

Alma Mater Studiorum  
Università di Bologna

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE  
DIPARTIMENTO DI CHIMICA FISICA ED INORGANICA

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale  
*Classe LM-71 Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale*

Idrogenazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale  
in fase omogenea:  
studio dell'attività catalitica del complesso di Shvo

Tesi di Laurea Sperimentale

Presentato da:  
Mattia Vaccari

Relatore:  
Dott.ssa Rita Mazzoni

Co-Relatore:  
Dott. Thomas Pasini

Sessione I

Anno Accademico 2011-2012

## ABBREVIAZIONI UTILIZZATE

HMF: 5-idrossimetilfurfurale  
BHMF: 2,5-diidrossimetilfurano  
DCM: diclorometano

## Abstract

Il presente lavoro di tesi è frutto di una collaborazione fra il Dipartimento di Chimica Fisica ed Inorganica (gruppo del Prof. Valerio Zanotti – Mattia Vaccari, Dr. Rita Mazzoni) ed il Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali (gruppo del Prof. Angelo Vaccari – Dr. Thomas Pasini, Dr. Stefania Albonetti, Prof. Fabrizio Cavani) e si inserisce in un progetto volto a valutare l'attività e la selettività del catalizzatore di idrogenazione di Shvo **1**, verso l'idrogenazione selettiva del doppio legame polare del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) in fase omogenea. L'HMF è un composto di natura organica facilmente ottenibile dalle biomasse, il quale può essere impiegato come building block per ottenere prodotti ad alto valore aggiunto per la chimica fine o additivi per biocarburanti aventi un elevato potere calorifico. In particolare la nostra attenzione si è rivolta alla produzione del 2,5-diidrossimetilfurano (BHMF), un importante building block per la produzione di polimeri e schiume poliuretatiche. Il lavoro di tesi da me svolto ha riguardato la messa a punto di una nuova metodologia sintetica per la preparazione del catalizzatore di Shvo e lo studio della sua attività catalitica nella riduzione di HMF a BHMF. Il comportamento del catalizzatore è stato monitorato studiando la resa in BHMF in funzione di tutti i parametri di reazione: temperatura, pressione di H<sub>2</sub>, solvente, rapporto molare substrato/catalizzatore, concentrazione, tempo. Successivamente è stata valutata la possibilità di riciclare il catalizzatore recuperando il prodotto di estrazione con acqua, per precipitazione o eseguendo la reazione in miscela bifasica (toluene/H<sub>2</sub>O).

The present work is a collaboration between the Department of Physics and Inorganic Chemistry (group of Prof. Valerio Zanotti - Mattia Vaccari, Dr. Rita Mazzoni) and the Department of Industrial Chemistry and Materials (Group of Prof. Angelo Vaccari - Dr. Thomas Pasini, Dr. Stefania Albonetti, Prof. Fabrizio Cavani), and it's a project devoted to evaluate the activity and selectivity of the Shvo catalyst, in the selective hydrogenation of polar double bond of 5 -hydroxymethylfurfural (HMF) in homogeneous phase. The HMF is an organic compound easily obtained from biomass, which can be used as a building block for fine chemicals and polymer production or additives for biofuels with a high calorific value. In particular, our attention turned to the production of 2,5-bishydroxymethylfuran (BHMF), an important building block for the production of

polymers and polyurethane foams.

This thesis has involved the development of a new synthetic methodology for the preparation of Shvo's catalyst and the study of its catalytic activity in the reduction of HMF to BHMF. The behavior of the catalyst was monitored by studying the yield in BHMF as a function of all the reaction parameters: temperature, pressure of H<sub>2</sub>, solvent, substrate to catalyst molar ratio, concentration, time. Subsequently it was evaluated the possibility of recycling the catalyst recovering the product of extraction with water, by precipitation or performing the reaction in biphasic mixture (toluene/H<sub>2</sub>O).

## INDICE

<b>CAPITOLO 1: VALORIZZAZIONE DELLE BIOMASSE.....</b>	<b>10</b>
<b>1.1 INTRODUZIONE.....</b>	<b>10</b>
<b>1.2 BIOMASSE PER LA PRODUZIONE DI CHEMICALS.....</b>	<b>11</b>
<b>1.3 LA BIORAFFINERIA.....</b>	<b>12</b>
<b>1.4 CONVERSIONE DI BIOMASSE.....</b>	<b>14</b>
<b>1.4.1 I POLISACCARIDI .....</b>	<b>15</b>
<b>1.4.2 LA LIGNINA .....</b>	<b>17</b>
<b>1.4.3 OLI VEGETALI .....</b>	<b>18</b>
<b>1.4.4 GLI ZUCCHERI .....</b>	<b>19</b>
<b>1.4.5 I TERPENI E RESINE VEGETALI.....</b>	<b>19</b>
<b>1.4.6 ACIDI POLICARBOSSILICI.....</b>	<b>21</b>
<b>1.4.7 IL GLICEROLO.....</b>	<b>21</b>
<b>1.4.8 I FURANI .....</b>	<b>21</b>
<b>1.5 IL 5-IDROSSIMETILFURFURALE (HMF).....</b>	<b>24</b>
<b>1.5.1 SINTESI.....</b>	<b>24</b>
<b>1.5.2 APPLICAZIONI SINTETICHE DELL'HMF.....</b>	<b>26</b>

<b>CAPITOLO 2: CATALIZZATORI A BASE DI RUTENIO.....</b>	<b>33</b>
<b>2.1 IDROGENAZIONE CATALITICA DEI DOPPI LEGAMI POLARI – LO STATO DELL'ARTE .....</b>	<b>33</b>
<b>2.2 IDROGENAZIONE DI DOPPI LEGAMI POLARI CON CATALIZZATORI A BASE DI RUTENIO.....</b>	<b>33</b>
<b>2.2.1 TRASFERIMENTO DI IDRURO .....</b>	<b>34</b>
<b>2.2.2 FORMAZIONE DELL'IDRURO DI RUTENIO .....</b>	<b>36</b>
<b>2.2.3 CATALIZZATORI CON MECCANISMO A SFERA ESTERNA ASSISTITO DAL LEGANTE.....</b>	<b>38</b>
<b>2.3 NATURA DEL CATALIZZATORE DI SHVO ED IL LEGANTE CICLOPENTADIENONE .....</b>	<b>39</b>
<b>2.3.1 REATTIVITÀ .....</b>	<b>39</b>
<b>2.3.2 STRUTTURA.....</b>	<b>40</b>
<b>2.3.3 SINTESI DEL CATALIZZATORE DI SHVO.....</b>	<b>41</b>
<b>2.4 APPLICAZIONI SINTETICHE DEL CATALIZZATORE DI SHVO .....</b>	<b>43</b>
<b>2.4.1 REAZIONI DI OSSIDAZIONE.....</b>	<b>43</b>
<b>2.4.1.1 COUPLING OSSIDATIVO DI ALCOLI PRIMARI AD ESTERI.....</b>	<b>43</b>
<b>2.4.1.2 OSSIDAZIONE DI ALCOLI A FORMARE CHETONI.....</b>	<b>44</b>
<b>2.4.1.3 OSSIDAZIONE DI AMMINE AD IMMINE .....</b>	<b>44</b>
<b>2.4.2 REAZIONI DI RIDUZIONE.....</b>	<b>45</b>
<b>2.4.2.1 IDROGENAZIONE DI CHETONI ED ALCHENI .....</b>	<b>45</b>
<b>2.4.2.2 IDROGENAZIONE DI IMMINE.....</b>	<b>46</b>
<b>2.5 MECCANISMO DI OSSIDAZIONE DI ALCOLI E DI RIDUZIONE DI ALDEIDI E CHETONI.....</b>	<b>47</b>
<b>2.5.1 MECCANISMI PROPOSTI.....</b>	<b>48</b>

<b>2.5.2 ATTIVAZIONE DI H<sub>2</sub></b> .....	<b>49</b>
<b>2.5.3 TRASFERIMENTO DI IDROGENO CON ACIDO FORMICO</b> .....	<b>50</b>
<b>2.5.4 SINTESI INDIPENDENTE DEGLI INTERMEDI PROPOSTI</b> .....	<b>51</b>
<b>2.6 MECCANISMO DI REAZIONE DI IDROGENAZIONE</b> .....	<b>52</b>
<b>2.7 APPLICAZIONI DEL CATALIZZATORE DI SHVO NELL'UPGRADING DI BIO-OLI</b> .....	<b>54</b>
<b>CAPITOLO 3: DISCUSSIONE DEI RISULTATI</b> .....	<b>58</b>
<b>SCOPO DELLA TESI</b> .....	<b>58</b>
<b>3.1 SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DEL CATALIZZATORE DI SHVO: {[2,3,4,5-PH<sub>4</sub>(I)<sup>5</sup>-C<sub>4</sub>CO]<sub>2</sub>H}RU<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(M-H) (1)</b> .....	<b>59</b>
<b>3.2 RIDUZIONE SELETTIVA DELL'HMF CON IL CATALIZZATORE DI SHVO: PROVE PRELIMINARI IN DICLOROMETANO (CH<sub>2</sub>CL<sub>2</sub> O DCM)</b> .....	<b>63</b>
<b>3.3.1 SCELTA DEL SOLVENTE</b> .....	<b>66</b>
<b>3.3.2 STUDIO DELL'EFFETTO DELLA TEMPERATURA</b> .....	<b>68</b>
<b>3.3.3 STUDIO DELL'EFFETTO DELLA PRESSIONE</b> .....	<b>69</b>
<b>3.3.4 STUDIO DELL'EFFETTO DELLA CONCENTRAZIONE</b> .....	<b>71</b>
<b>3.3.5 STUDIO DELLA RESA IN FUNZIONE DEL TEMPO: VALUTAZIONI SULLA CINETICA DELLA REAZIONE.</b> .....	<b>72</b>
<b>3.3.6 RICICLI E RECUPERO DEL CATALIZZATORE</b> .....	<b>74</b>
<b>3.3.6.1 RICICLI CON “WORK-UP”</b> .....	<b>75</b>
<b>3.3.6.2 RICICLI A DOPPIA CONCENTRAZIONE [HMF]<sub>IUSO</sub>=0,1M</b> .....	<b>76</b>
<b>3.3.6.3 RICICLI SENZA “WORK UP”</b> .....	<b>78</b>
<b>3.3.7 PROVA CATALITICA SU UNA MISCELA HMF/BHMF</b> .....	<b>82</b>

<b>3.3.8 PROVE IN MISCELA BIFASICA.....</b>	<b>82</b>
<b>3.4 TEST STECHIOMETRICI IN AUTOCLAVE (E IN TUBO NMR): VALUTAZIONI SUL MECCANISMO DI REAZIONE. ....</b>	<b>86</b>
<b>3.4.1 TEST STECHIOMETRICO IN AUTOCLAVE ESEGUITO SENZA EFFETTUARE IL “WORK UP” .....</b>	<b>86</b>
<b>3.4.2 TEST STECHIOMETRICO ESEGUITO CON “WORK UP” .....</b>	<b>89</b>
<b>3.5 TEST IN TUBO NMR .....</b>	<b>91</b>
<b>3.5.1 TEST IN TUBO NMR: BHMF + CAT. SHVO IN N<sub>2</sub>.....</b>	<b>92</b>
<b>3.5.2 TEST IN TUBO NMR: HMF + CAT. SHVO IN AMBIENTE INERTE.....</b>	<b>95</b>
<b>3.5.3 TEST IN TUBO NMR: BHMF + CAT. SHVO IN H<sub>2</sub>.....</b>	<b>97</b>
<b>3.6 PROVE DI RIDUZIONE SELETTIVA DI HMF IN PRESENZA DI ACIDO. ....</b>	<b>101</b>
<b>CAPITOLO 4: CONCLUSIONI E PROSPETTIVE .....</b>	<b>103</b>
<b>CAPITOLO 5: PARTE SPERIMENTALE.....</b>	<b>105</b>
<b>5.1 REAGENTI E STRUMENTI .....</b>	<b>105</b>
<b>5.3 CARATTERIZZAZIONE DI HMF E BHMF .....</b>	<b>108</b>
<b>5.4 PROVE CATALITICHE .....</b>	<b>109</b>
<b>5.4.1 PROCEDURA DI REAZIONE .....</b>	<b>110</b>
<b>5.4.2 ESTRAZIONE DELLA MISCELA REAGENTE-PRODOTTO IN ACQUA.  (“WORK UP”) .....</b>	<b>111</b>
<b>5.4.3 ANALISI DELLA MISCELA DI REAZIONE. ....</b>	<b>111</b>
<b>5.4.4 PROVE DI SOLUBILITÀ DI BHMF.....</b>	<b>113</b>
<b>5.5 PROVE CATALITICHE CON RICICLO DEL CATALIZZATORE.....</b>	<b>114</b>
<b>5.6 PROVE CATALITICHE IN BIFASICA TOLUENE/ACQUA. ....</b>	<b>114</b>
<b>5.7 PROVE AD ALTA CONCENTRAZIONE DI CATALIZZATORE</b>	

<b>(STECIOMETRICO).....</b>	<b>116</b>
<b>5.8 TEST IN TUBO NMR.....</b>	<b>117</b>
<b>5.9 PROVA DI REAZIONE IN AMBIENTE ACIDO (HBF<sub>4</sub>).....</b>	<b>118</b>

# CAPITOLO 1: Valorizzazione delle biomasse

## 1.1 Introduzione

Nel corso degli ultimi 50 anni il consumo di petrolio è aumentato notevolmente; è possibile attribuire questo incremento principalmente alla nascita e all'espansione del settore dei trasporti e automobilistico.

Al giorno d'oggi circa i tre quarti dell'energia mondiale sono forniti da combustibili fossili quali carbone, olio e gas naturale<sup>1</sup>. La crescente richiesta di queste fonti di energia non rinnovabili si manifesta in un momento in cui le riserve naturali si stanno esaurendo: è stato infatti stimato che le riserve petrolifere mondiali possano essere sufficienti per garantire forniture di energia e produzioni di prodotti chimici per i prossimi 40 anni<sup>2</sup>. Occorre inoltre sottolineare che il continuo utilizzo di combustibili fossili non solo ha causato un aumento significativo di CO<sub>2</sub> in atmosfera, ma ha anche contribuito ad un continuo aumento del prezzo del greggio<sup>3</sup>.

Per tutti questi motivi la conversione delle biomasse in carburanti e prodotti chimici sta diventando un'alternativa molto valida per diversificare le fonti energetiche e ridurre il surriscaldamento globale. Infatti, le biomasse, oltre ad essere una fonte rinnovabile per la produzione di energia, generano minori emissioni di gas serra rispetto ai combustibili fossili, perchè la CO<sub>2</sub> rilasciata è consumata nel processo di crescita delle biomasse stesse. A questo proposito un report del 2002 dal titolo "Roadmap for Biomass Technologies", redatto da un gruppo di 26 esperti, ha predetto che entro il 2030 il 20% dei carburanti ed il 25% dei prodotti chimici saranno derivati da biomasse<sup>4</sup>.

Da un punto di vista quantitativo, la produzione di combustibili da fonti rinnovabili è certamente un obiettivo più interessante da raggiungere rispetto alla produzione di prodotti chimici; ciò risulta ovvio se si considera che l'85% del petrolio grezzo è utilizzato per la produzione di carburanti e che solo il 10% è impiegato in chimica<sup>3</sup>.

Tuttavia le biomasse possono essere un'importante fonte di building blocks per la chimica fine e di massa e la sfida dei chimici è quella di trovare nuovi strumenti per poterle convertire attraverso processi economici e a basso impatto ambientale.

## 1.2 Biomasse per la produzione di chemicals

Attraverso la predisposizione di incentivi economici alcune agenzie governative e organizzazioni industriali hanno deciso di promuovere l'utilizzo di risorse rinnovabili. Ciò perchè, oltre che per valutazioni di tipo ambientale, negli ultimi anni il costo delle molecole derivanti da carboidrati o oli vegetali non solo è stato inferiore rispetto a quello dei combustibili fossili, ma ha anche mostrato una tendenza a diminuire nel tempo<sup>5</sup>.

L'utilizzo di risorse rinnovabili inoltre desta particolare interesse poiché le molecole estratte risultano essere già funzionalizzate; ciò vale a dire che la sintesi di prodotti chimici specifici richiede un minor numero di stadi rispetto ai building blocks petroliferi con conseguente diminuzione di prodotti di scarto e sottoprodotti<sup>5</sup>.

