività in quanto il prodotto con percentuale maggiore che si ottiene è il citronellale (**XIII**) e non più il mentolo (**XII**). Nella prova (**3**) si diminuisce ulteriormente la pressione di H₂ a 1 atm e la conversione risulta sempre totale con una buona selettività verso il mentolo (**XII**). È interessante notare che nelle prove di riciclo (**3*** **3^{2*}**) la conversione diminuisce ma si ottiene in percentuale maggiore il citronellale (**XIII**) piuttosto che il mentolo (**XII**), mostrando quindi un cambio di selettività. L'analisi XPS del catalizzatore della prima prova di riciclo (**3***) mostra un contenuto di Pd (0) pari a zero (*Figura 3.24*). Nonostante ciò, l'attività della specie catalitica si mantiene praticamente inalterata e possiamo ipotizzare che, in condizioni di reazione, il palladio venga riattivato dall'idrogeno.

Nella prova (**4**) si torna alle condizioni di reazione della prova (**1**) ma diminuendo la quantità di catalizzatore, utilizzando un rapporto molare substrato/Palladio pari a 2000. Nella prova (**4**) e nel primo riciclo (**4***) si ottiene una conversione totale e una selettività alta verso il mentolo (**XII**). Nella seconda prova di riciclo (**4^{2*}**) sia la conversione che la selettività diminuiscono. Nella prova (**5**) si diminuisce ancora di più la quantità di catalizzatore utilizzata, portando il rapporto substrato/palladio a 5000 ma ciò che si ottiene è una bassa conversione (55%). Anche aumentando

il tempo di reazione a 16 ore (prova (6) non si ottiene nessun miglioramento in quanto sia la conversione che la selettività rimangono praticamente invariate.

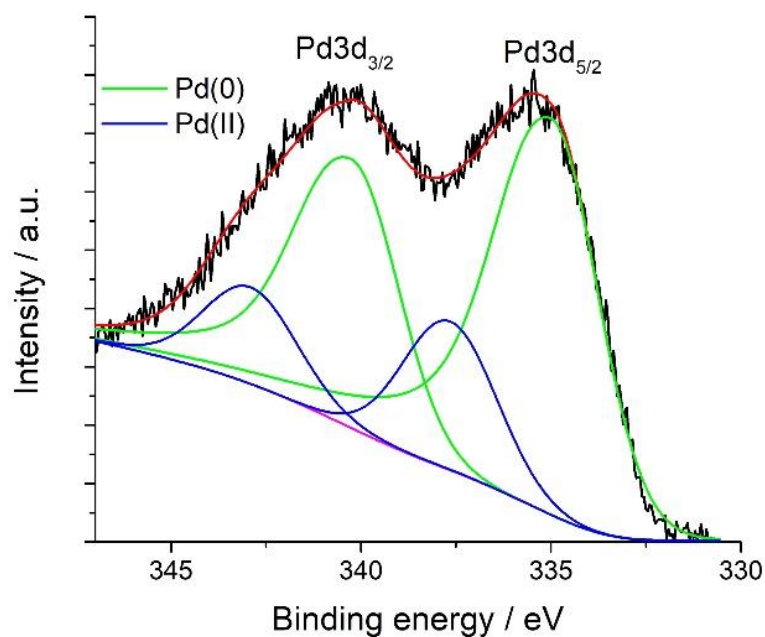


Figura 3.22

Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) ad alta risoluzione della regione Pd3d del nanomateriale **HNTs@PDA/Pd**.

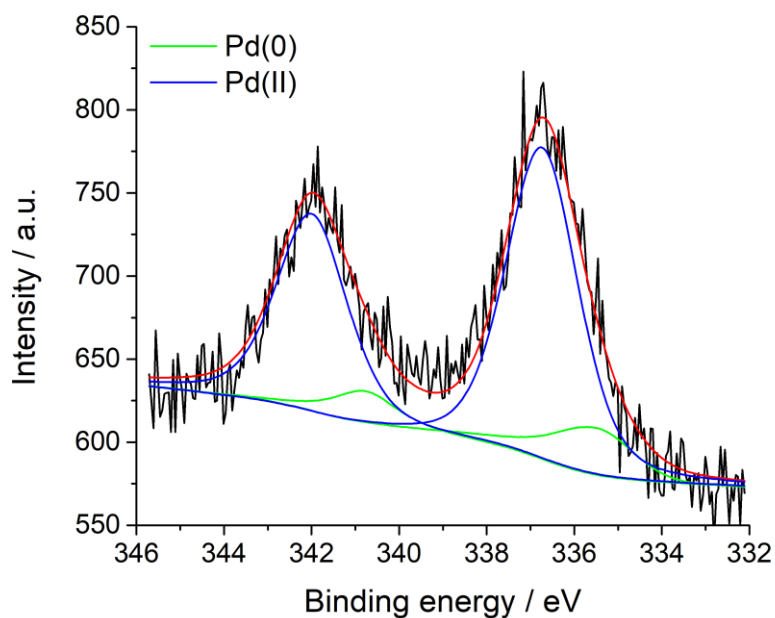


Figura 3.23

Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) ad alta risoluzione del nanomateriale **HNTs@PDA/Pd** dopo la prova 2.