I processi catalitici di lavorazione delle biomasse in generale coinvolgono un numero limitato di steps e soddisfano numerosi principi della green chemistry. Per di più i prodotti che ne derivano hanno un elevato valore aggiunto: risultano essere biodegradabili, biocompatibili e più appetibili sul mercato anche dal punto di vista economico oltre che ambientale, poiché sono classificati come prodotti biologici e naturali<sup>6</sup>.

Un problema riguardo alla produzione di biomasse sorge sulla competizione che si viene così a creare tra le colture utilizzate per la produzione di cibo, di biofuels (bioetanolo e biodiesel) e di prodotti per la chimica. In particolare è necessario ottenere le biomasse da fonti diversificate, cioè che non facciano parte di quelle coltivazioni dedicate alla produzione di alimenti primari. Quindi è necessario sviluppare ed ottimizzare processi per la lavorazione degli scarti ottenuti in agricoltura, destinare determinate zone marginali a nuove colture e sfruttare le biomasse cellulosiche o le alghe. Sono comunque presenti anche numerose complicazioni nello sviluppo di processi chimici per l'utilizzo delle risorse rinnovabili, non ultimo il fatto che l'approvvigionamento e la composizione delle materie prime rinnovabili varia a seconda degli anni, delle stagioni e del luogo in cui è situata la coltura.

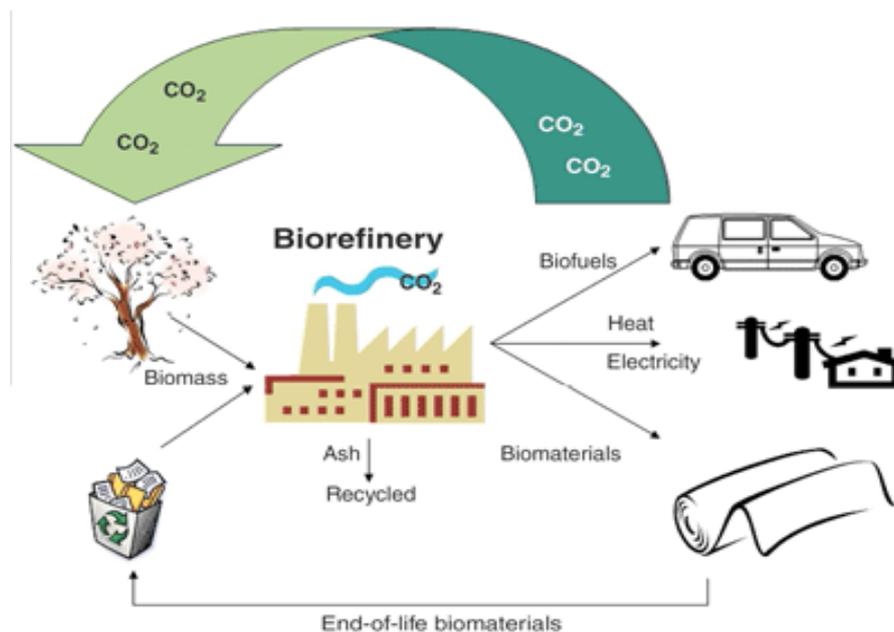
Questo problema potrebbe essere in parte risolto mediante l'utilizzo di colture rinnovabili geneticamente modificate, impiegate solamente nella produzione di sostanze chimiche: ciò permetterebbe una fornitura costante di queste materie prime durante tutto il periodo annuale<sup>5</sup>.

Al momento, l'argomento è controverso e fonte di numerose discussioni.

Il problema principale dell'utilizzo di biomasse in chimica risiede nel loro elevato costo di lavorazione: questi processi di lavorazione delle biomasse sono ancora agli albori e devono essere ottimizzati dal punto di vista economico. Logicamente, il costo di lavorazione delle biomasse si ripercuote successivamente sul costo dei prodotti chimici finali, rendendoli meno competitivi rispetto ai prodotti sintetici derivanti da combustibili fossili, ottenuti mediante processi già ottimizzati e quindi più efficienti e meno onerosi.

### 1.3 La bioraffineria

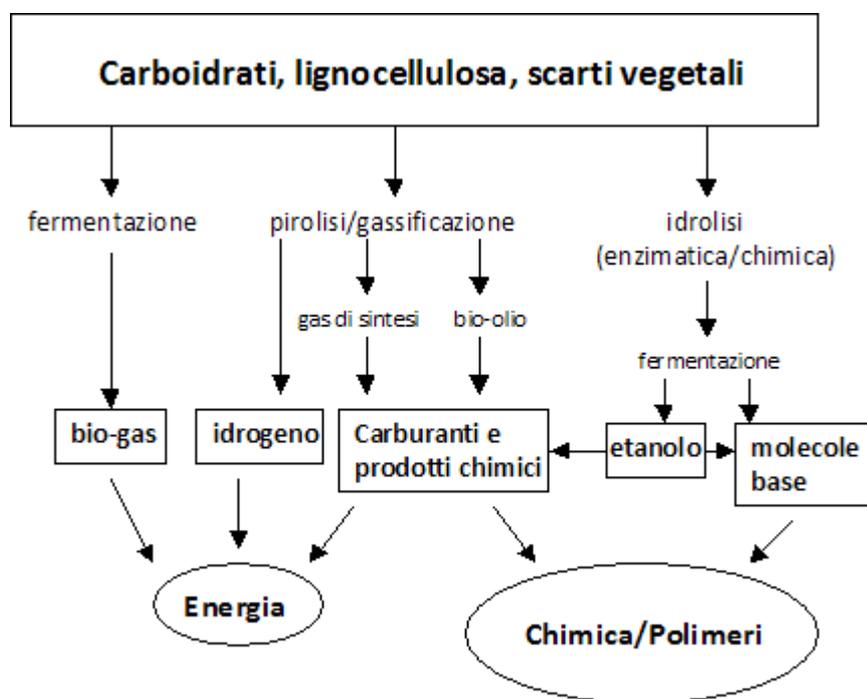
La bioraffineria può essere descritta come una struttura in grado di integrare i processi di lavorazione delle biomasse con gli impianti necessari per la produzione di combustibili, prodotti chimici ed energia<sup>1</sup>, come illustrato in Figura 1.1.



**Figura 1.1:** Schema di una bioraffineria

La bioraffineria si avvale di un processo complessivamente più efficiente dal punto di vista energetico ed allo stesso tempo più sostenibile dal punto di vista ambientale ed economico, grazie alla valorizzazione dei sottoprodotti e dei coprodotti ed all'ottimizzazione degli inputs (energia, materie prime ed acqua) ed outputs (energia, prodotti e trattamenti delle emissioni gassose ed acque reflue). Ciò è reso possibile utilizzando nuove sostanze chimiche e biologiche e tecnologie ulteriormente avanzate. In questo processo parte delle biomasse può essere convertita attraverso la pirolisi (per l'ottenimento di bio-olio), la gassificazione (per produzione di gas di sintesi quali H<sub>2</sub> e

CO), la fermentazione (per ottenere i bio gas), mentre un'altra frazione può essere convertita in step successivi che coinvolgono reazioni di idrolisi, fermentazioni e reazioni catalitiche che portano alla sintesi di specifici building blocks, dai quali sarà poi possibile sintetizzare chemicals e materiali polimerici<sup>5</sup>. Di seguito si riporta uno schema semplificato di una bioraffineria (Figura 1.2).



**Figura 1.2:** Schema dei processi di lavorazione delle biomasse in una bioraffineria.

Si può quindi ipotizzare che la bioraffineria del futuro sarà simile alla raffineria petrolchimica del presente: un insieme di processi integrati volti all'ottimizzazione sia nell'utilizzo delle risorse sia nell'efficienza energetica.

Oggi il successo dell'industria petrolchimica è attribuibile ad una completa comprensione del processo di conversione e dei meccanismi in gioco in ogni reazione; analogamente il futuro successo della bioraffineria richiederà la totale comprensione delle reazioni di conversione delle biomasse nei costituenti derivati<sup>1</sup>.

Lo sviluppo di un'industria basata su prodotti rinnovabili necessita quindi di una valutazione ad ampio raggio riguardo tutte le tecnologie possibili per la conversione della biomassa nel prodotto desiderato (tecnologie quali processi enzimatici, catalitici e termochimici). Tali processi possono avvenire sia in fase gassosa che in fase liquida. Per quanto riguarda la fase liquida è possibile lavorare sia a basse temperature (come nel caso dell'isomerizzazione dei carboidrati) che a temperature elevate (per la gassificazione delle biomasse, 700 – 800 °C).

Recentemente, sono stati identificati 12 prodotti chimici ad alto valore aggiunto prodotti da carboidrati e gas di sintesi<sup>7</sup>.

Questa classificazione è stata effettuata per orientare la ricerca verso target precisi, che sono stati selezionati attraverso la valutazione di criteri ben definiti. I composti scelti devono essere oggetto di studio in molti articoli in letteratura e devono portare allo sviluppo di un processo utilizzabile per la produzione di altre sostanze, come accade nell'industria petrolifera. Il composto deve anche essere un'importante molecola di partenza, un building block per la bioraffineria, che può portare alla sintesi di molti altri prodotti in massicce quantità. Si riportano di seguito i dodici prodotti chimici derivati dalla biomasse (Tabella 1.1).

---

Acidi succinico, fumarico e malico
Acido 2,5-furandicarbossilico
Acido 3-idrossipropionico
Acido aspartico
Acido glucarico
Acido glutammico
Acido itaconico
Acido levulinico
3-idrossi butirrolattone
Glicerolo
Sorbitolo
Xilitolo, Arabinitolo

---

*Tabella 1.1: Elenco dei 12 prodotti chimici ad alto valore aggiunto derivanti dai carboidrati.*

#### 1.4 Conversione di Biomasse

La conversione di biomasse per l'ottenimento di fuels o chemicals può avvenire sommariamente in tre modi distinti<sup>5</sup>:

- Degradazione delle biomasse per gassificazione o pirolisi per produrre rispettivamente gas di sintesi o bio-oli. Questo processo porta alla formazione di combustibili primari piuttosto che di prodotti chimici.

- Conversione catalitica di molecole base (per esempio HMF) prodotte dalla bioconversione di fonti rinnovabili in prodotti chimici utili. Questo processo è già ampiamente utilizzato nell'industria ma è necessario migliorarne l'efficienza, studiando nuovi sistemi catalitici più attivi e più selettivi.
- Ricerca di nuove vie sintetiche basate su reazioni in singolo stadio per ridurre drasticamente i costi del processo. Alcuni prodotti possono essere isolati ed ottenuti puri dopo due o tre reazioni a cascata, ma si potrebbe migliorare enormemente l'economia del processo se si riuscissero ad ottenere questi prodotti per reazioni in un singolo stadio di materie prime come amido, cellulosa e trigliceridi.

La bioconversione di fonti rinnovabili porta alla formazione di diverse sostanze che possono essere convertite per produrre i building blocks d'interesse per l'industria chimica.

Si raggruppano le suddette sostanze nelle seguenti famiglie: polisaccaridi, lignina, oli vegetali, zuccheri, terpeni, acidi policarbossilici, glicerolo e furani.

#### 1.4.1 I polisaccaridi

La famiglia dei polisaccaridi è certamente la più importante in quanto è in grado di procurare una grande varietà di composti macromolecolari, sia per via diretta sia attraverso complessi procedimenti di sintesi. Sono già state scoperte e ampiamente utilizzate alcune molecole base appartenenti a questa famiglia, le cosiddette “platform molecules”, per la sintesi di prodotti appartenenti al ramo della chimica fine.

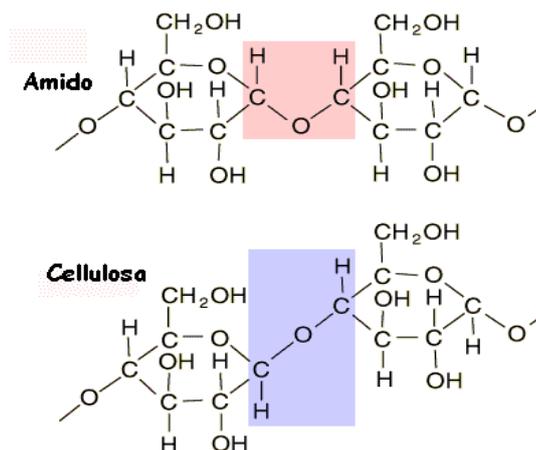
Fanno parte della categoria dei polisaccaridi i biopolimeri come la cellulosa, l'emicellulosa e l'amido. Contrariamente ai combustibili fossili, la cellulosa ha carattere ubiquitario ed è certamente il biopolimero presente in maggiore quantità su tutto il globo terrestre.

La cellulosa (Figura 1.3) è un polisaccaride lineare costituito da unità  $\beta$ -D-glucopiranosiche collegate attraverso un legame glicosidico di tipo  $\beta(1-4)$ : i due gruppi terminali di questo polimero non sono chimicamente equivalenti, poiché uno porta il normale gruppo  $C^4$ -OH (estremità non riducente) e l'altro porta il  $C^1$ -OH in equilibrio con la funzione aldeidica corrispondente (estremità riducente).

Questa struttura è responsabile delle peculiari proprietà della cellulosa, come il suo

carattere altamente idrofilo, la sua elevata energia superficiale, la biodegradabilità, la scarsa resistenza alla temperatura e l'elevata reattività associata alla presenza di tre gruppi ossidrilici in ciascuna unità glicosidica. Altra peculiare caratteristica della cellulosa è certamente la capacità di cristallizzare attraverso la formazione di un regolare network intra e intermolecolare, mediante la formazione di legami a idrogeno. L'elevata energia di coesione spiega il motivo per cui la cellulosa non passa allo stato liquido, dato che il suo punto di fusione si trova al di sopra del punto di degradazione. La cellulosa è presente in natura sotto forma di materiale fibroso, il cui ruolo è quello di fornire resistenza meccanica alle piante. Può incorporare nella sua struttura anche lignina ed emicellulosa, con funzione rispettivamente di elemento rinforzante e compatibilizzante. L'isolamento della cellulosa si effettua durante i processi tradizionali di lavorazione della polpa nell'industria cartaria e nei processi tipici della bioraffineria integrata.

Come la cellulosa, l'amido (Figura 1.3) è uno dei polisaccaridi più diffusi; tuttavia, mentre la prima svolge un ruolo di rinforzo, il secondo è una riserva energetica. Anche l'amido è formato da unità glicosidiche ma le sue catene non sono lineari come quelle della cellulosa; la sua struttura gli permette di essere molto più biodegradabile e digeribile dagli essere umani.



**Figura 1.3:** Strutture molecolari di amido e cellulosa

L'emicellulosa invece, a differenza di cellulosa e amido, presenta strutture macromolecolari più disordinate. Infatti è un polimero amorfo ed è presente nelle piante attorno alle fibre di cellulosa per conferire elasticità e flessibilità attorno alla struttura fibrosa.

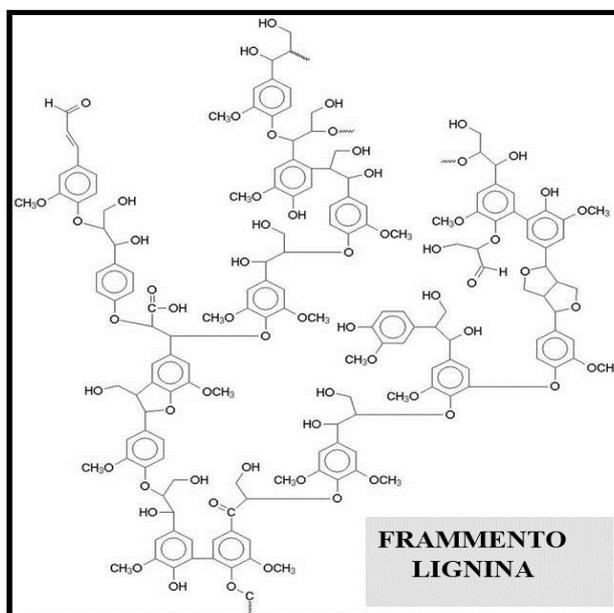
L'emicellulosa è un polimero formato da diversi zuccheri come glucosio, galattosio,



carattere altamente amorfo.

In natura la lignina, così come la cellulosa, è presente in grandi quantità: si può trovare nella parete cellulare, attorno al gel fibroso formato da cellulosa ed emicellulosa ed ha il ruolo di conferire un'ottima adesione alla parte legnosa della pianta ed agire da barriera protettiva dall'umidità.