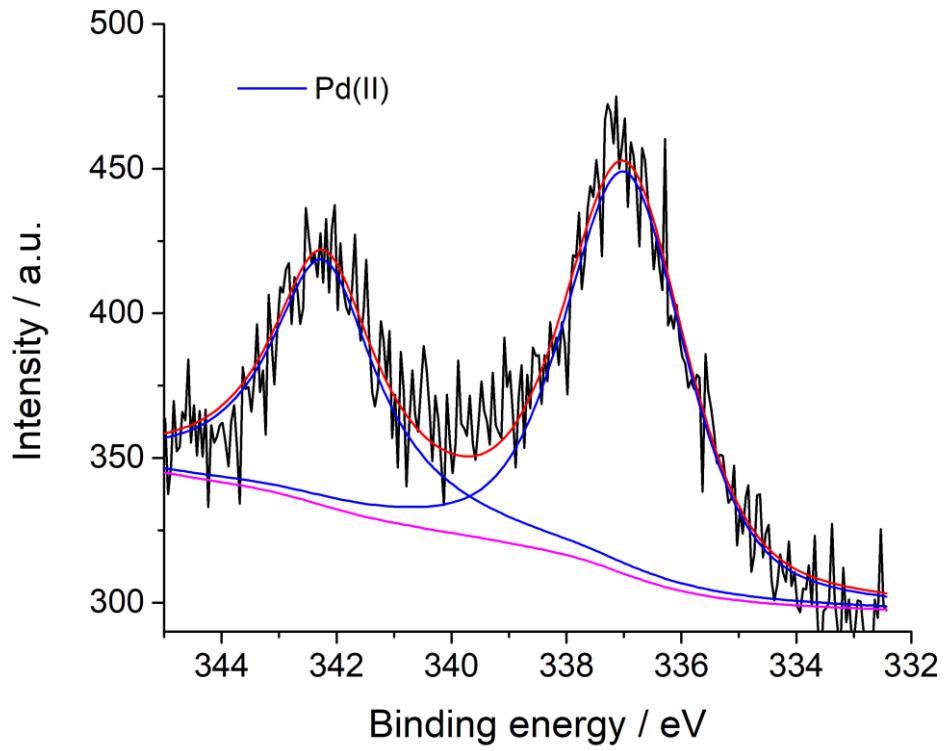


Figura 3.24

Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS) ad alta risoluzione del nanomateriale **HNTs@PDA/Pd** dopo la prova 3*:
(40 °C, 1 atm, 1 h) Pd (0) = 0 %.

3.3.3.3 Idrogenazioni catalizzate da Pd/ γ -Al₂O₃ (Pd allo 0,3% in peso) e Rh/ γ -Al₂O₃ (Rh allo 0,18% in peso)

Tabella 11. Idrogenazione del citrale (**X**) catalizzata da Pd/ γ -Al₂O₃ (Pd allo 0,3% in peso).

Prova	S/Pd	P(H₂) atm	t(h)	Conversione (%)	XI (%)	XII (%)	XIII (%)	XIV (%)	XV (%)	XVI (%)
1	1000	2	1	>99	/	99	/	/	/	1
1*	“	“	“	>99	1	86	11	1	/	1
1^{2*}	“	“	“	92	3	49	29	2	5	4
2	2000	2	6	>99	/	98	/	/	/	2
2*	“	“	“	>99	/	98	/	/	/	2
2^{2*}	“	“	“	>99	/	98	/	/	/	2
2^{3*}	“	“	“	>99	/	97	/	/	/	3
2^{4*}	“	“	“	>99	/	94	3	/	/	3
2^{5*}	“	“	“	>99	/	77	21	/	/	2
3	2000	2	3	>99	/	98	/	/	2	/
3*	“	“	“	98	2	73	17	2	2	2
4	2000	2	1	91	4	43	36	3	3	2
4*	“	“	“	>99	2	83	13	1	/	1
4^{2*}	“	“	“	>99	1	87	10	/	/	2
4^{3*}	“	“	“	89	1	70	13	1	3	2
5	5000	2	16	97	2	41	17	2	23	/

Risultati determinati per via gascromatografica (area %). Substrato (S)= 2,2 mL di Citrale (1,2 mmoli) in 12 mL di isopropanolo; T=40°C.

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

Nella *Tabella 11* sono riportate le prove di idrogenazione del citrale (**X**) utilizzando il catalizzatore Pd/ γ -Al₂O₃ (Pd allo 0,3% in peso), tutte effettuate ad una temperatura di 40°C.

Si inizia con un rapporto molare substrato/Palladio pari a 1000, una pressione di H₂ di 2 atm per un tempo di 1 ora, ottenendo una conversione totale e una selettività quasi completa per il mentolo (**XII**) (prova (1)). Nella prima prova di riciclo (**1***) la conversione è sempre totale ma la selettività diminuisce, ottenendo anche una percentuale superiore al 10% di citronellale (**XIII**). Nella seconda prova di riciclo (**1^{2*}**) la conversione e la selettività diminuiscono ulteriormente. Data l'elevata attività del catalizzatore, nella prova (2) si utilizza un rapporto molare substrato/Palladio di 2000 e una pressione di H₂ di 2 atm. Data la piccola quantità di catalizzatore si decide però di adottare un tempo di reazione maggiore, pari a 6 ore. In queste condizioni di reazione si ottiene una conversione totale con una selettività alta (98%) verso il mentolo (**XII**). Si eseguono cinque prove di riciclo (**2* 2^{2*} 2^{3*} 2^{4*} 2^{5*}**) che portano tutte ad una conversione totale. È interessante notare che nei primi tre ricicli viene mantenuta la stessa alta selettività verso il mentolo (**XII**); nel quarto riciclo la selettività diminuisce leggermente anche se risulta sempre alta (94%) ma nel quinto riciclo la selettività diminuisce sensibilmente (77%) e si forma anche il 20% circa di citronellale (**XIII**).

Si decide allora di diminuire il tempo di reazione a 3 ore (prova (3)): e si ottiene sempre una conversione totale e un'alta selettività (98%) verso il mentolo (**XII**) ma già nella prima prova di riciclo (**3***) la selettività diminuisce portando alla formazione di una percentuale non trascurabile (17%) di citronellale (**XIII**). Si può notare però che la conversione, anche se non totale, è comunque alta (98%).

Nella prova (4) si diminuisce ulteriormente il tempo di reazione ad 1 ora e si nota che la conversione non è totale e il catalizzatore non risulta selettivo. Si effettua la reazione di riciclo (**4***) e si può affermare che il catalizzatore si è attivato in quanto la conversione risulta totale e la selettività è migliorata. Conversione e selettività migliorano ulteriormente nella seconda prova di riciclo (**4^{2*}**) per cui si può affermare che il catalizzatore nel tempo di 1 ora non riesce ad attivarsi ma ha bisogno di un tempo maggiore. Purtroppo, nel terzo riciclo (**4^{3*}**) la conversione e la selettività diminuiscono.

Nella prova (5) si effettua la reazione utilizzando un rapporto substrato/Palladio pari a 5000 e visto che si diminuisce fortemente la quantità di catalizzatore si decide di prolungare il tempo di reazione a 16 ore. In queste condizioni si ottiene una conversione molto alta, anche se non totale (97%) ma la selettività è decisamente scarsa.

Tabella 12. Idrogenazione del citrale (**X**) catalizzata da Rh/ γ -Al₂O₃ (Rh allo 0,18% in peso).

Prova	t(h)	Conversione (%)	XI (%)	XII (%)	XIII (%)	XIV (%)	XV (%)	XVI (%)
1	1	41	/	2	36	/	3	/
1*	“	41	/	2	35	1	3	/
2	3	62	/	4	53	1	4	/
2*	“	72	/	/	68	/	4	/
2^{2*}	“	85	/	13	70	2	/	/
2^{3*}	“	49	/	3	37	/	8	/
3	5	90	/	10	72	2	4	/
3*	“	90	/	7	68	2	4	7
3^{2*}	“	69	/	4	58	2	4	/

Risultati determinati per via gascromatografica (area %). Substrato (S)= 2,2 mL di Citrale (1,2 mmoli) in 12 mL di isopropanolo. S/Rh=1000, T=40°C, P(H₂) = 2 atm.

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

Infine, l'idrogenazione del citrale è effettuata utilizzando il catalizzatore Rh/ γ -Al₂O₃ (Rh allo 0,18% in peso) con un rapporto molare substrato/Rodio pari a 1000 ad una temperatura di 40°C e una pressione di 2 atm. Tutte le prove sono elencate nella *Tabella 12*. Quello che si valuta in queste prove è il parametro tempo. Si parte con un tempo di reazione di 1 ora nella prova (**1**) ottenendo però una conversione bassa (41%) ed una selettività di circa il 90% verso il citronellale (**XIII**). Si effettua allora una prova di riciclo (**1***) sperando nell'eventuale attivazione del catalizzatore ma ciò non si verifica e sia la conversione che la selettività rimangono praticamente invariate. Anche un aumento del tempo di reazione a tre ore non porta a grossi miglioramenti (prova (**3**)) e si nota una forte perdita di attività già a partire dal terzo riciclo ((prova (**3^{3*}**)). Nell'ultima prova (**4**) il tempo di reazione è di 5 ore e si può notare che la conversione, anche se non totale, è alta (90%) e ciò indica che nel tempo di 5 ore il catalizzatore riesce ad attivarsi. Nella prima prova di riciclo (**4***) la conversione resta uguale ma nel secondo riciclo (**4^{2*}**) la conversione diminuisce. Si osserva inoltre che, in queste condizioni di reazione, la selettività, anche se sempre a favore del citronellale (**XIII**), non è molto elevata, raggiungendo al massimo l'80% circa.

4. CONCLUSIONI

Sono stati preparati nuovi catalizzatori a base di Pd e di Rh solubili in acqua con legando k-carragenina e nuovi catalizzatori eterogenei, sempre a base di Pd e di Rh, supportati su alloisite modificata. Per confronto sono stati preparati catalizzatori su allumina a basso contenuto di metallo secondo una procedura già sviluppata nei laboratori in cui è stato svolto il presente lavoro di tesi

I catalizzatori supportati su alloisite sono stati caratterizzati con varie tecniche quali Spettroscopia fotoelettronica a raggi X (XPS), EDX e HR-TEM prima e dopo l'impiego e confrontati con i dati ottenuti con i catalizzatori su allumina.

I diversi catalizzatori preparati in questo lavoro di tesi sono stati impiegati su substrati modello o di interesse industriale e hanno mostrato proprietà differenti quale la selettività e la capacità di riciclo aprendo lo spazio ad ulteriori sviluppi.

L'idrogenazione della (E)-cinnamaldeide è stata studiata con diversi sistemi catalitici, ottenendo risultati variabili in termini di attività, selettività e capacità di riciclo.

Il catalizzatore **Pd/k-carragenina** è stato utilizzato sia tal quale senza una preventiva riduzione che ridotto con NaBH₄. Confrontando i due sistemi catalitici alle stesse condizioni di reazione si è notato che quello ridotto con NaBH₄ risulta essere più attivo soprattutto nelle prove di riciclo. Utilizzando diverse condizioni di reazione entrambi i sistemi catalitici hanno mostrato un'alta attività (conversione >99%) e il prodotto che si forma preferenzialmente è il 3-fenilpropanale (**VI**) ma aumentando i tempi di reazione o operando in condizioni più drastiche si tende a favorire la completa idrogenazione, formando principalmente 3-fenilpropanolo (**VII**). Quest'ultimo si ottiene preferenzialmente nelle prove di riciclo in cui è utilizzato il catalizzatore Pd/k-carragenina ridotto.

Il catalizzatore **Rh/k-carragenina** è anch'esso molto attivo ma utilizzando un rapporto substrato/Rh pari a 100 e risulta ancora più selettivo per la riduzione del solo doppio legame C=C, producendo principalmente 3-fenilpropanale (**VI**) (fino al 99%). Il catalizzatore ha mantenuto una buona attività e selettività anche in prove di riciclo.

Il catalizzatore **Pd/alloisite** mostra elevata attività (conversione fino al 99%) anche a basse pressioni di H₂ e buona selettività verso il 3-fenilpropanale (fino al 96%) ed ha mantenuto la sua attività praticamente inalterata per diverse prove di riciclo.

Il catalizzatore **Pd/γ-Al₂O₃** mostra una buona attività ed è stato possibile lavorare anche con rapporti molari substrato/Pd = 4000/1. Selettivo per il 3-fenilpropanale ed ha mantenuto la sua attività e selettività anche in tutte le prove di riciclo.

Il catalizzatore **Rh/γ-Al₂O₃** mostra una bassa attività in condizioni di reazioni blande, producendo principalmente 3-fenilpropanale (**VI**). Solo in condizioni di reazione più drastiche, aumentando

tempo, temperatura di reazione e pressione di H₂, si ottiene una conversione totale che però nella prima prova di riciclo diminuisce.

In conclusione, il catalizzatore **Pd/γ-Al₂O₃** risulta essere il più attivo anche in condizioni di reazioni blande e rapporti molari substrato/metallo elevati ed inoltre è selettivo verso il prodotto di idrogenazione parziale, il 3-fenilpropanale (**VI**). Il catalizzatore che ha funzionato peggio è invece il sistema **Rh/γ-Al₂O₃**. I catalizzatori **Pd/k-carragenina**, **Rh/k-carragenina**, **Pd/alloisite** sono abbastanza attivi in diverse condizioni di reazione.

I diversi catalizzatori testati per l'idrogenazione del citrale hanno mostrato risultati variabili in termini di attività, selettività e stabilità al riciclo.

Il catalizzatore **Pd/k-carragenina** ha mostrato un'alta attività con conversione totale (>99%) in diverse condizioni di reazione variando tempo e pressioni di H₂, evidenziando anche una buona selettività verso il citronellale (**XIII**). Le prove di riciclo hanno mostrato un calo di attività e selettività a partire dal secondo e terzo riciclo.

Il catalizzatore **Rh/k-carragenina** è stato testato utilizzando un rapporto molare substrato/metallo più basso rispetto al catalizzatore a base di palladio e condizioni di reazioni più drastiche. Si sono ottenute prove con una buona conversione ma con selettività più bassa rispetto al catalizzatore di palladio anche se il prodotto preferenziale è sempre il citronellale (**XIII**). Nelle prove di riciclo il catalizzatore ha mostrato una discreta attività.