Al giorno d'oggi è ampiamente accettato il fatto che la lignina si sintetizza in natura grazie all'azione enzimatica generando radicali liberi, i quali danno inizio alla classica polimerizzazione radicalica a catena per reazioni di accoppiamento dei vari monomeri con funzionalità fenoliche (i tre fondamentali monomeri precursori della lignina sono il cumaril alcol, coniferil alcol ed il sinapil alcol). A seguire viene riportata la struttura di un frammento di lignina (Figura 1.5).



*Figura 1.5: Struttura molecolare di un frammento di lignina*

### 1.4.3 Oli vegetali

Gli oli vegetali sono ampiamente sfruttati nell'industria per la produzione di saponi, inchiostri, plasticizzanti, resine e prodotti agrochimici. Nel corso degli ultimi anni questo notevole incremento nell'impiego degli oli vegetali sia quantitativamente che qualitativamente è stato coronato con l'inizio del loro utilizzo anche per la produzione di biodiesel<sup>8</sup>.

La struttura di questi prodotti naturali è essenzialmente quella dei trigliceridi,

caratterizzata da catene alifatiche di acidi grassi, che può variare per il numero di atomi di carbonio (da C12 a C22), per il numero di insaturazioni e per la presenza di gruppi ossidrilici od epossidici. Un trigliceride può essere costituito da catene alifatiche dello stesso tipo, ma generalmente è costituito da una miscela di trigliceridi, in cui le strutture predominanti sono al massimo due e comprendono circa il 70-80% della sua composizione.

Il parametro più rilevante per stabilire un criterio di classificazione degli oli vegetali è il grado di insaturazioni: in base al grado di C=C è infatti possibile definire se l'olio vegetale è più adatto per vernici, inchiostri o lacche ed il tipo di essiccazione a cui deve essere sottoposto.

Per quanto riguarda la produzione mondiale degli oli vegetali, circa l'80% è utilizzato nel settore alimentare, mentre il restante 20% è dedicato ad applicazioni industriali<sup>8</sup>.

#### 1.4.4 Gli zuccheri

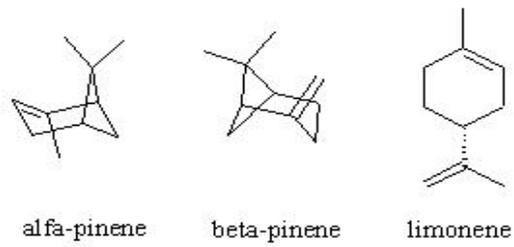
I carboidrati sono una fonte di building blocks molto sfruttata per la preparazione di una grande varietà di polimeri, che trovano impiego soprattutto nella biomedicina grazie alla loro biodegradabilità e biocompatibilità. Gli zuccheri come tali comprendono più di due funzionalità ossidriliche: nel caso in cui sia richiesto il loro utilizzo come monomeri per l'ottenimento di polimeri di tipo lineare è richiesta prima della fase di polimerizzazione una fase in cui si riducono a due i gruppi OH, attuabile attraverso adeguate procedure di protezione oppure mediante appropriate modifiche chimiche. Avendo la struttura tipica di un diolo possono essere impiegati come monomeri per la sintesi in modo diretto di poliesteri, poliuretani e policarbonati, ma anche poliammidi e poliimmidi dopo opportune modificazioni<sup>8</sup>.

#### 1.4.5 I terpeni e resine vegetali

Molti alberi come le conifere ed i pini secernono una resina che è stata sfruttata pienamente per millenni per un'enorme varietà di utilizzi. La frazione volatile della resina di pino, chiamata turpentine, è composta da una miscela di terpeni. I terpeni sono composti da unità isopreniche (2-metil-1,4-butadiene) e vengono classificati in base al numero di suddette unità che li compongono. In natura esistono una grande varietà di terpeni, che differiscono appunto per lo scheletro di base, la stereoisomeria ed i derivati

ossigenati.

I principali terpeni derivati dal turpentine sono  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene e limonene (Figura 1.6).



**Figura 1.6:** Strutture molecolari dei principali terpeni.

#### 1.4.6 Acidi policarbossilici

Alcuni tra gli acidi carbossilici più utilizzati industrialmente sono sicuramente l'acido citrico, l'acido tartarico e l'acido succinico. In particolare quest'ultimo è quello che trova maggiori applicazioni in campo industriale: si ottiene facilmente dalla fermentazione del glucosio e solitamente viene utilizzato per la sintesi di poliesteri, poliammidi<sup>9</sup> ed un largo spettro di composti interessanti, tra cui, ovviamente, strutture monomeriche. Di particolare interesse è il biopolimero PBS (polibutilene succinato) ed i suoi copolimeri, ottenibili attraverso polimerizzazione per condensazione tra l'acido succinico ed il 4-butilene<sup>9</sup>.

#### 1.4.7 Il glicerolo

L'espansione dell'utilizzo del biodiesel ha fatto sì che sia aumentata conseguentemente la disponibilità del glicerolo, con una produzione mondiale annua stimata intorno alle 2 Mt, corrispondente ad un prezzo inferiore ai 0.6 €/Kg<sup>8</sup>.

Tradizionalmente il glicerolo è sempre stato impiegato nell'industria dei cosmetici, in campo farmaceutico e nei prodotti per la cura della persona, ma studi recenti hanno valutato la possibilità di ottenere nuovi prodotti derivanti dalla conversione chimica del glicerolo stesso, anziché eseguire la copolimerizzazione in presenza di un altro monomero.

Sono infatti in corso numerosi studi riguardanti la polimerizzazione del glicerolo suddivisibili in due contesti: la sintesi di oligomeri del glicerolo e la preparazione di suoi polimeri o copolimeri applicando appropriate modifiche al monomero glicerolo.

L'impiego degli oligogliceroli sta nella produzione di cosmetici, lubrificanti ed additivi per i cibi e gli acidi carbossilici derivati dagli esteri degli oligogliceroli sono impiegati come stabilizzanti di emulsioni e agenti antistatici o antinebbia (in questo processo di produzione degli oligogliceroli vi è quindi lo sfruttamento positivo anche dei coprodotti).

#### 1.4.8 I furani

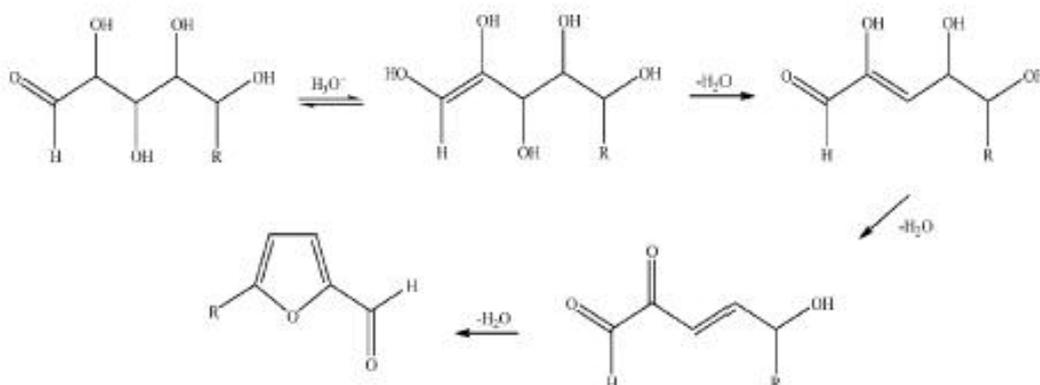
La chimica dei furani e dei loro derivati appare essere più interessante di quella descritta per gli altri monomeri (oli vegetali, terpeni e zuccheri) e polimeri (amido e cellulosa), perchè l'utilizzo di questi composti con l'obiettivo di ottenere dei materiali

macromolecolari più specifici può essere pianificato fino ad ottenere delle strategie sintetiche simili a quelle adottate e sviluppate per il petrolio, il carbone ed i gas naturali.

Un altro aspetto rilevante è che da una coppia di furani di prima generazione è possibile ottenere una grande varietà di composti.

Uno dei capostipiti di questa famiglia è senza dubbio il furfurale (2-furancarbossialdeide), ottenibile per depolimerizzazione idrolitica in ambiente acido dai pentosi, zuccheri a 5 atomi di carbonio, che si trovano nei residui della lavorazione del legno e negli scarti prodotti in agricoltura.

Anche il 5-metilfurfurale può essere ottenuto con lo stesso procedimento sintetico del furfurale, la differenza dal furfurale risiede semplicemente nel fatto che si ottiene dagli esosi (zuccheri a 6 atomi di carbonio). Il meccanismo di formazione dei furani sopracitati è illustrato in Schema 1.3.

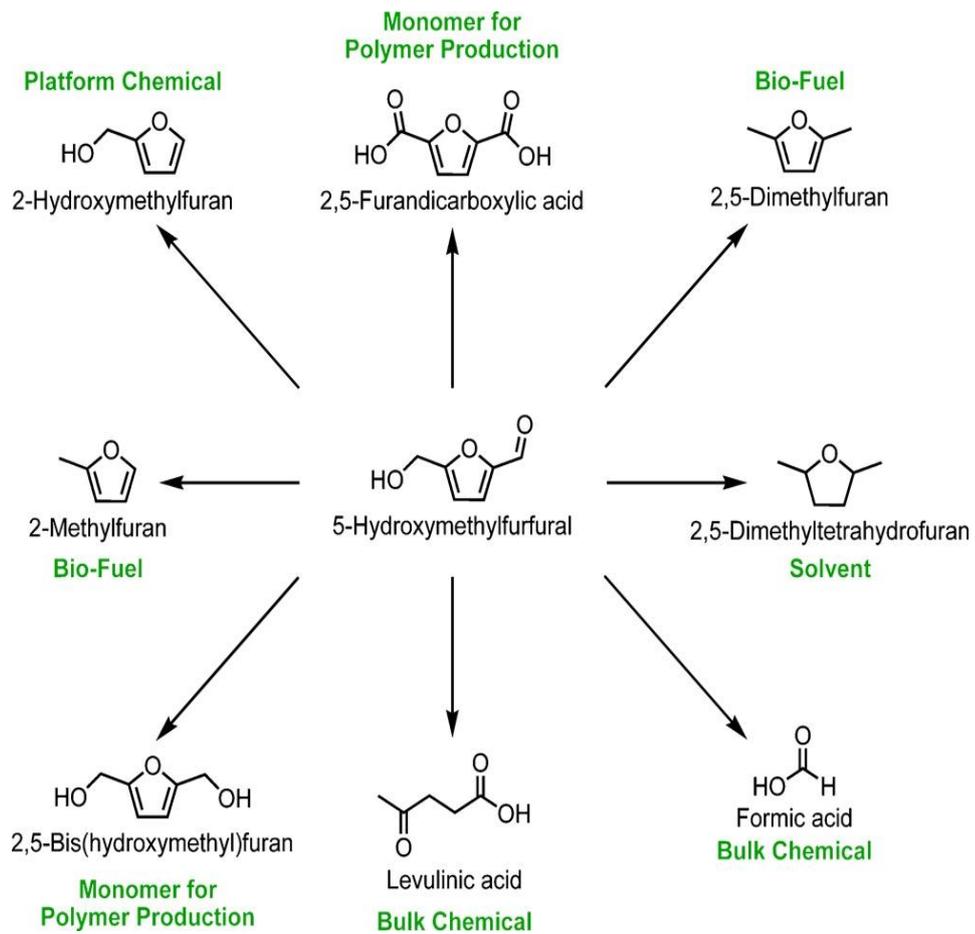


**Schema 1.3:** Meccanismo di formazione del furfurale ( $R=H$ ) e del 5-metilfurfurale ( $R=CH_3$ )<sup>8</sup>.

La maggior parte del furfurale è convertita in alcol furfurilico, che è utilizzato come precursore per la sintesi di resine con numerose applicazioni, compreso il campo high-tech, il cui mercato è in costante ampliamento<sup>8</sup>.

Il secondo derivato fondamentale appartenente alla famiglia dei furani è il 5-idrossimetilfurfurale (HMF): viene sintetizzato a partire da zuccheri a 6 atomi di carbonio con un meccanismo di reazione simile a quello riportato in Schema 1.3, ma la produzione industriale è stata ritardata a causa delle difficoltà emerse nel recupero del prodotto. In questo senso è stato effettuato uno sforzo sostanziale negli ultimi anni per realizzare ed ottimizzare nuovi processi e catalizzatori, come dimostrabile dal notevole aumento di pubblicazioni riguardanti questo argomento. L'HMF può poi essere convertito nella rispettiva dialdeide (2,5-furandicarbossialdeide), nel diacido (acido 2,5-

furandicarbossilico), nel diolo (2,5-diidrossimetilfurano) ed in altri prodotti estremamente utili per l'industria chimica (Schema 1.4).



*Schema 1.4: Principali prodotti derivanti dall'HMF.*

## 1.5 Il 5-Idrossimetilfurfurale (HMF)

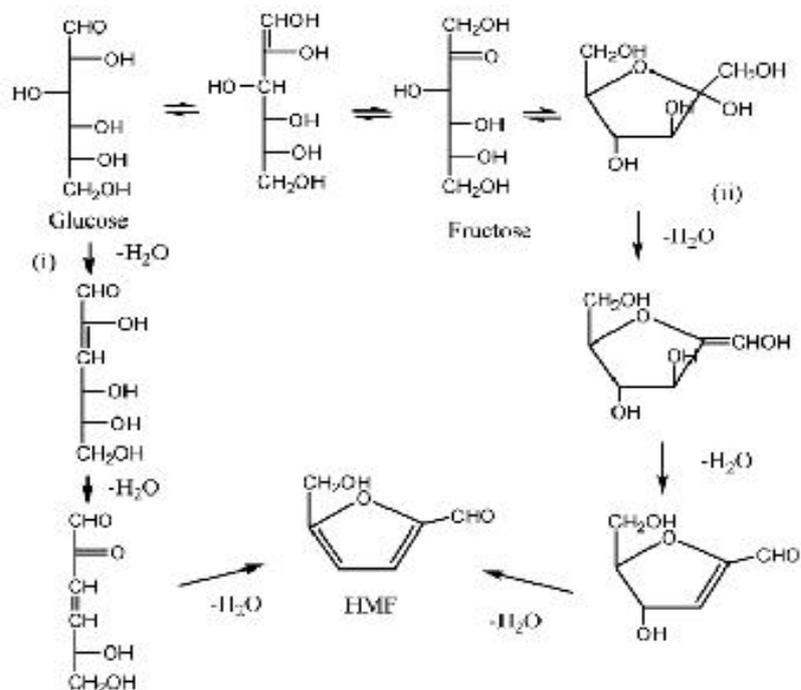
L'HMF è un importante composto derivato dalle biomasse perché è un intermedio chiave per la sintesi di un'ampia varietà di prodotti chimici tra cui il 2,5-diidrossimetilfurano (BHMF) e l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) ed anche combustibili alternativi<sup>10,11</sup> tra cui il 2,5-dimetilfurano (DMF).

### 1.5.1 Sintesi

L'HMF è sintetizzato principalmente attraverso la disidratazione dei monosaccaridi, attraverso la perdita di tre molecole di acqua. Disaccaridi e polisaccaridi come saccarosio e cellulosa possono essere utilizzati come reagenti di partenza, ma è necessario effettuare una reazione di idrolisi per avere la depolimerizzazione. Il catalizzatore più efficiente per l'idrolisi del saccarosio è basico: ciò crea un notevole disagio in quanto la disidratazione dei monomeri è promossa da catalizzatori acidi.

Un altro stadio problematico è l'isolamento del prodotto finale ottenuto dopo la sintesi: l'HMF non si estrae facilmente dalla fase acquosa, poiché il coefficiente di distribuzione tra la fase organica e la fase acquosa non è così favorevole<sup>12,13</sup>. Questo inconveniente può essere superato utilizzando solventi organici come diclorometano (DCM), etil acetato, tetraidrofurano (THF), dietil etere e acetone, che sono ottimi solventi di estrazione. L'utilizzo di questi solventi può apportare notevoli miglioramenti nella sintesi dell'HMF, evitando la formazione di molti sottoprodotti come ad esempio polimeri. I solventi organici polari come il dimetilsolfossido (DMSO) o la dimetilformammide (DMF) hanno un elevato punto di ebollizione e data la reattività dell'HMF alle alte temperature, è necessario evitare la distillazione. La disidratazione degli esosi viene effettuata usando una grande varietà di catalizzatori: acidi organici (acido ossalico e maleico), inorganici ( $\text{H}_2\text{SO}_2$  e  $\text{HCl}$ )<sup>14</sup>, sali organici ed inorganici<sup>15,16</sup> e solidi di carattere acido (resine a scambio ionico<sup>17</sup>, zeoliti<sup>18</sup> e  $\text{VOPO}_4$ <sup>19</sup>).

Il meccanismo di disidratazione del fruttosio e del glucosio può avvenire sia partendo dalla molecola lineare sia sulla trasformazione del sistema ciclico (Schema 1.5).



*Schema 1.5: Meccanismo di disidratazione degli esosi<sup>3</sup>.*

La reattività degli aldosi è nettamente inferiore a quella dei chetosi e ciò è facilmente comprensibile se si pensa che il glucosio lo si trova prevalentemente in forma ciclica, a differenza del fruttosio che ha una struttura ad anello meno stabile<sup>20</sup>. Il processo di enolizzazione è lo stadio determinante per la formazione di HMF partendo dal glucosio; questo monosaccaride però enolizza in basse quantità ed è quindi più conveniente partire dal fruttosio, che permette di ottenere maggiore selettività. Il processo più efficiente è quello di disidratazione del fruttosio in catalisi acida, che può essere ottenuto dal saccarosio o dall'inulina per catalisi acida, oppure dall'isomerizzazione selettiva del glucosio.

Sono stati studiati diversi mezzi per la disidratazione di esosi e pentosi: i processi in fase acquosa sono in assoluto i più consoni dal punto di vista ambientale, ma purtroppo questi sono anche i meno selettivi e le rese in HMF risultano basse. Infatti, l'HMF in soluzione acquosa con pH acido forma acido formico ed acido levulinico<sup>21</sup>. Un'altra reazione parallela che può avvenire durante la sintesi dell'HMF è l'autocondensazione fino a formare polimeri ad alto peso molecolare. Usando catalizzatori eterogenei acidi a base di niobio e vanadio fosfato sono state ottenute elevate selettività di HMF (>80%) dal fruttosio in mezzo acquoso ma la conversione del fruttosio è molto bassa (25-50%)<sup>22,23</sup>. Sono stati utilizzati anche solventi organici altobollenti come DMSO<sup>24</sup> e N-

metilpirrolidone<sup>25</sup>; la resa più elevata è stata ottenuta con il DMSO (70-90%), utilizzando come catalizzatore resine acide. Il vantaggio nell'utilizzo di questo solvente è l'assenza di produzione di acido umico e levulinico; lo svantaggio è la difficoltà di separazione dell'HMF prodotto e la formazione di sottoprodotti tossici a base di zolfo.

Negli ultimi anni sono stati sviluppati nuovi sistemi catalitici come la sintesi di HMF in soluzione acquosa in condizioni supercritiche a 240°C e gli unici sottoprodotti ottenuti sono stati polimeri solubili.

### 1.5.2 Applicazioni sintetiche dell'HMF

Le possibili applicazioni sintetiche dell'HMF sono strettamente legate alla natura dei gruppi funzionali presenti e alla presenza dell'anello furanico. Si possono infatti effettuare trasformazioni del gruppo aldeidico, reazioni sul gruppo alcolico e sull'anello furanico, riduzioni ed ossidazioni selettive.

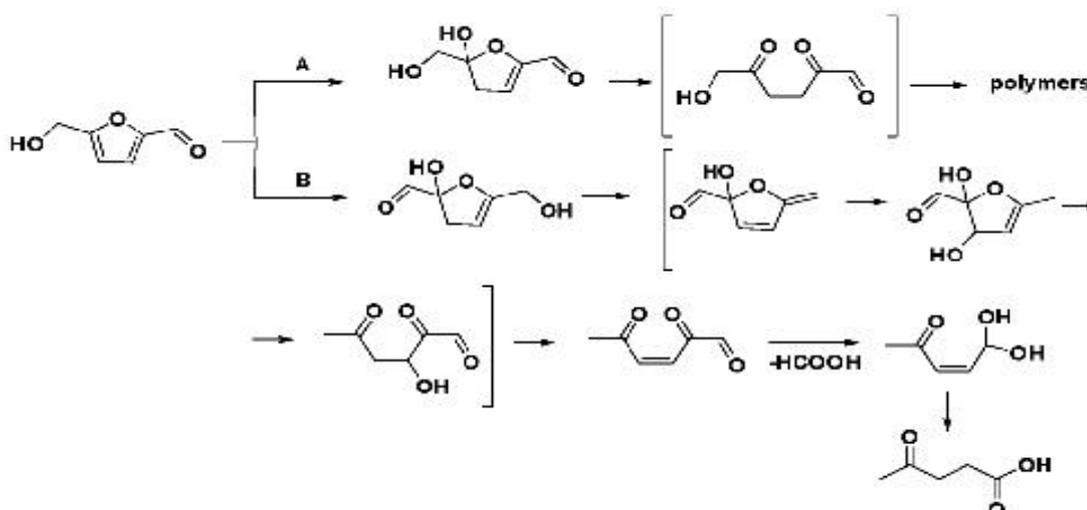
#### *Trasformazioni del gruppo aldeidico.*

Un'amminazione riduttiva può essere effettuata sul gruppo formile dell'HMF in atmosfera di H<sub>2</sub>, in NH<sub>3</sub> e con Nickel Raney<sup>26</sup> come catalizzatore per ottenere 2-(idrossimetil)-5-(aminometil)-furan, intermedio per successive trasformazioni.

Un'altra reazione che coinvolge il gruppo aldeidico è la condensazione aldolica, la quale avviene in presenza di uno o due equivalenti di acetone ed è una strategia sintetica per ottenere composti biologicamente attivi ed intermedi per la sintesi di biofuels.

#### *Reazioni dell'anello furanico.*

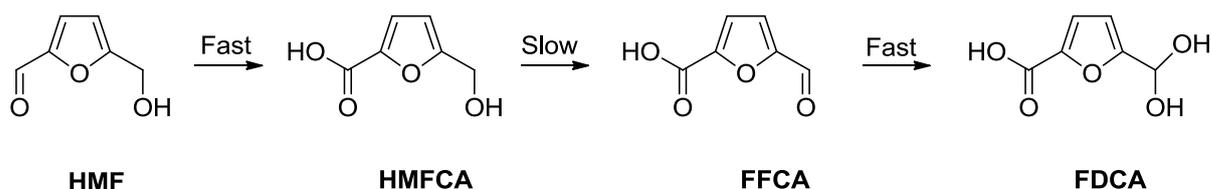
É noto che l'apertura dell'anello furanico avviene in condizioni acide. Numerosi studi sulla cinetica della reazione di degradazione dell'HMF ad acido levulinico sono stati effettuati in funzione dei catalizzatori acidi, del range di temperatura e delle concentrazioni. L'acido levulinico, assieme ai suoi derivati, è un importante building block per la produzione di polimeri, carburanti e suoi additivi<sup>27</sup>. L'apertura dell'anello avviene in due modi: con addizione 2,3 di due molecole d'acqua all'HMF (percorso A in Schema 1.6) per dare inizio alla polimerizzazione oppure attraverso addizione 4,5 di due molecole di H<sub>2</sub>O all'HMF (percorso B in Schema 1.6) per ottenere acido levulinico ed acido formico.



*Schema 1.6:* Sono mostrate due vie di idrolisi dell'anello furanico dell'HMF.

### Ossidazione

L'ossidazione dell'HMF può essere effettuata selettivamente sul gruppo aldeidico o sul gruppo ossidrilico per ottenere rispettivamente l'acido 5-idrossimetil-2-furancarbossilico (HMFCFA) e il 2,5-diformilfurano (DFF) oppure può avvenire su entrambi i gruppi funzionali: in questo caso si ha la formazione dell'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA), un potenziale composto biorinnovabile che si può utilizzare nelle sintesi di materiali polimerici. È stato scoperto che il meccanismo di reazione per la sintesi dell'FDCA prevede un'ossidazione veloce dell'HMF a HMFCFA, che si accumula nel mezzo di reazione. L'HMFCFA è successivamente ossidato ad acido 5-formil-2-furancarbossilico (FFCA), che si converte rapidamente in FDCA come riportato in Schema 1.7<sup>28</sup>.



*Schema 1.7:* Schema di reazione dell'ossidazione dell'HMF<sup>29</sup>.

In letteratura sono riportati alcuni interessanti esempi relativi all'ossidazione dell'HMF a

FDCA, utilizzando catalizzatori a base di nanoparticelle di Au supportate su  $\text{TiO}_2$  in soluzione acquosa di NaOH, a temperatura ambiente e 20 atm di  $\text{O}_2$ <sup>30</sup>.

### Reazioni del gruppo alcolico

Il gruppo alcolico dell'HMF può essere facilmente sostituito con un alogeno portando alla formazione dell'alogenuro corrispondente, utile intermedio per la sintesi di derivati dell'HMF grazie alla sua elevata reattività.

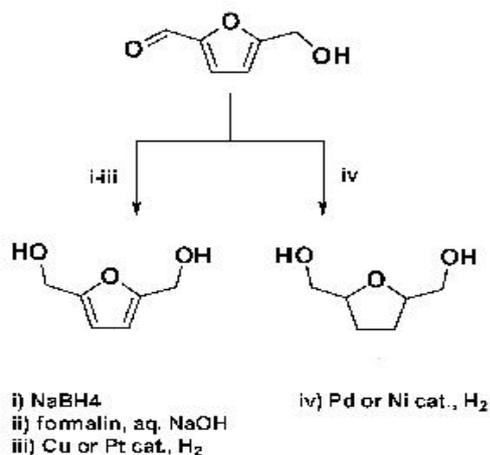
### Riduzione

La riduzione selettiva del gruppo formile dell'HMF porta alla formazione del diolo 2,5-diidrossimetilfurano (BHMF), che è un'importante molecola base per la produzione di polimeri e schiume poliuretaniche<sup>31</sup>.

Questa reazione di idrogenazione selettiva per ottenere il BHMF può avvenire con  $\text{NaBH}_4$ , ma anche con NaOH acquoso; catalizzatori di Nickel, cromo di Cu, ossido di cobalto ed ossidi di molibdeno risultano essere efficaci in tale trasformazione<sup>32</sup>.

Tipici catalizzatori utilizzati in fase acquosa per la riduzione dell'HMF a BHMF sono Pt/C,  $\text{PtO}_2$  e  $2\text{CuO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ , mentre l'utilizzo di Pd/C<sup>33</sup> o Nickel Raney<sup>34-36</sup> porta come prodotto predominante l'anello furanico totalmente idrogenato (2,5-bis(idrossimetil)tetraidrofurano), il quale ha vasto impiego come solvente. In entrambi i casi sono richieste condizioni di reazione di alte temperature (nel range tra i 140°C ed i 200°C) e pressioni di  $\text{H}_2$  intorno a 70-75atm.

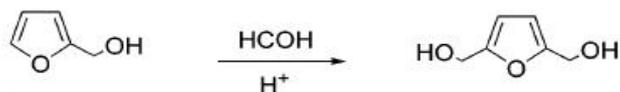
Nello Schema 1.8 sono riportate le rispettive sintesi dei due prodotti.



**Schema 1.8:** Sintesi di BHMF e di 2,5(diidrossimetil)tetraidrofurano a partire dall'HMF

Un altro modo per ottenere il BHMF è seguire la via catalitica che parte dai pentosi,

attraverso idrossimetilazione del furfurale o del furfurilalcol con formaldeide, come riportato nello schema di reazione 1.9.



**Schema 1.9:** Idrossimetilazione del metilfurfurale con formaldeide per ottenere il BHMF

La sintesi di BHMF attraverso idrossimetilazione del furfurilalcol con la formaldeide richiede condizioni leggermente acide. Così è possibile ottenere BHMF in rese pari a 75-80% utilizzando acido acetico come solvente e catalizzatore<sup>37</sup>.

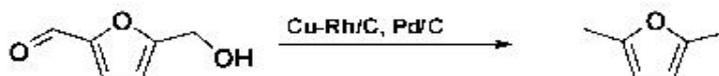
Tuttavia, in presenza di catalizzatori acidi solidi, come ad esempio resine a scambio ionico carbossilico nella loro forma H<sup>+</sup> si ottengono rese in BHMF relativamente basse (25-30%) dopo 120 ore di reazione<sup>38</sup>.

In opposizione, zeoliti di modernite idrofobica hanno mostrato eccellente attività e selettività quando l'idrossimetilazione del furfurilalcol viene effettuata con formaldeide acquosa, portando a rese selettive in BHMF.

Zeoliti con un basso rapporto Si/Al sono generalmente considerate inattive in soluzioni acquose, a causa del fatto che un elevato carattere idrofilico favorisce l'assorbimento d'acqua impedendo così l'assorbimento del materiale organico.

Zeoliti con alto contenuto in Silicio, come ad esempio le moderniti dealluminate con rapporto Si/Al > 40 vengono considerate idrofobiche, assorbendo poca acqua oppure non assorbendola affatto. Quindi, ci si aspetterebbe che questi materiali abbiano elevata attività come catalizzatori acidi solidi in fase acquosa. Infatti, Lecompte e collaboratori<sup>39</sup> hanno eseguito l'idrossimetilazione del furfurilalcol con formaldeide acquosa utilizzando come catalizzatore acido una modernite idrofobica con Si/Al=100 a bassa temperatura (40-50°C): si è ottenuta conversione del furfurilalcol pari a circa 80-90%, con selettività in BHMF > 95%.

É inoltre possibile ottenere la riduzione sia del gruppo aldeidico che del gruppo alcolico, attraverso una via di sintesi a singolo stadio, ottenendo il 2,5-dimetilfurano (DMF), molecola di interesse particolare per il suo alto contenuto energetico ed il suo potenziale utilizzo come biocarburante (Schema 1.10).



*Schema 1.10: Schema di sintesi del DMF partendo dall'HMF*

Roman Leshkov et al. hanno riportato recentemente un processo per la produzione del DMF a due stadi. L'HMF (ottenuto dal D-fruttosio in reattore bifasico) sotto atmosfera di  $H_2$  trattato con un catalizzatore di rame e rutenio supportato su carbonio (CuRu/C) porta a rese molto buone (76-79%) in DMF<sup>40</sup>. Un altro studio recente riguardante la sintesi del DMF è stato effettuato da Binder e collaboratori: in tal studio si riporta l'idrogenolisi di HMF greggio ottenuto da paglia di mais in presenza di CuRu/C, portando a resa in DMF pari al 49%<sup>41</sup>.

Un ultimo studio in ordine cronologico riguardante tale reazione è quello che riporta l'idrogenazione di HMF sia pulito che greggio ottenuto dalla deidratazione del fruttosio in una miscela di 1-etil-3-metilimidazolo cloruro (EMIMCl) ed acetonitrile promossa da metalli di transizione supportati su carbonio. In questo caso si osserva la formazione di una serie di prodotti, ed in particolare il 2,5-dimetilfurano. Il catalizzatore più attivo per tale reazione è Pd/C, che porta ad una resa in DMF pari al 16% su una conversione totale dell'HMF pari al 47%.

Lo stato dell'arte per quanto riguarda le reazioni di idrogenazione in fase omogenea dell'HMF per l'ottenimento di BHMF e DMF è ancora agli albori e necessita di ulteriori studi<sup>42</sup>.

In questo ambito si inserisce l'obiettivo di questo lavoro di tesi che è quello di valutare l'attività di un catalizzatore omogeneo a base di rutenio, del quale verrà descritto in dettaglio il funzionamento nel prossimo capitolo, nell'idrogenazione selettiva dell'HMF.