Il catalizzatore **Pd/alloisite** ha raggiunto conversioni totali in condizioni di reazione blande e rapporti substrato/metallo elevate, con buone selettività verso il mentolo (**XII**) e una significativa stabilità nelle prime prove di riciclo.

Il catalizzatore **Pd/γ-Al₂O₃** in condizioni di reazioni blande e rapporti substrato/metallo elevate, ha mostrato una conversione elevata con una buona selettività verso il mentolo (**XII**). La capacità di riciclo è ottima anche fino alla quinta prova.

Il catalizzatore **Rh/γ-Al₂O₃** mostra, in condizioni di reazione blande e tempi brevi, una bassa conversione che aumenta (conversione fino al 90%), aumentando il tempo di reazione (5 ore). In ogni caso il prodotto formato preferenzialmente è il citronellale (**XIII**). Le prime prove di riciclo portano ad un aumento della conversione per poi diminuire.

In conclusione, **Pd/alloisite** e **Pd/γ-Al₂O₃** si sono dimostrati i catalizzatori più attivi, stabili e selettivi mentre **Rh/γ-Al₂O₃** è il catalizzatore meno attivo.

È interessante notare che la selettività cambia fortemente in funzione della specie catalitica, potendo così ottenere selettivamente o il citronellale (**XIII**) oppure il mentolo (**XII**).

Il catalizzatore **Pd/k-carragenina** è abbastanza attivo in diverse condizioni di reazione mentre il catalizzatore **Rh/k-carragenina** risulta attivo ma in condizioni di reazione più drastiche.

5. PARTE SPERIMENTALE

5.1 Reagenti e solventi impiegati

- Tetraidrofurano (Sigma-Aldrich);
- Acqua distillata;
- Etere dietilico (Sigma-Aldrich);
- 2-Propanolo (Sigma-Aldrich);
- Toluene (Sigma-Aldrich);
- Nitrato di Palladio (II) idrato (Sigma-Aldrich);
- Tricloruro di Rodio (III) triidrato (Sigma-Aldrich);
- Sodio boroidruro (Sigma-Aldrich);
- Solfato di sodio (Sigma-Aldrich);
- κ -Carragenina (Cargill)
- 2-Cicloesen-1-one (Sigma-Aldrich);
- Cicloesanone (Sigma-Aldrich);
- Cicloesanolo (Sigma-Aldrich);
- (E)-Cinnamaldeide (Sigma-Aldrich);
- Alcol cinnamico (Sigma-Aldrich);
- 3-Fenilpropanale (Sigma-Aldrich);
- Citrale (Sigma-Aldrich);
- Citronellale (Sigma-Aldrich);
- Mentolo (Sigma-Aldrich);
- Citronellolo (Sigma-Aldrich);
- Cis-3,7-dimetil-2,6-ottadien-1-olo (Sigma-Aldrich);
- Azoto (SIAD);
- Idrogeno (SIAD);

5.2 Metodi analitici utilizzati

5.2.1 Analisi gascromatografiche

L'analisi qualitativa e quantitativa dei prodotti è stata effettuata tramite metodi gascromatografici. Si è utilizzato un gascromatografo Agilent 6850 con colonna HP-5, con rivelatore a ionizzazione di fiamma (FID). La programmata impiegata per i prodotti di idrogenazione di 2-clicloesen-1-one è riportata qui di seguito: inizialmente la temperatura è di 50°C e viene mantenuta per 5 minuti, successivamente si riscalda con una velocità di risalita di 10°C/minuto fino al raggiungimento dei 250°C. La programmata impiegata per i prodotti di idrogenazione di (E)-cinnamaldeide e citrale è riportata qui di seguito: inizialmente la temperatura è di 100°C e viene mantenuta per 5 minuti, successivamente si riscalda con una velocità di risalita di 10°C/minuto fino al raggiungimento dei 250°C. La pressione all'iniettore è di 0.689 bar, con un flusso di azoto (carrier) di 7.2 mL/minuto.

5.2.2 Analisi GC-MS

L'analisi qualitativa dei prodotti è stata effettuata mediante GC-MS. Si è utilizzato un gascromatografo Agilent Technologies 7820A GC System con colonna HP-5, accoppiato con uno spettrometro di massa a quadrupolo Agilent Technologies 5977B MSD. Si riporta qui di seguito la programmata adottata per le identificazioni: inizialmente la temperatura è di 100°C e viene mantenuta per 5 minuti, successivamente si riscalda con una velocità di risalita di 10°C/minuto fino al raggiungimento dei 250°C. Quest'ultima viene mantenuta per 10 minuti; Il delay è di 4 minuti, e la temperatura dell'iniettore è di 250°C. L'interfaccia e la sorgente entrambe lavorano a 300°C, con un flusso d'elio (carrier) di 1 mL/minuto. Lo strumento per l'identificazione dei prodotti iniettati lavora con un voltaggio del detector di 70 eV, ed il mass range si attesta in un intervallo compreso fra 50 a 500 u.m.a.

5.2.3 Analisi di spettroscopia FT-IR

Gli spettri FT-IR sono stati registrati su uno Spectrum One, Perkin Elmer precisely, nell'intervallo 500–4000 cm⁻¹. Il campione è stato preparato sotto forma di pastiglie con KBr.

5.2.4 Analisi SEM-EDX

La microscopia elettronica a scansione (SEM) è stata effettuata utilizzando un FE-SEM LEO 1525 91 ZEISS (Jena, DE). La tensione di accelerazione è stata mantenuta a 15 keV e le misurazioni sono state effettuate utilizzando un rivelatore In-lens. I campioni sono stati depositati su nastro

adesivo conduttivo di carbonio e metallizzati mediante sputtering con cromo (8 nm). La composizione elementare e la mappatura chimica sono state determinate utilizzando un Bruker Quantax EDX.

5.2.5 Analisi TEM

Le immagini TEM sono state ottenute utilizzando un microscopio elettronico a trasmissione Philips 208. I campioni sono stati preparati depositando una goccia della dispersione di catalizzatore su una griglia di rame pre-rivestita con un film di Formvar e asciugata all'aria.

5.2.6 Analisi XPS

I risultati XPS sono stati ottenuti su un apparato sperimentale in ultra alto vuoto (UHV) costituito da un sistema modificato Omicron NanoTechnology MXPS, con una camera XPS dotata di una sorgente anodica a raggi X doppia (Omicron DAR 400) e un analizzatore di energia Omicron EA-127, e un microscopio a forza atomica VT e a scansione a effetto tunnel collegato.