- <sup>1</sup>J.N. Chieda, G.W. Huber and J.A. Dumesic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 7164.
- <sup>2</sup>BP Statistical Review of Energy **2006**  
[http://www.bp.com/liveassets/bp\\_internet/globalbp/globalbp\\_uuk\\_English/publications/energy\\_reviews\\_2006/STAGING/local\\_assets/downloads/powerpoint/statistical\\_review\\_full\\_report\\_slidepack\\_2006.ppt](http://www.bp.com/liveassets/bp_internet/globalbp/globalbp_uuk_English/publications/energy_reviews_2006/STAGING/local_assets/downloads/powerpoint/statistical_review_full_report_slidepack_2006.ppt).
- <sup>3</sup>M.J. Climent, A. Corma and S. Iborra, *Green Chemistry*, **2011**, *13*, 520.
- <sup>4</sup>*The Roadmap for Biomass Technologies in the U.S.*, Biomass R&D Technical Advisory Committee, US Department of Energy, Accession No ADA 436527, **2002**.
- <sup>5</sup>P. Gallezot, “Catalysis of renewables: from feedstock to energy production”, edited by Gabriele Centi e Ritger A. Van Santen, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA Weinheim, **2007**, 53.
- <sup>6</sup>P.T. Anastas and J.C. Warner *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, **1998**, 30.
- <sup>7</sup>J.J.Bozell and G.R. Petersen, *Green Chem.*, **2010**, *12*, 539.
- <sup>8</sup>A. Gandini, *Green Chem.*, **2011**, *13*, 1061.
- <sup>9</sup>I. Bechthold, K Bretz, S. Kabasci, R. Kopizky and A. Springer, *Chem. Eng. Technol.*, **2008**, *31*, 647.
- <sup>10</sup>A. Corma, S. Iborra and A. Velty, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2411.
- <sup>11</sup>Y. Roman-Leshkov, C.J. Barret, Z.Y. Liu and J.A. Dumesic, *Nature*, **2007**, 447, 982.
- <sup>12</sup>B.F.M. Kuster, *Starch/Staerke*, **1990**, *42*, 314.
- <sup>13</sup>A. Cukalovic and C.V. Stevens, *Green Chem*, **2010**, *12*, 1201.
- <sup>14</sup>F.S. Asghari and H. Yoshida, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2006**, *45*, 263.
- <sup>15</sup>C. Fayet and J. Gelas, *Carbohydr. Res.*, **1983**, *122*, 59.
- <sup>16</sup>S. K. Tyrlik, D. Szerszen, M. Olejnik and W. Danikiewicz, *Carbohydr. Res.*, **1999**, *315*, 268.
- <sup>17</sup>D. Mercadier, L. Rigal, A. Gaset and J. P. Gorrichon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1981**, *31*, 489.
- <sup>18</sup>C. Moreau, R. Durand, C. Pourcheron and S. Razigade, *Ind. Crops Prod.*, **1994**, *3*, 85.
- <sup>19</sup>C. Carlini, P. Patrono, R. Galletti, A. Maria and G. Sbrana, *Appl. Catal., A*, **2004**, 275, 111.
- <sup>20</sup>H.E. Vandam, A.P.G. Kieboom and H. Vanbekkum, *Starch/Staerke*, **1986**, *38*, 95.
- <sup>21</sup>M.K. Rapp, *Eur Pat.*, EP 0230250, **1987**.
- <sup>22</sup>C. Carlini, M. Giuttari, A.M.R. Galletti, G. Sbrana, T. Armaroli and G. Busca, *Appl. Catal. A*, **1999**, *183*, 295.

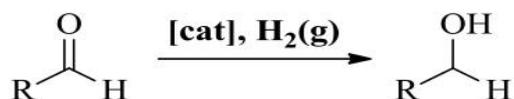
- <sup>23</sup>C. Carlini, P. Patrono, A.M. Raspolli Galletti and G. Sbrana, *Appl. Catal. A*, **2004**, 275, 111.
- <sup>24</sup>R.M. Musau and R.M. Munavu, *Biomass*, **1987**, 13, 67.
- <sup>25</sup>A. Sanborn, *World Pat.* WO 2006/063220, **2006**.
- <sup>26</sup>R. Villard, F. Robert, I. Blank, G. Bernardinelli, T. Soldo and T. Hofmann, *J. Agric. Food Chem.*, **2003**, 51, 4040.
- <sup>27</sup>D.M. Alonso, J.Q. Bond and J.A. Dumesic, *Green Chem.*, **2010**, 12, 1493.
- <sup>28</sup>A. Lolli, “Sintesi di catalizzatori supportati Au/Cu e studio della loro reattività per l’idrogenazione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale”, Tesi di Laurea Magistrale in Chimica Industriale AA. **2010-2011**, Università degli studi di Bologna.
- <sup>29</sup>T. Pasini, M. Piccinini, M. Blosi, R. Bonelli, S. Albonetti, N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, M.Sankar, Q. He, C.J. Kiely, G.J. Hutchings and F. Cavani, *Green Chem.*, **2011**, 13, 2091.
- <sup>30</sup>Y.Y. Gorbanev, S.K. Klitgaard, J.M. Woodley, C.H. Christensen and A. Riisager, *ChemSusChem*, **2009**, 2, 672.
- <sup>31</sup>A.A. Rosatella, S.P. Simeonov, R.F.M. Frade and C.A. Afonso, *Green Chem.*, **2011**, 13, 754.
- <sup>32</sup>A. Faury, A. Gaset and J.P. Gorrichon, *Inf. Chim.*, **1981**, 214, 203.
- <sup>33</sup>V. Schiavo, G. Descotes and J. Mentech, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **1991**, 704-711.
- <sup>34</sup>W. N. Haworth, W. G. M. Jones and L. F. Wiggings, *J. Chem. Soc.*, **1945**, 393-396.
- <sup>35</sup>G. C. A. Luijkx, N. P. M. Huck, *Heterocycles*, **2009**, 1037-1044.
- <sup>36</sup>C. Moreau, M.N. Belgacem and A. Gandini, *Top. Catal.*, **2004**, 7, 11.
- <sup>37</sup>Pentz, W. J. GB Patent 2131014, **1984**.
- <sup>38</sup>Iovel, I.; Goldberg, Y.; Shymanska, M. *J. Mol. Catal.* **1989**, 57, 91.
- <sup>39</sup>Lecomte, J.; Finiels, A.; Geneste, P.; Moreau, C. *Appl. Catal. A*. **1998**, 133, 283.
- <sup>40</sup>S. Lima, P. Neves, M. M. Antunes, *Appl. Catal.*, **2009**, 93-99.
- <sup>41</sup>R. Villard, F. Robert, G. Berardinelli, *J. Agric. Food Chem.*, **2003**, 4040-4045.
- <sup>42</sup>M. Chidambaram and A. Bell, *Green Chem*, **2010**, 12, 1253-1262

## CAPITOLO 2: Catalizzatori a base di Rutenio

### 2.1 Idrogenazione catalitica dei doppi legami polari – lo stato dell'arte

L'idrogenazione in fase omogenea gioca un ruolo fondamentale nello sviluppo della catalisi ed è probabilmente il tipo di reazione omogenea catalizzata maggiormente studiata.

In particolare l'idrogenazione catalitica di doppi legami polari (Schema 2.1) è una reazione chiave in chimica fine e, in questo ambito, lo sfruttamento di meccanismi bifunzionali metallo-legante sta portando ottimi risultati verso la riduzione selettiva di doppi legami polari che lascino intatti i doppi legami aromatici<sup>1</sup>.



*Schema 2.1: Azione richiesta dai catalizzatori in analisi sulle aldeidi.*

Questo tipo di meccanismo, che verrà descritto più in dettaglio nei prossimi paragrafi, è favorito da complessi dei metalli di transizione che contengono idrogeni acidi ed idrurici, che possono essere trasferiti a specie insature polari in condizioni blande. Ad oggi, i migliori risultati sono stati ottenuti con catalizzatori a base di rutenio(II).

### 2.2 Idrogenazione di doppi legami polari con catalizzatori a base di rutenio

I catalizzatori omogenei a base di rutenio sono conosciuti da almeno 40 anni e stanno dimostrando di essere fra i migliori catalizzatori per questa reazione<sup>2</sup>. Sono stati sviluppati complessi di rutenio che lavorano con ottime attività e selettività, specialmente nel caso della riduzione di doppi legami polari, superando spesso le performance dei metalli storicamente impiegati per l'idrogenazione in fase omogenea (Rh e Ir)<sup>3</sup>.

Il ciclo catalitico può essere suddiviso in due fasi:

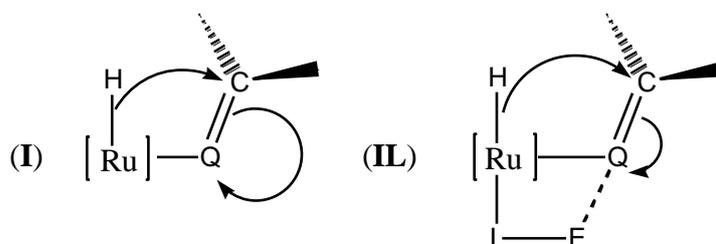
- La reazione dell'idruro con il composto insaturo
- La rigenerazione dell'idruro dall'H<sub>2</sub>

### 2.2.1 Trasferimento di idruro

Meccanismo a sfera interna I meccanismi classici nelle reazioni di catalisi omogenea che coinvolgono metalli di transizione portano alla formazione di prodotti attraverso la coordinazione del reagente al metallo centrale. Quindi si ritiene che l'idrogenazione di doppi legami polari da idruri di rutenio coinvolga la coordinazione dell'aldeide, chetone o immina ad un sito vacante di rutenio(II) generato per dissociazione di un legante, spesso il solvente.

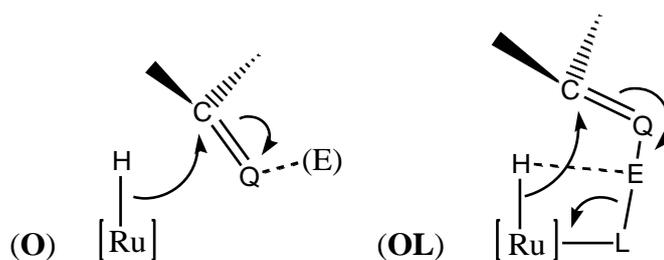
Questa coordinazione nella sfera interna, o prima sfera di coordinazione, permette l'attivazione elettrofilica del carbonio del gruppo carbonilico o imminico dallo ione metallico cosicché un legante idrurico in *cis* possa migrare su questo carbonio in  $\beta$  al metallo (figura 2.1).

In alcuni esempi il legante ancillare L, normalmente contenente un idrogeno acido legato ad un gruppo donatore, aumenta l'attivazione del substrato insaturo verso l'attacco dell'idruro come mostrato in figura 2.1.



**Figura 2.1:** Attacco dell'idruro sul substrato insaturo coordinato (aldeide, chetone ( $Q=O$ ) o immina ( $Q=NR$ )) nella prima sfera di coordinazione. La notazione  $[Ru]$  si riferisce allo ione (di solito  $Ru(II)$ ) ed ai relativi leganti ancillari. La notazione  $IL$  indica l'addizionale attivazione da parte di un elettrofilo ( $E = H^+, M^+$ ) su di un legante ancillare.

Meccanismo a sfera esterna Attraverso meccanismi non classici il trasferimento di idruro al substrato può invece operare attraverso il coinvolgimento della seconda sfera di coordinazione (meccanismo a sfera esterna) del complesso di rutenio (figura 2.2)<sup>4</sup>. La presenza di un elettrofilo esterno o internamente legato ad un legante ancillare attiva il carbonio di un gruppo  $C=O$  o  $C=NR$ , che normalmente presenta una scarsa affinità per l'idruro. Queste reazioni si prestano quindi alla idrogenazione selettiva dei doppi legami polari rispetto ai doppi legami  $C=C$ .



**Figura 2.2:** Attacco a sfera esterna dell'idruro sull'aldeide o il chetone ( $Q=O$ ) o l'immina ( $Q=NR$ ) insaturi. Normalmente un elettrofilo ( $E$ ) spesso inserito in un legante ancillare assiste queste reazioni.

Per i meccanismi in cui i leganti sono direttamente coinvolti nel ciclo catalitico Noyori ha coniato il termine “catalisi bifunzionale metallo-legante”<sup>5</sup>.

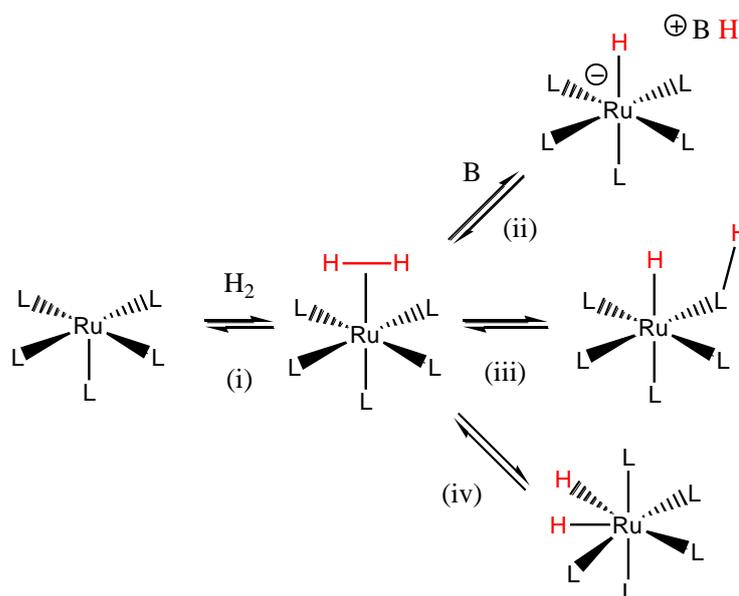
Tipicamente in questi casi il legante ancillare contiene un protone nel legante ( $E=H$  in figura 2.2) che può essere trasferito quando viene trasferito l'idruro.

L'assegnazione di uno dei due meccanismi è abbastanza arbitraria in molti casi, in quanto è spesso difficile distinguere tra le due alternative.

Quello che è certo è che per un meccanismo assistito dal legante i catalizzatori devono avere un legante ancillare in posizione *cis* rispetto all'idruro, che assiste lo step di trasferimento idrurico. In più questo legante deve possedere un gruppo OH o NH o un elettrofilo associato come ad esempio uno ione  $K^+$ .

## 2.2.2 Formazione dell'idruro di rutenio

L'attivazione dell'idrogeno gassoso all'interno del ciclo catalitico avviene normalmente attraverso la coordinazione dell'idrogeno come legante  $\eta^2$  al sito vacante del complesso di rutenio<sup>2</sup>. Nella maggioranza dei casi che coinvolgono il Ru(II) questo legante subisce di seguito lo splitting eterolitico per dare l'idruro di rutenio ed una base protonata (Schema 2, ii).



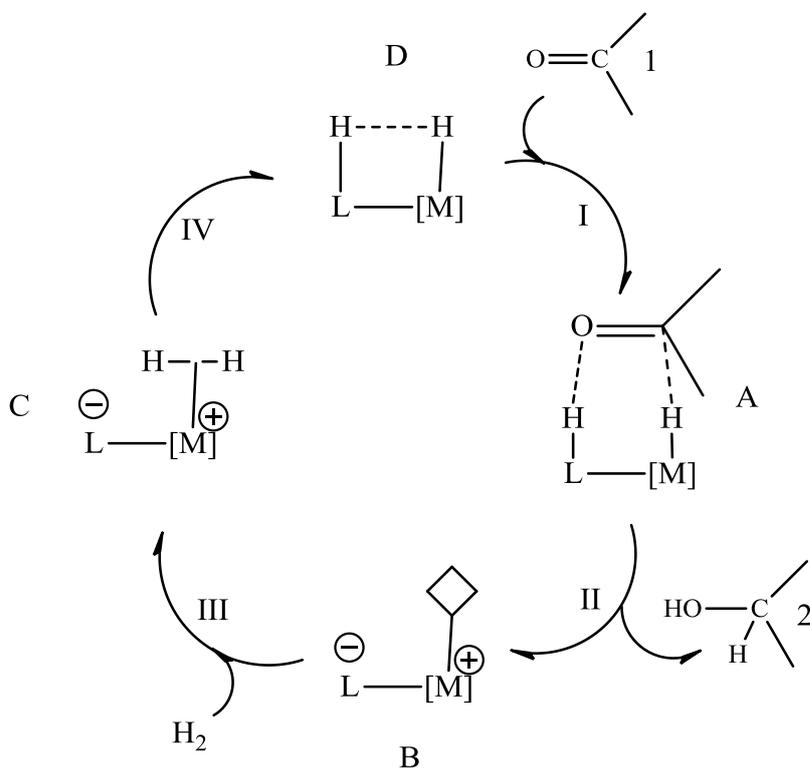
**Schema 2.2.** Formazione di idruri di rutenio per reazione con idrogeno

In presenza di determinati leganti, come descritto in precedenza, lo splitting eterolitico può essere intramolecolare per dare l'idruro ed un legante ancillare protonato (Schema 2, iii). Altra possibilità di attivazione dell'idrogeno risiede nell'addizione ossidativa dell'idrogeno al Ru(II) che porta alla formazione di un complesso diidruro di Ru(IV) (Schema 2, iv)

E' stato dimostrato che i cicli catalitici che seguono meccanismi a sfera esterna e che coinvolgono direttamente il legante ancillare operano in condizioni più blande rispetto agli altri. Nel seguito della discussione l'attenzione sarà quindi concentrata su questo tipo di meccanismo.

Nello Schema 2.3 è riportato il ciclo catalitico completo relativo al meccanismo non-classico a sfera esterna per l'idrogenazione di doppi legami polari. Questo meccanismo

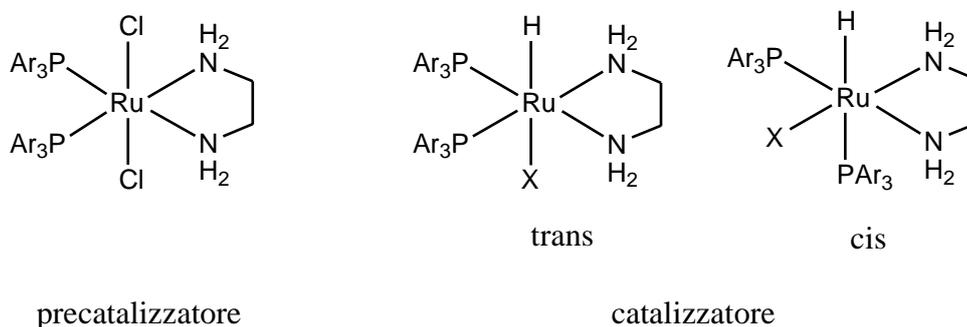
coinvolge un idruro sul metallo ed un protone su uno dei leganti ancillari in una posizione che consenta la formazione di un'interazione idrurica-protonica (struttura **A** in schema 2.3). Il substrato coordina nel primo step (**I**) formando un'interazione di sfera esterna fra gli atomi del suo doppio legame polare e protone e idruro del complesso **D**. Questa interazione permette il trasferimento simultaneo dell'idruro e del protone (step **II**) producendo il substrato idrogenato **2** ed il complesso di rutenio con un sito vacante di coordinazione **B**. Questo complesso a 16 elettroni è normalmente stabilizzato dalla donazione  $\pi$  dal legante deprotonato verso l'orbitale d-vuoto del metallo. L'idrogeno gassoso può di seguito essere coordinato al sito vacante (**III**) producendo un complesso di di-idrogeno intermedio **C**. Il legante di-idrogeno si rompe eteroliticamente nello step **IV** per riformare il complesso idrurico originale **D**.



**Schema 2.3:** Schema generale per l'idrogenazione di doppi legami polari con H<sub>2</sub> gassoso. L'aggiunta di idruro al substrato nella sfera esterna di coordinazione è assistita dal legante ancillare.

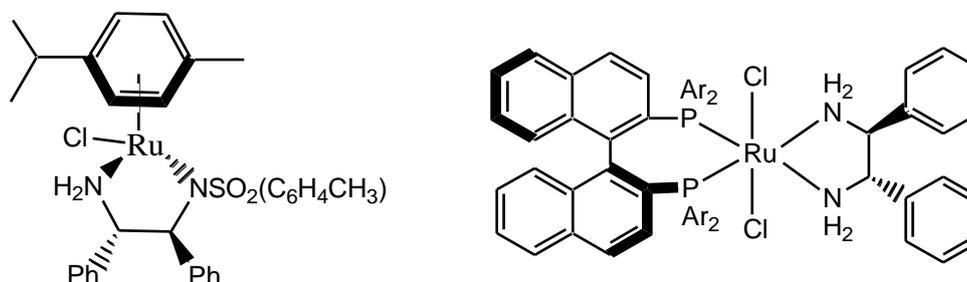
### 2.2.3 Catalizzatori con meccanismo a sfera esterna assistito dal legante

Fra i numerosi catalizzatori di rutenio (II) che sfruttano la catalisi bifunzionale metallo-legante è da citare la classe di complessi scoperta da Noyori, del tipo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(R<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>(1,2-diammina)] (Figura 2.3 e 2.4) che hanno letteralmente rivoluzionato la ricerca nell'ambito dell'idrogenazione di legami polari. Per fare un esempio, il complesso *trans*-[RuCl<sub>2</sub>{P(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>{NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>}] in presenza di (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COK in soluzione di 2-propanolo idrogena il cicloesano (chetone:Ru:base = 100000:1:450) sotto una pressione di idrogeno di 10 atmosfere a 60°C, portando ad una conversione del 96%. La produttività e velocità di reazione risulta di due ordini di grandezza maggiore di quella ottenuta con complessi di rutenio generati in situ che operano con meccanismo classico<sup>4</sup>.



**Figura 2.3:** Struttura di un precursore catalitico e delle possibili specie riducenti attive. Ar = 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, X = H, OR.

Numerose applicazioni sono state sviluppate anche nell'ambito della catalisi asimmetrica ed hanno valso a Noyori il premio Nobel per la chimica nel 2001.



**Figura 2.4:** Due dei precursori catalitici di Noyori attivi in idrogenazione

Un'altra famiglia di catalizzatori attivi nell'idrogenazione di doppi legami polari assistita dal legante è quella sviluppata dalla ricerca pionieristica del gruppo di Shvo, su complessi carbonilici idrurici di rutenio(II) contenenti leganti ciclopentadienilici con un

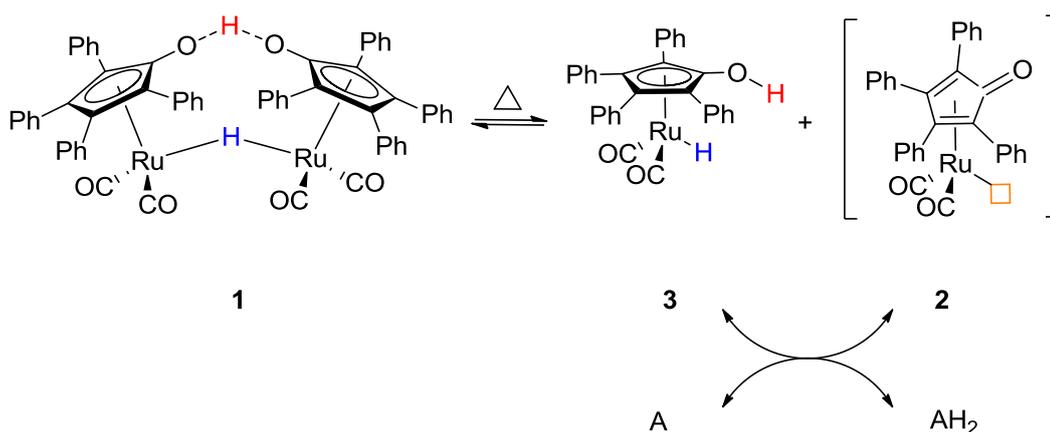
gruppo idrossido<sup>6</sup>.

## 2.3 Natura del catalizzatore di Shvo ed il legante ciclopentadienone

### 2.3.1 Reattività

Il catalizzatore di Shvo **1**<sup>7</sup> è un solido cristallino stabile all'aria, in acqua ed in condizioni acide. Youval Shvo, il suo scopritore, assieme ai suoi collaboratori, ha ottenuto questo versatile catalizzatore di rutenio stabilizzando il metallo in un basso stato di ossidazione grazie al legante ciclopentadienone che è coinvolto come parte attiva nella formazione del complesso<sup>8</sup>. Il complesso **1** è stato studiato a fondo per reazioni come idrogenazione di aldeidi, chetoni, alchini ed alcheni, per trasferimento di idrogeno, disproporzione di aldeidi ad esteri, isomerizzazione di alcol allilici, risoluzione cinetica dinamica (DKR), coupling amminico e per reazioni di idroborazione.

Il complesso dimerico **1** è il precatalizzatore, il quale forma una specie monomerica ossidante **2** ed una specie monomerica riducente **3** per dissociazione in soluzione a caldo (Schema 2.4).



**Schema 2.4:** Catalizzatore di Shvo **1**: specie monomerica ossidante (**2**) e riducente (**3**), che interconvertono in presenza di accettore di idrogeno (A) o donatore di idrogeno (AH<sub>2</sub>).

Le concentrazioni di tali specie attive sono governate da equilibrio; i composti **2** e **3** si interconvertono attraverso l'acquisizione o la perdita di "H<sub>2</sub>" in presenza di donatori (AH<sub>2</sub>) o accettori di idrogeno (A) come mostrato nello schema 2.4. Sebbene non siano ancora state ottenute forme cristalline di **2** e **3**, informazioni strutturali sono state

acquisite mediante analisi NMR in soluzione, studi meccanicistici ed esperimenti di stabilizzazione dei complessi con agenti di “intrappolamento”. La struttura di **3** è ben caratterizzata mediante NMR, mentre per quanto riguarda **2** la formazione di un intermedio con un sito di coordinazione vacante è stata verificata attraverso la caratterizzazione di derivati ottenuti con agenti di “intrappolamento” (trapping agent).

### 2.3.2 Struttura

Le specie monomeriche dissociate sono un idruro di rutenio **3** ed una specie dicarbonilica coordinativamente insatura **2**. Quest'ultima specie addiziona un legante donatore al sito vacante molto rapidamente e spesso in modo reversibile. E' importante notare che entrambi gli idrogeni a ponte della specie dimerica **1** rimangono legati allo stesso monomero **3** in seguito alla dissociazione. Quindi, al momento della dissociazione di **1** il rutenio del monomero **3** si trova nello stato di ossidazione +2, mentre il rutenio di **2** si trova formalmente nello stato di ossidazione 0.

Se ci concentriamo sulle proprietà ossidanti e riducenti dei due complessi monomeric, che descriveremo più in dettaglio nella descrizione di alcuni cicli catalitici nei prossimi paragrafi, ci rendiamo conto che la specie in stato di ossidazione minore **2-Ru(0)** è quella in grado di ossidare gli alcoli per estrazione concertata di  $H^+$  ed  $H^-$ , mentre la forma monomerica **3-Ru(II)**, formalmente maggiormente ossidata, si comporta da agente riducente nella reazione inversa, ovvero l'idrogenazione di aldeidi e chetoni ad alcoli.

Ciò crea un'interessante situazione in cui **2** e **3** possono essere considerati una coppia red-ox in cui l'agente riducente possiede formalmente un metallo in stato di ossidazione maggiore **3-Ru(II)** rispetto all'ossidante **2-Ru(0)**.

Questa contraddizione formale è causata dalla trasformazione di un legante ciclopentadienonico formalmente neutro in un legante idrossiciclopentadienile formalmente anionico per addizione di un catione formale ( $H^+$ ).

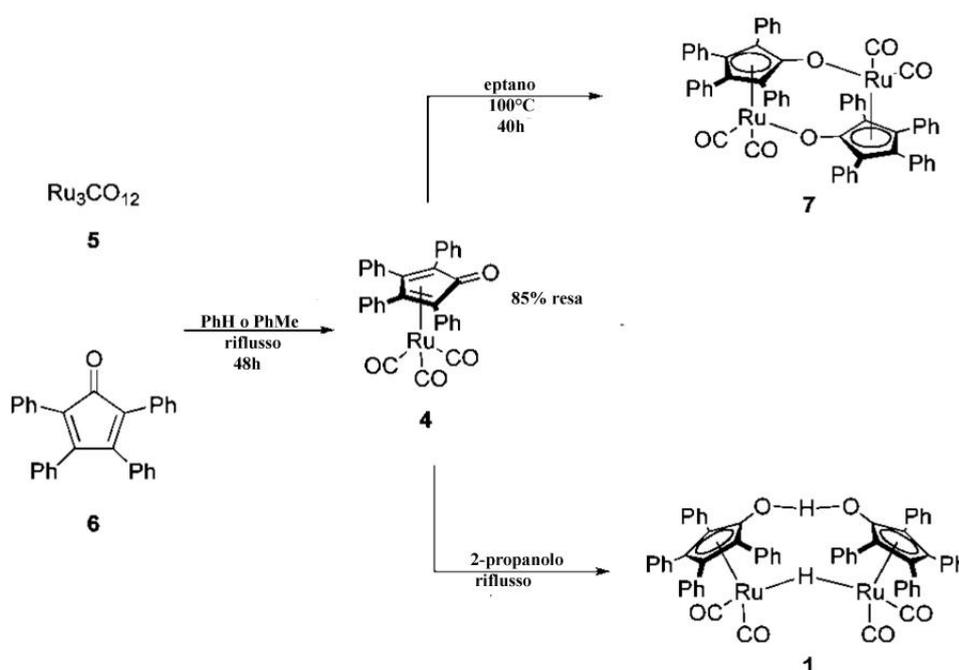
Quindi è forse più ragionevole pensare a queste due specie come se avessero il rutenio nello stesso stato di ossidazione Ru(II), con la forma ossidante connessa ad un legante dianionico  $\eta^5$ -alcossiciclopentadiene.<sup>8b</sup>

Studi meccanicistici diretti da Casey, Backvall ed altri, che verranno descritti in maggior dettaglio di seguito (paragrafo 2.5.1) hanno stabilito che il catalizzatore trasferisce una molecola di  $H_2$  mediante un idruro sul metallo di transizione (Ru-H in **3**) e un protone sul

gruppo idrossilico del legante ciclopentadienilico (O-H in **3**), potendo così definire **1** come un catalizzatore bifunzionale metallo-legante.

### 2.3.3 Sintesi del catalizzatore di Shvo

La prima sintesi del catalizzatore di Shvo è stata svolta in una procedura a due step in cui il complesso triscarbonilico di rutenio monomerico coordinato ad un legante ciclopentadienonico viene preparato ed isolato e poi successivamente convertito nel dimerico **1** come illustrato in schema 2.5.



*Schema 2.5: Prima sintesi del catalizzatore di Shvo (1 in basso) in due step*

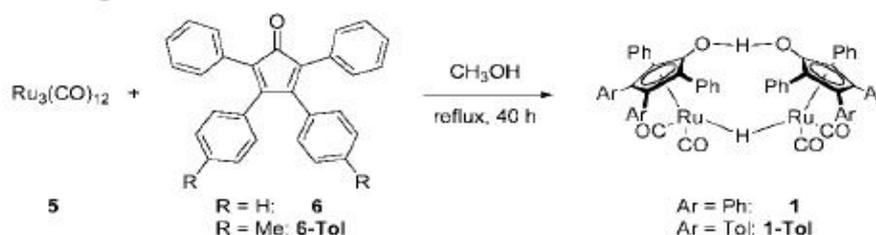
Nel primo step  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  viene scaldato a riflusso per un tempo elevato (>48h) in atmosfera inerte in un solvente aromatico anidro, quale benzene<sup>9</sup>, toluene o mesitilene<sup>10</sup> ottenendo il composto  $[\text{Ph}_4(\eta^4\text{-C}_4\text{CO})\text{Ru}(\text{CO})_3]$  (**4**), il quale è un solido cristallino colore arancione. La coordinazione di tipo  $\eta^4$  del legante ciclopentadienonico sul metallo è stata confermata da analisi a diffrazione a raggi X. Il catalizzatore di Shvo è poi stato ottenuto per riflusso di **4** in 2-propanolo. Il composto dimerico **1** è stato originariamente identificato come  $\{[\text{Ph}_4(\eta^4\text{-C}_4\text{-CO})\text{-Ru}_2(\text{CO})_2]\}_2$  (**7**),<sup>11</sup> successivamente isolato per riflusso di **4** in eptano (Schema 2.5),<sup>12</sup> per analogia con un complesso dinucleare di ferro sintetizzato precedentemente da Weiss  $[(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4\text{CO})\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ .<sup>13</sup>

Tuttavia, Shvo ben presto osservò una risonanza protonica nello spettro  $^1\text{H-NMR}$  a circa -18ppm in  $\text{C}_6\text{D}_6$  che integrava 1:40 rispetto ai protoni aromatici.<sup>14</sup> Ciò stava ad indicare un ponte ad idruro formato dall'ossidazione del solvente 2-propanolo a reflusso. La posizione di questo idruro a ponte è stata caratterizzata per diffrazione ai raggi X sul composto cloro  $[\text{2,5-Ph}_2\text{-3,4-(p-ClC}_6\text{H}_4)_2(\eta^5\text{-C}_4\text{CO})_2\text{H}(\text{CO})_4\text{Ru}_2](\mu\text{-H})$  **1-Cl** e metil sostituito **1-Tol** (vedi Schema 2.6) dal quale è stata identificata la presenza di un altro ponte ad idrogeno tra i due carbonili dei due leganti ciclopentadienilici.