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

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

5.2.8 Analisi XRD

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

5.2.9 Autoclave

Le reazioni sono state condotte in autoclavi d'acciaio con capacità di 150 cm³. L'autoclave è provvista di una camicia esterna, che avvolge il corpo dell'autoclave, per la circolazione di un liquido riscaldante per il mantenimento della temperatura di reazione. La chiusura è a flangia e garantisce la tenuta grazie ad una guarnizione di Viton. Inoltre, sulla testa sono presenti due rubinetti che permettono di introdurre i gas, ed un manometro per misurare la pressione. All'interno dell'autoclave è stato introdotto un provettone in vetro munito di tappo forato con cono smeriglio. L'agitazione è magnetica, ed è garantita da piastre di agitazione. La temperatura di reazione è stata mantenuta costante da termostati a circolazione di glicole Haake DC 30.

5.3 Preparazione dei catalizzatori

5.3.1 Catalizzatore Pd (NO₃)₂*2H₂O/ k-carragenina 1/4

In un pallone a 2 colli da 100 mL dotato di ancoretta magnetica vengono inseriti 20 mL di acqua distillata, 24,3 mg (0,0572 mmol) di k-carragenina e lasciati sotto agitazione fino alla completa dissoluzione.

3,8 mg (0,0143 mmol) di Pd (NO₃)₂*2H₂O sono sciolti in 1 mL di acqua distillata e trasferiti sotto atmosfera inerte di azoto nel pallone a due colli contenente la soluzione acquosa di carragenina.

La soluzione è mantenuta sotto agitazione sotto atmosfera inerte di azoto per 24 ore e piccole aliquote sono prelevate all'occorrenza per le reazioni catalitiche

5.3.2 Catalizzatore Pd (NO₃)₂*2H₂O/k-carragenina 1/4 ridotto con NaBH₄

In un pallone a 2 colli da 100 mL dotato di ancoretta magnetica vengono inseriti 20 mL di acqua distillata, 24,3 mg (0,0572 mmol) di k-carragenina e lasciati sotto agitazione fino alla completa dissoluzione.

3,8 mg (0,0143 mmol) di Pd (NO₃)₂*2H₂O sono sciolti in 1 mL di acqua distillata e trasferiti sotto atmosfera inerte di azoto nel pallone a due colli contenente la soluzione acquosa di carragenina.

Alla soluzione così preparata è aggiunta una soluzione fresca di 12,5 mg (0,330 mmol) di sodio boro idruro in 5 mL di acqua distillata. La soluzione è mantenuta sotto agitazione sotto atmosfera inerte di azoto per 24 ore e piccole aliquote sono prelevate all'occorrenza per le reazioni catalitiche. L'aggiunta della soluzione di NaBH₄ porta immediatamente ad un cambio di colore passando ad un colore nero intenso ma pur sempre limpido e trasparente.

5.3.3 Catalizzatore RhCl₃* 3 H₂O/ k-carragenina 1/4 ridotto con NaBH₄

In un pallone a 2 colli da 100 mL dotato di ancoretta magnetica vengono inseriti 20 mL di acqua distillata, 24,5 mg (0,0577 mmol) di k-carragenina e lasciati sotto agitazione fino alla completa dissoluzione.

3,8 mg (0,0143 mmol) di RhCl₃*3H₂O sono sciolti in 1 mL di acqua distillata e trasferiti sotto atmosfera inerte di azoto nel pallone a due colli contenente la soluzione acquosa di carragenina.

Alla soluzione così preparata è aggiunta una soluzione fresca di 12,6 mg (0,334 mmol) di sodio boro idruro in 5 mL di acqua distillata. La soluzione è mantenuta sotto agitazione sotto atmosfera inerte di azoto per 24 ore e piccole aliquote sono prelevate all'occorrenza per le reazioni catalitiche. L'aggiunta della soluzione di NaBH₄ porta immediatamente ad un cambio di colore passando ad un colore nero intenso ma pur sempre limpido e trasparente.

5.3.4 Catalizzatore Pd/alloisite (Pd allo 0,8% in peso)

5 mg di PdCl₂ (0,028 mmol) e 24 mg di NaCl (0,42 mmol) in 1 mL di acqua sono stati riscaldati a 80 °C fino a completa dissoluzione del PdCl₂. La soluzione limpida e rossastra di tetracloropalladato(II) di sodio ottenuta è stata raffreddata a temperatura ambiente e aggiunta goccia a goccia a una sospensione di 400 mg di HNTs@PDA in 8 mL di acqua. La sospensione è stata lasciata agitare a temperatura ambiente per 20 ore, quindi filtrata e lavata più volte con acqua per rimuovere i materiali non reagiti. Il solido ottenuto è stato risospeso in 6 mL di etanolo e alla dispersione ottenuta è stata aggiunta goccia a goccia una soluzione di NaBH₄ (19 mg, 0,42 mmol) in etanolo (2 mL). La dispersione risultante è stata lasciata agitare a temperatura ambiente per 6 ore. Trascorso questo tempo, il solvente è stato filtrato e la polvere è stata lavata più volte con acqua e poi essiccata per una notte a 60 °C. La quantità di Pd nel nanomateriale è stata stimata tramite TGA e corrisponde a circa lo 0,8% in peso.

5.3.5 Catalizzatore Pd/ γ -Al₂O₃ (Pd allo 0,3% in peso)

In un provettone di vetro si introducono, in atmosfera inerte di azoto, 26 mg (0.15 mmol) di PdCl₂, 20 mL di CPME, 0.22 mL (0.50 mmol) di TOA e 5 g di allumina tipo 49 (Chimet). Sono stati poi eseguiti 3 cicli vuoto-azoto. Il provettone è stato inserito in un'autoclave d'acciaio flussando azoto, e successivamente sono state caricate 1 atm di H₂. L'autoclave è stata termostata a 25 °C sotto agitazione magnetica per 24 h. Passate le 24h si scaricano i gas. Il solido grigio è stato filtrato, sotto azoto, su gooch e lavato prima con CPME e poi con n-esano; si essicca poi il solido sottovuoto. Il catalizzatore solido viene conservato in atmosfera di azoto.

5.3.6 Catalizzatore Rh/ γ - Al₂O₃ (Rh allo 0,18% in peso)

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 tipo 49 (Chimet). 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.

5.4 Reazioni di idrogenazione

5.4.1 Procedura generale per reazioni in autoclave

Le reazioni in pressione superiore a quella atmosferica vengono condotte in autoclave in acciaio dal volume di 150 mL. All'interno dell'autoclave viene posto un provettone in vetro del volume di 50 mL, dotato di tappo forato, all'interno del quale vengono posti l'ancoretta magnetica, solventi, reagenti e catalizzatore. L'agitazione è garantita da un'ancoretta e un agitatore magnetico e la temperatura è mantenuta costante da un termostato Haake DC 30 a circolazione di glicol etilenico.

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

In un provettone da 50 mL dotato di ancoretta magnetica, vengono inseriti dapprima il solvente, 2,5 mL di H₂O, il 2-cicloesen-1-one 0,1 mL (1,03 mmol) e il catalizzatore nella quantità desiderata (vedi tabelle). Il catalizzatore viene inserito per ultimo sotto atmosfera inerte ed il provettone viene poi tappato con un tappo forato e inserito nell'autoclave. La miscela di reazione viene analizzata mediante GC e GC-MS.

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

5.4.3 Idrogenazione di (E)-cinnamaldehyde (V)

a) Idrogenazione catalizzata da Pd/k-carragenina e da Rh/k-carragenina

Per la reazione di idrogenazione della cinnamaldehyde catalizzata da Pd/k-carragenina si utilizzano 0,379 mmol di cinnamaldehyde.

Per la reazione di idrogenazione della cinnamaldehyde catalizzata da Rh/k-carragenina si utilizzano 0,12 mmol di cinnamaldehyde.

In un provettone da 50 mL dotato di ancoretta magnetica sono inserite la cinnamaldehyde, acqua distillata e solvente THF nella quantità giusta affinché soluzione organica e acquosa abbiano circa lo stesso volume e il catalizzatore nella quantità desiderata, il tutto sotto atmosfera inerte di azoto. L'autoclave viene caricata con idrogeno e mantenuta alla temperatura di reazione per il tempo desiderato (vedi tabelle). A fine reazione l'autoclave viene raffreddata a temperatura ambiente e scaricata del gas. Segue poi una procedura di work-up descritta nel paragrafo 5.5.5.

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

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

b) Idrogenazione catalizzata da catalizzatori eterogenei

Per la reazione di idrogenazione della cinnamaldeide catalizzata da Pd/alloisite, Pd/ γ -Al₂O₃ e Rh/ γ -Al₂O₃ si utilizzano 1,9 mmol di cinnamaldeide.

In un provettone da 50 mL dotato di ancoretta magnetica sono inserite la cinnamaldeide, il solvente isopropanolo circa 4 mL e il catalizzatore nella quantità desiderata, il tutto sotto atmosfera inerte di azoto. L'autoclave viene caricata con idrogeno e mantenuta alla temperatura di reazione per il tempo desiderato (vedi tabelle). A fine reazione l'autoclave viene raffreddata a temperatura ambiente e scaricata del gas. Segue poi una procedura di work-up descritta nel paragrafo 5.5.5.

GC-MS *m/z* emiacetale (IX): 194 [M]⁺; 176 [M-H₂O]⁺; 117 [M-C₃H₉O₂]⁺; 105 [M-C₄H₉O₂]⁺; 91 [M-C₅H₁₃O₂]⁺; [M-C₅H₁₅O₂]⁺.

5.4.4 Idrogenazione del citrale (X)

Per la reazione di idrogenazione del citrale catalizzata da Pd/k-carragenina e da Rh/k-carragenina, Pd/alloisite e Pd/ γ -Al₂O₃ e Rh/ γ -Al₂O₃ si utilizzano 1,2 mmol di citrale.

d) Idrogenazione catalizzata da Pd/k-carragenina e da Rh/k-carragenina

Per la reazione di idrogenazione del citrale catalizzata da Pd/k-carragenina e da Rh/k-carragenina la procedura è la seguente: in un provettone da 50 mL dotato di ancoretta magnetica sono inseriti il citrale, acqua distillata e solvente THF nella quantità giusta affinché soluzione organica e acquosa abbiano circa lo stesso volume e il catalizzatore nella quantità desiderata, il tutto sotto atmosfera inerte di azoto. L'autoclave viene caricata con idrogeno e mantenuta alla temperatura di reazione per il tempo desiderato (vedi tabelle). A fine reazione l'autoclave viene raffreddata a temperatura ambiente e scaricata del gas. Segue poi una procedura di work-up descritta nel paragrafo 5.5.5.

GC-MS *m/z* 5-metil-2-(prop-1-en-2-il)cicloesano (XI): 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 (XII): 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-dimetiloct-6-enale (**XIII**): 154[M]⁺; 139[M-CH₃]⁺; 112 [M-CH₃-C-CH₃]⁺; 111 [M-CO-CH₃]⁺.

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

e) **Idrogenazione catalizzata da catalizzatori eterogeni**

Per la reazione di idrogenazione del citrale catalizzata da Pd/alloisite, Pd/ γ -Al₂O₃ e Rh/ γ -Al₂O₃ la procedura è la seguente: in un provettone da 50 mL dotato di ancoretta magnetica sono inserite il citrale, il solvente isopropanolo circa 4 mL e il catalizzatore nella quantità desiderata, il tutto sotto atmosfera inerte di azoto. L'autoclave viene caricata con idrogeno e mantenuta alla temperatura di reazione per il tempo desiderato (vedi tabelle). A fine reazione l'autoclave viene raffreddata a temperatura ambiente e scaricata del gas. Segue poi una procedura di work-up descritta nel paragrafo 5.5.5.

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

Per le reazioni di idrogenazione condotte in catalisi bifasica acquosa con i catalizzatori Pd/k-carragenina e da Rh/k-carragenina, la procedura generale per l'estrazione dei prodotti consiste nel trattamento della miscela di reazione acquosa con due aliquote da 3 mL di dietilere sotto agitazione. La fase organica viene separata e anidrificata con Na₂SO₄. La fase acquosa catalitica, prima di essere riutilizzata, viene sottoposta ad un flusso di azoto per allontanare eventuali tracce di etere dietilico e poi addizionata della quantità desiderata di substrato fresco.

Per le reazioni di idrogenazione condotte in catalisi eterogenea con i catalizzatori Pd/alloisite e Pd/ γ -Al₂O₃ e Rh/ γ -Al₂O₃, la procedura generale per l'estrazione dei prodotti consiste nel centrifugare la miscela di reazione a 5000 rpm per 20 minuti; una volta che il solido si è depositato sul fondo della provetta, la soluzione viene eliminata con una pipetta Pasteur e il solido è posto sotto flusso di azoto per far sì che risulti completamente secco. A questo punto il catalizzatore viene aggiunto ad una soluzione di substrato fresco disciolto in 2-propanolo.