Nel complesso **1** lo stato di ossidazione formale di ambedue gli atomi di rutenio è +1, che risulta dai due elettroni necessari per l'ossidazione di un equivalente molare di 2-propanolo ad acetone per ogni due atomi di rutenio. Questa forma un equivalente di  $[\text{Ph}_4(\eta^5\text{-C}_4\text{COH})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{H}]$  (**3**) che eterodimerizza con **2** per formare **1**.

Studi seguenti in letteratura riportano altri processi di sintesi per ottenere **1**. Backvall in particolare suggerisce una procedura alternativa: reflusso in mesitilene di tetrafenilciclopentadienone e  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  seguito da purificazione su gel di silice per isolare il prodotto intermedio **4**,<sup>10</sup> poi trattato con una soluzione acquosa alcalina di acetone. Il prodotto **1** è stato estratto con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Il gruppo di ricerca di Casey riporta una sintesi più concisa del ditolil derivato del catalizzatore di Shvo,  $\{\text{2,5-Ph}_2\text{-3,4-tol}_2(\eta^5\text{-C}_4\text{CO})\text{H}\}\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})$  **1-Tol**. In questa procedura il difenilditolilciclopentadienone viene fatto reagire a reflusso con  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  per 40h in metanolo per formare il composto **1** in un unico step con il 60% di resa.<sup>15</sup> Quest'ultima procedura (Schema 2.6) è di gran lunga più conveniente rispetto alla procedura a due step: il prodotto finale è isolato per filtrazione, lavato con acqua ed essiccato sotto vuoto.



*Schema 2.6: Sintesi a step unico del catalizzatore di Shvo.*

## 2.4 Applicazioni sintetiche del catalizzatore di Shvo

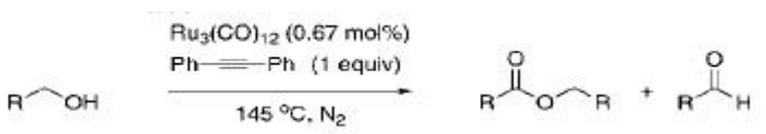
Il catalizzatore di Shvo risulta attivo in numerosi processi catalitici in fase omogenea, riportiamo nel seguito un po' di esempi delle reazioni più significative.

### 2.4.1 Reazioni di ossidazione

#### 2.4.1.1 Coupling ossidativo di alcoli primari ad esteri

Il catalizzatore di Shvo, generato in situ da  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  e difenilacetilene catalizza il trasferimento di idrogeno (deidrogenazione) di alcoli in presenza di accettori di idrogeno, quali difenilacetilene, alcheni e chetoni.<sup>16</sup> I prodotti aldeidici così ottenuti poi subiscono la disproporzione di Tishchenko<sup>17</sup> per dare i corrispondenti esteri. Quando il difenilacetilene viene impiegato come accettore di idrogeno la reazione funziona su numerosi substrati ed è di carattere generale come si può evincere dalla tabella 2.1.

**Tabella 2.1:** Esterificazione di alcoli con difenilacetilene e  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ .<sup>18</sup>



$\text{R-CH}_2\text{OH} \xrightarrow[145\text{ }^\circ\text{C, N}_2]{\text{Ru}_3(\text{CO})_{12} (0.67\text{ mol}\%), \text{Ph-C}\equiv\text{C-Ph (1 equiv)}} \text{R-CH}_2\text{O-CH}_2\text{-R} + \text{R-CHO}$

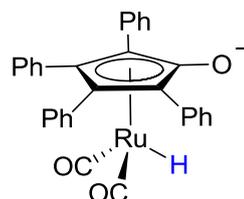
entry	alcohol	time (h)	conversion (%)	ester (%)	aldehyde (%)
1	propanol	4	93	91	2
2	octanol	4	98	97	1
3	isobutanol	4	95	94	1
4	neopentanol	4	76	73	3
5	2-ethoxyethanol	4	56	56	0
6	benzyl alcohol	4	96	93	3
7	benzyl alcohol	9	83	71	2
8	4-chlorobenzyl alcohol	4	63	53	10
9	4-methylbenzyl alcohol	4	99	86	13
10	4-methoxybenzyl alcohol	4	75	52	19
11	1,4-butanediol	6	95	95	0

Successivamente per questa reazione è stata messa a punto la deidrogenazione di alcoli in assenza di accettori usando **1** e **4** come catalizzatori con rilascio diretto di  $\text{H}_2$  all'apertura del reattore.<sup>9</sup> Queste reazioni realizzano il coupling ossidativo di alcoli primari formando esteri passando attraverso aldeidi come intermedi.

### 2.4.1.2 Ossidazione di alcoli a formare chetoni

Il catalizzatore di Shvo si è dimostrato utile anche nell'ossidazione di alcoli secondari a formare chetoni<sup>14</sup> in associazione con numerosi ossidanti quali alcheni, alchini, gruppi carbonilici<sup>19</sup> e anche cloroformio.<sup>14</sup> Possono essere impiegati anche ossidanti intramolecolari. Questo concetto favorisce l'isomerizzazione di alcoli allilici ed altri alcheni-alcoli ai corrispondenti chetoni saturi.

Il catalizzatore di Shvo è infatti funzionale per effettuare l'isomerizzazione di alcoli allilici ai chetoni corrispondenti senza utilizzo di alcuna base. Nel caso di  $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_3]$  e  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})_2]$  come catalizzatori, è necessaria la presenza di  $\text{K}_2\text{CO}_3$  al fine di aumentare la resa di reazione.<sup>14</sup> È quindi comprensibile che il complesso bimetallico (complesso di Shvo) sia in equilibrio con le due specie monometalliche **3** e **2**, e che una di queste possieda un ossigeno carico negativamente (Schema 2.7). Questo gruppo può agire come base, promuovendo così la formazione del complesso alcossidico di rutenio con l'alcol allilico.<sup>20</sup>



Schema 2.7: Struttura del complesso di rutenio alcossido

### 2.4.1.3 Ossidazione di ammine ad immine

L'ossidazione di ammine con il catalizzatore di Shvo è stata pubblicata per la prima volta dal gruppo di Backvall<sup>21</sup> nel 2002 utilizzando  $\text{MnO}_2$  oppure 2,6-dimetossibenzochinone come agente ossidante. Al fine di ottenere elevate rese e selettività delle ammine aromatiche nelle corrispondenti immine sono state utilizzate condizioni di reazione blande (Tabella 2.2).

**Tabella 2.2:** Ossidazione selettiva di ammina all'immina corrispondente con **1**.

entry (compound)	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	time (h)	yield (%)
1 ( <b>a</b> )	Ph-	Ph-	5	76
2 ( <b>b</b> )	<i>p</i> -F-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Ph-	5	70
3 ( <b>c</b> )	<i>p</i> -Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Ph-	5	83
4 ( <b>d</b> )	<i>p</i> -MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	Ph-	5	94
5 ( <b>e</b> )	Ph-	<i>p</i> -MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	5	91
6 ( <b>f</b> )	Ph-	<i>o</i> -Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	5	90
7 ( <b>g</b> )	<i>p</i> -MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	<i>p</i> -MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4	94
8 ( <b>h</b> )	Ph-	2,4,6-Me <sub>3</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	4	90

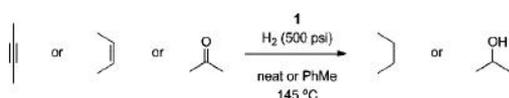
## 2.4.2 Reazioni di riduzione

### 2.4.2.1 Idrogenazione di chetoni ed alcheni

Il catalizzatore di Shvo **1** può essere utilizzato direttamente per l'idrogenazione di alcheni, alchini e gruppi carbonilici (Tabella 2.3).<sup>11,18,22</sup> Sebbene il catalizzatore generato *in situ* da una miscela di Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> e difenilacetilene sia attivo in reazioni di questo tipo, **1** e **4** offrono maggiori attività. Queste reazioni possono essere condotte su larga scala con ragionevoli quantità di catalizzatore ed anche con una minima (o nulla) quantità di solvente.

**1** può inoltre essere utilizzato nella reazione di trasferimento di idrogeno che impiega acido formico o alcol isopropilico come agente riducente.<sup>23</sup>

**Tabella 2.3:** Reazioni di idrogenazione impiegando **1** come catalizzatore.



entry	starting material (mmol)	cat. ( $\mu\text{mol}$ , mol %)	solvent (mL)	time (min)	conv. (%) (TON)
1	1-octene (17.2)	10, 0.06	bulk	10	100 (1720)
2	2-pentene (46.5)	25, 0.05	bulk	15	100 (1860)
3	cyclohexene (49.4)	25, 0.05	bulk	15	100 (1976)
4	cyclohexene (49.4)	25, 0.05	bulk	60	100 (1976)
5	1-methylcyclohexene (16.9)	10, 0.06	bulk	20	100 (1690)
6	styrene (52.4)	19, 0.04	bulk	720	67 (2760)
7	trans-stilbene (10)	50, 0.05	toluene (5)	180	93 (186)
8	1-hexyne (10)	50, 0.05	toluene (10)	35	100 (200)
9	4-octyne (10)	50, 0.05	toluene (10)	35	100 (200)
10	diphenylacetylene (10)	50, 0.05	toluene (10)	135	100 (326)
11	anthracene (10)	50, 0.05	toluene (10)	135	100 (520)
12	diethyl ketone (95)	47, 0.05	bulk	45	97 (1940)
13	cyclohexanone (100)	50, 0.005	bulk	300	98 (1960)
14	diisopropyl ketone (50)	25, 0.005	bulk	180	88 (1760)
15	dibenzyl ketone (25)	25, 0.1	toluene (5)	180	100 (1000)
16	acetophenone (50)	25, 0.005	bulk	255	94 (1880)
17	benzophenone (10)	50, 0.05	toluene (10)	20	49 (96)
18	benzaldehyde (10)	50, 0.05	toluene (10)	10	81 (162)
19	pentanal (10)	50, 0.05	toluene (10)	60	100 (200)

#### 2.4.2.2 Idrogenazione di immine

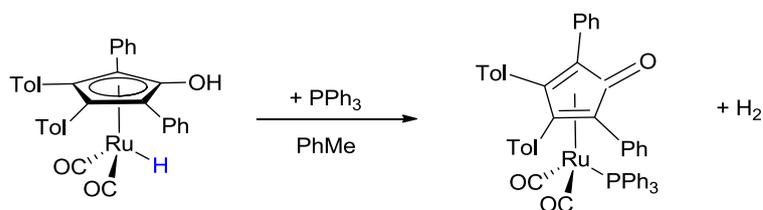
La riduzione delle immine con  $\text{H}_2$  catalizzata dal complesso di Shvo **1** risulta più veloce rispetto alla idrogenazione delle aldeidi corrispondenti a parità di condizioni di reazione. Successivamente sono state condotte delle reazioni di idrogenazione di immine aromatiche utilizzando 2-propanolo come donatore di idrogeno in solventi aromatici (in tabella 2.4 si riportano conversioni di tali reazioni).<sup>24</sup>

**Tabella 2.4:** Idrogenazione di immine ad ammine con il catalizzatore di Shvo.<sup>24</sup>

entry (compound)	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	catalyst loading (mol %)	time (h)	yield (%)
1 (a)	Ph—	—Me	0.3	1.5	97
2 (b)	Ph—	—H	0.3	5	98
3 (c)	Ph—	—Ph	1.0	4	94 (GC)
4 (d)	<i>i</i> -Pr—	—Me	0.3	4	94
5 (e)	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> —	—Me	0.5	6	94
6 (f)			0.5	6	94

## 2.5 Meccanismo di ossidazione di alcoli e di riduzione di aldeidi e chetoni

Il meccanismo di idrogenazione e deidrogenazione del catalizzatore di Shvo ha suscitato forte interesse ed è stato studiato in numerosi articoli.<sup>14</sup> Studi cinetici, di “labeling” isotopico e caratterizzazioni strutturali hanno confermato molte delle prime ipotesi fatte sul funzionamento del ciclo catalitico. Grazie a questi lavori è stato possibile definire il complesso di Shvo come un esempio di catalizzatore bifunzionale metallo–legante avente somiglianze con i catalizzatori asimmetrici per il trasferimento di idrogeno di Noyori.<sup>25,26</sup> Nella prima discussione dettagliata a proposito del meccanismo di reazione dell’ossidazione di alcoli con **1**, Shvo evidenziò la presenza della specie monomerica coordinativamente insatura a 16 elettroni **2**, stabilizzandola con trifenilfosfina PPh<sub>3</sub>.<sup>18</sup>



**Schema 2.8:** Specie a 16 elettroni stabilizzata con trifenilfosfina.

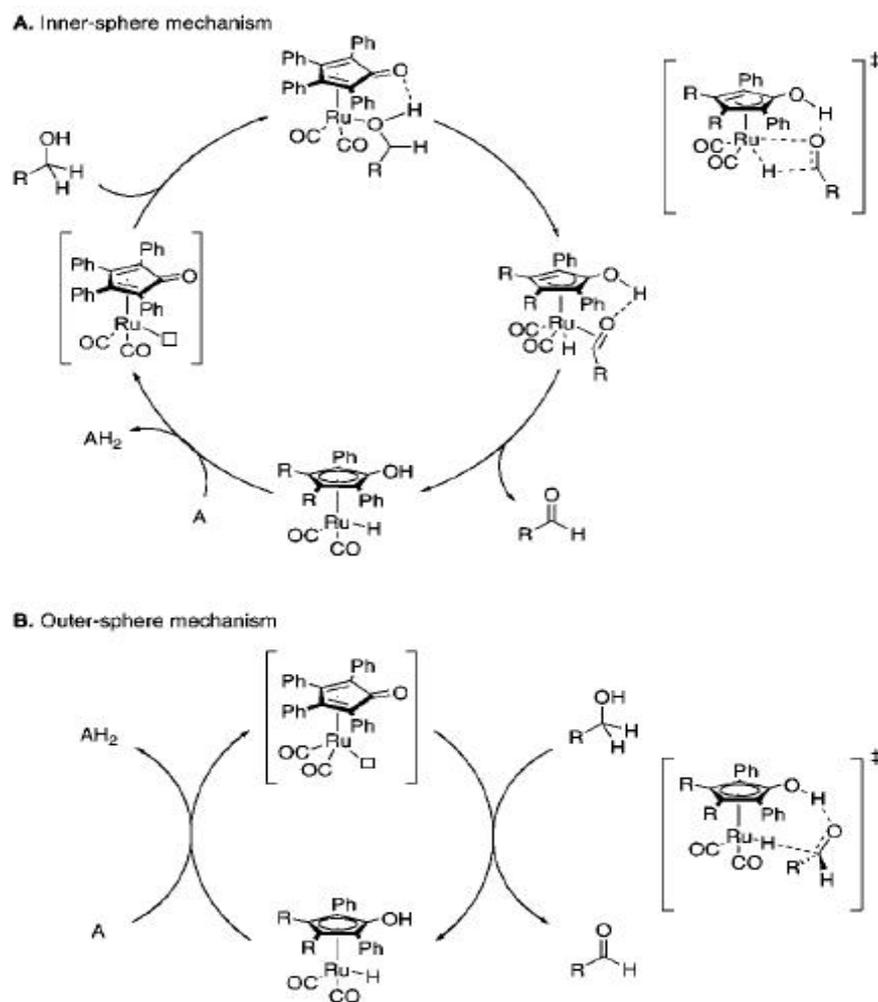
A cominciare da qua numerosi altri studi meccanicistici sono stati effettuati sul complesso di Shvo **1**.

### 2.5.1 Meccanismi proposti

Due plausibili meccanismi, mostrati in schema 2.9, possono spiegare la reattività di **1**. Entrambi gli schemi sono presentati nella direzione dell'ossidazione, la direzione della riduzione sarà descritta più nello specifico nel paragrafo 2.6. I gruppi di ricerca di Shvo<sup>18</sup> e Backvall<sup>27</sup> ipotizzarono che il meccanismo potesse includere una coordinazione di pre-equilibrio dell'alcol al centro metallico. Backvall propose un meccanismo a sfera interna (Schema 2.9A), in cui ci sia uno slittamento nella coordinazione all'anello ( $\eta^4$ - $\eta^3$ ),  $\beta$ -eliminazione dell'idruro e conseguente rilascio del prodotto di reazione ossidato.