6. BIBLIOGRAFIA

- (1) Heaton, C. A. *The Chemical Industry*; Springer Science & Business Media, 1993.
- (2) Eneh, O. A Review on Petroleum: Source, Uses, Processing, Products and the Environment. *J. Appl. Sci.* **2011**, *11*. <https://doi.org/10.3923/jas.2011.2084.2091>.
- (3) Varma, R.; Varma, D. R. The Bhopal Disaster of 1984. *Bull. Sci. Technol. Soc.* **2005**, *25* (1), 37–45. <https://doi.org/10.1177/0270467604273822>.
- (4) Ziglioli, B. La mina vagante : il disastro di Seveso e la solidarietà nazionale. **2010**.
- (5) Bozell, J. J. Chemicals and Materials from Renewable Resources. In *Chemicals and Materials from Renewable Resources*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, **2001**; Vol. 784, pp 1–9. <https://doi.org/10.1021/bk-2001-0784.ch001>.
- (6) Cavani F., Centi G., Di Serio M., Rossetti I., Salvini A., Strukul G., *Fondamenti Di Chimica Industriale. Prima Edizione, Zanichelli (Editore), Bologna, 2022*.
- (7) Cavani, F.; Centi, G.; Perathoner, S.; Trifirò, F. *Sustainable Industrial Chemistry: Principles, Tools and Industrial Examples*; John Wiley & Sons, **2009**.
- (8) Anastas, P. T.; Warner, J. C. Principles of Green Chemistry. In *Green Chemistry: Theory and Practice*; Anastas, P. T., Warner, J. C., Eds.; Oxford University Press, **2000**. <https://doi.org/10.1093/oso/9780198506980.003.0004>.
- (9) Bancroft, W. D. Wilhelm Ostwald, the Great Protagonist. Part II. *J. Chem. Educ.* **1933**, *10* (10), 609. <https://doi.org/10.1021/ed010p609>.
- (10) Hagen, J. *Industrial Catalysis: A Practical Approach*; John Wiley & Sons, **2015**.
- (11) Rothenberg, G. *Catalysis: Concepts and Green Applications*; John Wiley & Sons, **2017**.
- (12) Leeuwen, P. W. N. M. van. *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*; Springer Science & Business Media, **2006**.
- (13) Blaser, H.-U. Heterogeneous Catalysis for Fine Chemicals Production. *Catal. Today* **2000**, *60* (3), 161–165. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00332-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00332-1).
- (14) Hayler, J. D.; Leahy, D. K.; Simmons, E. M. A Pharmaceutical Industry Perspective on Sustainable Metal Catalysis. *Organometallics* **2019**, *38* (1), 36–46. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.8b00566>.
- (15) Kent, J. A. *Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*; Springer Science & Business Media, **2013**.
- (16) *Multiphase Homogeneous Catalysis*, 1st ed.; John Wiley & Sons, Ltd, **2005**. <https://doi.org/10.1002/9783527619597>.

- (17) Esteban, J.; Warmeling, H.; Vorholt, A. J. Utilization of Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride in the Biphasic Hydroformylation of 1-Decene with Rhodium Complexes. *Catal. Commun.* **2019**, *129*, 105721. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105721>.
- (18) Gonsalvi, L.; Guerriero, A.; Monflier, E.; Hapiot, F.; Peruzzini, M. The Role of Metals and Ligands in Organic Hydroformylation. In *Hydroformylation for Organic Synthesis*; Taddei, M., Mann, A., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, **2013**; pp 1–47. https://doi.org/10.1007/128_2013_430.
- (19) Pollet, P.; Hart, R. J.; Eckert, C. A.; Liotta, Charles. L. Organic Aqueous Tunable Solvents (OATS): A Vehicle for Coupling Reactions and Separations. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43* (9), 1237–1245. <https://doi.org/10.1021/ar100036j>.
- (20) Navalikhina, M. D.; Krylov, O. V. Heterogeneous Hydrogenation Catalysts. *Russ. Chem. Rev.* **1998**, *67* (7), 587. <https://doi.org/10.1070/RC1998v067n07ABEH000413>.
- (21) J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young and G. Wilkinson The preparation and properties of tris(triphenylphosphine)halogenorhodium(I) and some reactions thereof including catalytic homogeneous hydrogenation of olefins and acetylenes and their derivatives. *J. Chem. Soc. A*, **1966**, 1711-1732. <https://doi.org/10.1039/J19660001711>.
- (22) Therkelsen, G. H. CARRAGENINA*. In *Industrial Gums (Third Edition)*; Whistler, R. L., Bemiller, J. N., Eds.; Academic Press: London, **1993**; pp 145–180. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-092654-4.50011-5>.
- (23) van de Velde, F.; Lourenço, N. D.; Pinheiro, H. M.; Bakker, M. Carrageenan: A Food-Grade and Biocompatible Support for Immobilisation Techniques. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344* (8), 815–835. [https://doi.org/10.1002/1615-4169\(200209\)344:8<815::AID-ADSC815>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1615-4169(200209)344:8<815::AID-ADSC815>3.0.CO;2-H)
- (24) van de Velde, F.; Knutsen, S. H.; Usov, A. I.; Rollema, H. S.; Cerezo, A. S. ¹H and ¹³C High Resolution NMR Spectroscopy of Carrageenans: Application in Research and Industry. *Trends Food Sci. Technol.* **2002**, *13* (3), 73–92. [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(02\)00066-3](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(02)00066-3).
- (25) Rudolph, B. Seaweed Products: Red Algae of Economic Significance. In *Marine and Freshwater Products Handbook*; **2000**; pp 515–529.
- (26) Alam, Javed & Shukla, Arun K. & Aldalbahi, Ali. (2017). κ -Carrageenan as a Promising Pore-Former for the Preparation of a Highly Porous Polyphenylsulfone Membrane. *Materials Letters*. 204. [10.1016/j.matlet.2017.06.017](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.06.017).
- (27) Massaro, M.; Colletti, C. G.; Lazzara, G.; Milioto, S.; Noto, R.; Riela, S. Halloysite Nanotubes as Support for Metal-Based Catalysts. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (26), 13276–13293. <https://doi.org/10.1039/C7TA02996A>.

- (28) Lan, Y.; Ma, Y.; Hou, Q.; Luo, Z.; Wang, L.; Ran, M.; Dai, T. Immobilization of Palladium Nanoparticles on Polydopamine Spheres with Superior Activity and Reusability in Heck Reaction. *J. Catal.* **2024**, *430*, 115333. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2024.115333>.
- (29) Liu, Y.; Ai, K.; Lu, L. Polydopamine and Its Derivative Materials: Synthesis and Promising Applications in Energy, Environmental, and Biomedical Fields. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (9), 5057–5115. <https://doi.org/10.1021/cr400407a>.
- (30) Mussel-inspired fabrication of halloysite nanotube-based magnetic composites as catalysts for highly efficient degradation of organic dyes. *Appl. Clay Sci.* **2020**, *198*, 105835. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105835>.
- (31) Alfieri, M. L.; Massaro, M.; d'Ischia, M.; D'Errico, G.; Gallucci, N.; Gruttadauria, M.; Licciardi, M.; Liotta, L. F.; Nicotra, G.; Sfuncia, G.; Riela, S. Site-Specific Halloysite Functionalization by Polydopamine: A New Synthetic Route for Potential near Infrared-Activated Delivery System. *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, *606*, 1779–1791. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.08.155>.
- (32) van Wonterghem, J.; Mørup, S.; Koch, C. J. W.; Charles, S. W.; Wells, S. Formation of Ultra-Fine Amorphous Alloy Particles by Reduction in Aqueous Solution. *Nature* **1986**, *322* (6080), 622–623. <https://doi.org/10.1038/322622a0>.
- (33) Glavee, G. N.; Klabunde, K. J.; Sorensen, C. M.; Hadjipanayis, G. C. Borohydride Reduction of Cobalt Ions in Water. Chemistry Leading to Nanoscale Metal, Boride, or Borate Particles. *Langmuir* **1993**, *9* (1), 162–169. <https://doi.org/10.1021/la00025a034>.
- (34) Pollon, D. <1992>. Sintesi di fragranze mediante reazioni catalitiche. *Sintesi di fragranze mediante reazioni catalitiche* **2021**.
- (35) Xu, X.; Ma, J.; Kui, B.; Zhu, G.; Jia, G.; Wu, F.; Gao, P.; Ye, W. Effect of Crystal Planes of Pd and the Structure of Interfacial Water on the Electrocatalytic Hydrogenation of Alkynes to Alkenes. *ACS Appl. Nano Mater.* **2023**, *6* (7), 5357–5364. <https://doi.org/10.1021/acsanm.2c05491>.
- (36) Paganelli, S., Tassini, R., Rathod, V.D. *et al.* A Low Rhodium Content Smart Catalyst for Hydrogenation and Hydroformylation Reactions. *Catal Lett* **151**, 1508–1521 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03407-5>
- (37) Bosello, N. *Preparazione e applicazione di catalizzatori mono-, bi- e polimetallici* **2022**. <http://hdl.handle.net/10579/20861>
- (38) Piccolo, O.; Arçon, I.; Das, G.; Aquilanti, G.; Prai, A.; Paganelli, S.; Facchin, M.; Beghetto, V. Synthesis of Helional by Hydrodechlorination Reaction in the Presence of Mono- and Bimetallic

Catalysts Supported on Alumina. *Catalysts* **2024**, *14* (4), 255. <https://doi.org/10.3390/catal14040255>.

- (39) Mahmood, W. A. K.; Khan, M. M. R.; Yee, T. C. Effects of Reaction Temperature on the Synthesis and Thermal Properties of Carrageenan Ester. *J. Phys. Sci.* **2014**, *25* (1), 123–138.
- (40) Papp, G.; Elek, J.; Nádasdi, L.; Laurenczy, G.; Joó, F. Dramatic Pressure Effects on the Selectivity of the Aqueous/Organic Biphasic Hydrogenation of Trans-Cinnamaldehyde Catalyzed by Water-Soluble Ru(II)-Tertiary Phosphane Complexes. *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345* (1–2), 172–174. <https://doi.org/10.1002/adsc.200390006>.
- (41) Paganelli, S.; Angi, A.; Pajer, N.; Piccolo, O. A Smart Heterogeneous Catalyst for Efficient, Chemo- and Stereoselective Hydrogenation of 3-Hexyn-1-ol. *Catalysts* **2021**, *11* (1), 14. <https://doi.org/10.3390/catal11010014>.
- (42) Bosello, N.; Di Michele, A.; Piccolo, O.; Paganelli, S. CO and H₂ Gas-Free Efficient Reductive Carbonylation of Aryl Iodides. Use of Smart Recyclable Metal-Based Catalysts. *Appl. Catal. Gen.* **2023**, *657*, 119145. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119145>.
- (43) Tian, H.; Li, D.; Xu, T.; Hu, J.; Rong, Y.; Zhao, B. Citral Stabilization and Characterization of Nanoemulsions Stabilized by a Mixture of Gelatin and Tween 20 in an Acidic System. *J. Sci. Food Agric.* **2017**, *97* (9), 2991–2998. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8139>.
- (44) Liu, R.; Yu, Y.; Yoshida, K.; Li, G.; Jiang, H.; Zhang, M.; Zhao, F.; Fujita, S.; Arai, M. Catalizzatori Di Pd e Au Supportati Da TiO₂ Miscelati Fisicamente e Chimicamente : Effetti Sinergici Inaspettati Sull'idrogenazione Selettiva Del Citrale in CO₂ Supercritica. *J. Catal.* **2010**, *269* (1), 191–200. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.11.007>.
- (45) Quek, X.-Y.; Guan, Y.; van Santen, R. A.; Hensen, E. J. M. Ionic-Liquid-Stabilized Rhodium Nanoparticles for Citral Cyclodehydration. *ChemSusChem* **2010**, *3* (11), 1264–1267. <https://doi.org/10.1002/cssc.201000188>.
- (46) Ekou, T.; Ekou, L.; Vicente, A.; Lafaye, G.; Pronier, S.; Especel, C.; Marécot, P. Idrogenazione Del Citrale Su Catalizzatori Rh e Pt Supportati Su TiO₂: Influenza Dei Protocolli Di Preparazione e Attivazione Dei Catalizzatori. *J. Mol. Catal. Chem.* **2011**, *337* (1), 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.01.020>.
- (47) Holz, J.; Doerfelt, S.; Börner, A. Manufacture of Citronellal by the Rhodium-Catalyzed Homogeneous Hydrogenation of Neral. *Adv. Synth. Catal.* **2017**, *359* (24), 4379–4387. <https://doi.org/10.1002/adsc.201700941>.

(48) *Highly Selective and Multigram Hydrogenation of Citral into Citronellal by Palladium Nanoparticles in Water* / *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acssuschemeng.2c00050>.