Casey invece propose un meccanismo a sfera esterna (Schema 2.9B), in cui il trasferimento di idrogeno potesse avvenire senza preordinazione dell'alcol e quindi senza variazione del tipo di coordinazione del metallo al legante ciclopentadienone: questo rappresenta un raro esempio di processo catalizzato da un metallo di transizione che non richiede preordinazione per attivare il substrato.<sup>28</sup>

Per quanto riguarda sia ossidazione che riduzione, studi isotopici sia sul legante (-OH) che sull'idruro effettuati dal gruppo di Casey portano alla conclusione che sia il protone acido che l'idruro vengono trasferiti in un singolo step.<sup>29</sup> Il trasferimento di idrogeno nelle reazioni di interconversione di alcoli e composti carbonilici avviene con meccanismo concertato a sfera esterna.



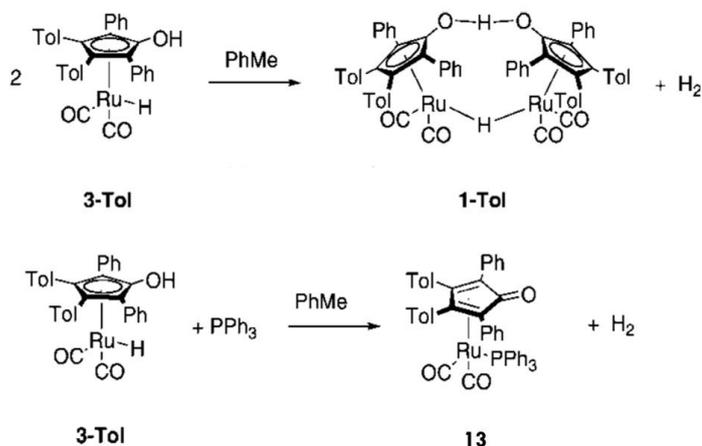
*Schema 2.9: Cicli catalitici proposti di ossidazione di alcoli con catalizzatore di Shvo*

### 2.5.2 Attivazione di H<sub>2</sub>

A causa del fatto che **2**, coordinativamente insaturo, non può essere isolato è impossibile studiare direttamente l'attivazione di H<sub>2</sub> con tale specie. Casey studiò quindi l'attivazione di idrogeno con **3** analizzando la reazione inversa (microscopic reverse), cioè la conversione di **3** in **2** per perdita di H<sub>2</sub>. In una reazione di idrogenazione in cui è coinvolto il catalizzatore di Shvo la specie riducente attiva è l'idruro **3** (vedi schema 2.14).

Shvo dapprima dimostrò l'esistenza della specie **3** convertendo **1** a **3** con idrogeno, sebbene inizialmente fosse convinto di aver isolato una specie diidruica e non il suo tautomero **3**. Allo stesso tempo dimostrò che **3** in ambiente inerte di N<sub>2</sub> perde idrogeno per formare **1**.<sup>11</sup>

Più avanti il gruppo di Casey rifece lo stesso esperimento con un derivato funzionalizzato [2,5-Ph<sub>2</sub>-3,4-tol<sub>2</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>4</sub>COH)]Ru(CO)<sub>2</sub>H (**3-Tol**) e notò come la perdita di una mole di H<sub>2</sub> portasse alla formazione del dimero **1-Tol** (come mostrato in schema 2.10).<sup>30</sup>



*Schema 2.10: Studio sull'attivazione di H<sub>2</sub> con 3-Tol*

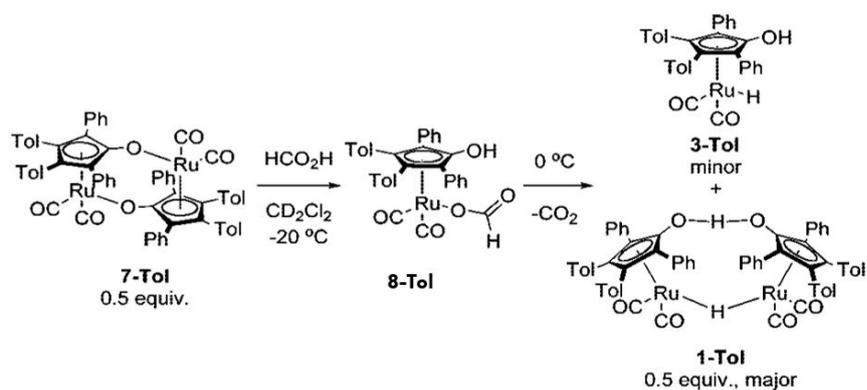
Studi cinetici indicarono che la velocità di scomparsa di **3-Tol** corrispondeva al doppio della velocità di formazione di H<sub>2</sub>; un equivalente di **3-Tol** quindi perdeva idrogeno per poi reagire con un secondo equivalente di **3-Tol** a formare **1-Tol**.

Infine utilizzando la trifenilfosfina come agente di “intrappolamento” (trapping agent) per l'intermedio insaturo **2** formato per perdita di idrogeno (Schema 2.10), dimostrarono che il processo era di primo ordine rispetto a **3-Tol**, e non accelerato dalla fosfina. Dal momento in cui tale reazione avveniva anche in assenza di una base forte, escludendo la deprotonazione dell'anello idrossiciclopentadienilico, si ipotizzò che l'addotto H<sub>2</sub> si formasse per trasferimento del protone acido dell'OH del legante all'idruro legato al metallo.

### 2.5.3 Trasferimento di idrogeno con acido formico

Nel 2001 Casey ha pubblicato il risultato di un'analisi sul composto idrossiciclopentadienil ruthenio dicarbonile formiato (**8-Tol**, schema 2.11)<sup>31</sup> che era stato proposto da Shvo come il composto che si forma in situ quando si utilizza acido formico come agente riducente per il trasferimento di idrogeno.<sup>23</sup> Il gruppo di Casey è stato in grado di ottenerlo a -20°C combinando **7-Tol** con un eccesso di acido formico,

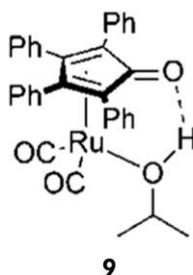
determinando poi che **8-Tol** non catalizza l'idrogenazione della benzaldeide ma anzi decarbossila per formare **3-Tol**, il quale agisce da riducente. Il meccanismo presentato per la decarbossilazione di **8-Tol** coinvolge la formazione reversibile di **2-Tol** seguita da trasferimento concertato di un idruro dal carbonio del formiato coordinato al metallo ed un protone dall'ossigeno dell'acido formico per produrre **3-Tol** e CO<sub>2</sub>. La partecipazione del gruppo –OH del legante è stata inoltre verificata dall'osservazione che un complesso analogo metossiciclopentadienilico rutenio formiato subisce una decarbossilazione molto più lenta.



*Schema 2.11: Formazione di 8-Tol e successiva decarbossilazione a dare una miscela di 1-Tol e 3-Tol.*

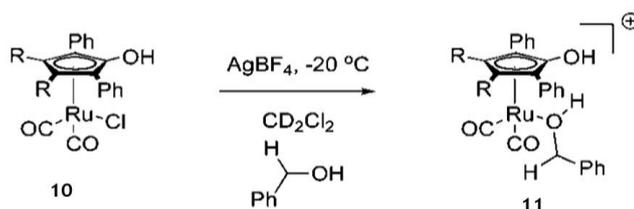
#### 2.5.4 Sintesi indipendente degli intermedi proposti

Nonostante diversi tentativi<sup>32,33</sup> non è stato finora possibile, al meglio delle nostre conoscenze, isolare il complesso **9** (Figura 2.5) proposto come intermedio nel meccanismo di reazione.



*Figura 2.5: Struttura molecolare dell'intermedio 9.*

Il gruppo di Casey è però riuscito ad isolare complessi alcolici idrossiciclopentadienilici carbonilici idrurici di rutenio del tipo **11** facendo reagire idrossiciclopentadienil dicarbonil cloruri di rutenio (**10**) con argento tetrafluoroborato in presenza di alcol (Schema 2.12).<sup>34</sup>

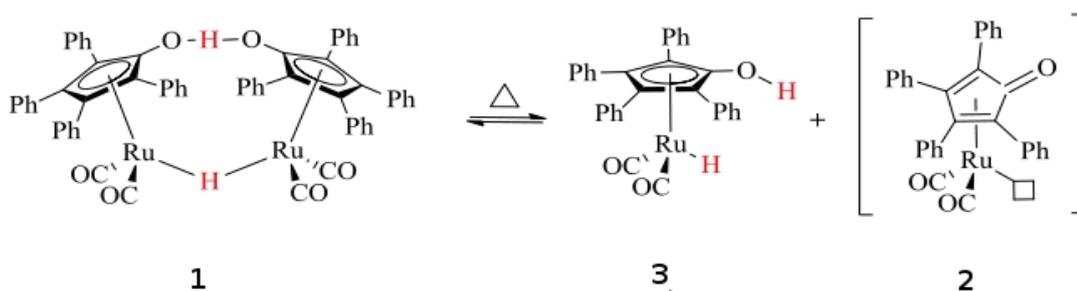


*Schema 2.12: Reazione di 10 ad 11 con utilizzo di AgBF<sub>4</sub>.*

La velocità di scambio dell'alcol benzilico del complesso **11** con 2-propanolo è risultata simile a quella di formazione di benzil alcol dalla riduzione di benzaldeide ad opera di **3-Tol**. Poiché il complesso **11** è in realtà nella forma protonata rispetto all'intermedio proposto, ci si aspetta che la dissociazione dell'alcol dalla forma deprotonata risulti sostanzialmente più veloce.

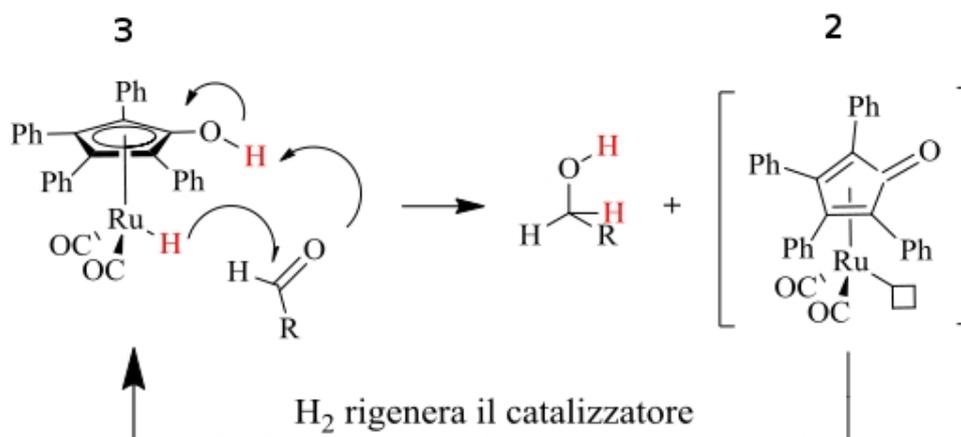
## 2.6 Meccanismo di reazione di idrogenazione

Sulla base di tutte le informazioni precedentemente descritte è stato quindi possibile razionalizzare il meccanismo che caratterizza la reazione di idrogenazione catalizzata da **1**. Il complesso di Shvo si presenta sotto forma dimerica, possiede due atomi di rutenio legati da un idruro a ponte e contiene un legame a ponte di idrogeno che connette i due leganti ciclopentadienilici.<sup>35</sup> A temperature superiori ai 90°C dissocia completamente in due forme monomeriche **3** e **2** come indicato nello Schema 2.13.



**Schema 2.13:** Meccanismo di dissociazione per l'azione catalitica del dimero di Shvo. □=sito di coordinazione vacante.<sup>36</sup>

La concentrazione di tali specie attive è governata da equilibrio e si ha interconversione tra **3** e **2** per donazione e ricezione di una molecola di idrogeno (Schema 2.14).



**Schema 2.14:** Meccanismo di trasferimento di idrogeno da parte delle specie attive al doppio legame polare. □=sito di coordinazione vacante

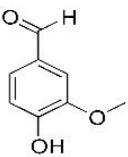
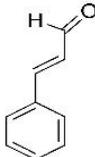
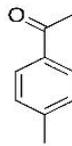
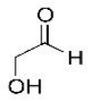
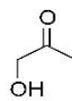
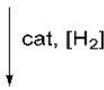
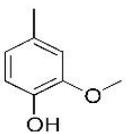
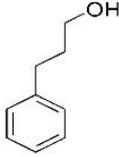
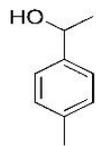
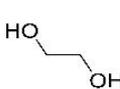
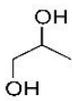
La specie a 16 elettroni **2** ed il complesso a 18 elettroni **3** giocano un ruolo fondamentale nel ciclo catalitico: una volta avvenuta l'attivazione del catalizzatore per riscaldamento, la specie a 18 elettroni **3** cede con un meccanismo concertato l'idrogeno acido H<sup>+</sup> legato all'ossigeno e l'idruro legato al metallo ad un doppio legame polare, riducendo così il doppio legame e generando la specie **2** instabile a 16 elettroni con un sito vacante (Schema 2.14)<sup>36</sup>. Di seguito **2** rompe eteroliticamente una molecola di H<sub>2</sub> ripristinando il catalizzatore e chiudendo il ciclo catalitico. Questo tipo di meccanismo, che prevede l'azione concomitante di metallo e legante, consente di operare in condizioni blande e

con elevate selettività e porta ad ottenere conversioni elevate con un basso consumo di idrogeno.

## 2.7 Applicazioni del catalizzatore di Shvo nell'upgrading di bio-oli

Il catalizzatore di Shvo è stato recentemente impiegato dal gruppo di ricerca presso il quale ho svolto il tirocinio per l'upgrading di bio-oli per idrogenazione in fase omogenea.<sup>35</sup> Le prove effettuate su composti modello e su una matrice reale ottenuta da pirolisi di pioppo bianco hanno mostrato come sia possibile ridurre selettivamente in condizioni blande ( $T=145^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{H}_2)=10\text{atm}$ , cat 0.5mol%,  $t=1\text{h}$ ) con conversioni pressochè totali i doppi legami polari, che rappresentano la principale fonte di instabilità del bio-olio, lasciando intatti gli anelli aromatici.<sup>36</sup> Si è inoltre dimostrato che il catalizzatore mantiene la sua attività in presenza di acidi deboli e forti ed in solventi mono e bifasici (toluene e toluene/acqua). In tabella 2.5 sono riportati vari composti modello trattati con il catalizzatore di Shvo nelle condizioni di reazione precedentemente citate con le rispettive conversioni.

**Tabella 2.5:** Substrati idrogenati con il catalizzatore di Shvo: si nota come nel caso del 4-metilfenilacetone si ha una resa leggermente inferiore alle altre. Condizioni di reazione:  $T=145^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{H}_2)=10\text{atm}$ ,  $t=1\text{h}$ ,  $\text{cat } 0.5\text{mol}\%$ .

Substrates					
					
Products					
Conversions <sup>1</sup> H-NMR	>99%	>99%	77%	>99%	>99%

Le caratteristiche descritte di questo catalizzatore lo rendono un ottimo candidato per l'impiego nella riduzione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) in fase omogenea argomento di questo lavoro di tesi.

- <sup>1</sup> Handbook of Homogeneous Hydrogenation (Eds.: J. G. de Vries, C. J. Elsevier), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- <sup>2</sup> S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 2201-2237.
- <sup>3</sup>(a) R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 345; (b) B. R. James, *Catal. Today*, **1997**, 37, 209; (c) F. Fache, E. Schulz, M. L. Tommasino, M. Lemaire, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 2159; (d) R. Noyori, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 2008; (e) H. –U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Splinder, H. Steiner, M. Studer, *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, 345, 103.
- <sup>4</sup> R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 40.
- <sup>5</sup> K. J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1997**, 36, 285.
- <sup>6</sup>(a) R. Karvembu, R. Prabhakaran, N. Natarajan, *Coord. Chem. Rev.* 249, **2005**, 911-918;
- <sup>7</sup> Shvo, Y.; Czarkie, D.; Rahamim, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7400.
- <sup>8</sup>(a) Schrauzer, G. N.; Mayweg, V. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84,3221. (b) for a recent review of non-innocent ligand chemistry, see: Ward, M. D.; McCleverty, J. A. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 3, 275. (c) B. L. Conley, M. K. Pennington-Boggio, E. Boz, T. J. Williams, *Chem. Rev.*, **2010**, 110: 2294-2312 e riferimenti ivi citati. (d) C. P. Casey, S. W. Singer, D. R. Powell, R. K. Hayashi, M. Kavana, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 123, 1090-110. (e) G. Csjernvik, A. H. Eu, L. Landini, B. Pugin, J. E. Backvall, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67,1657.
- <sup>9</sup>(a) Cetini, G.; Gambino, O.; Sappa, E.; Valle, M.; *Atti Accad. Sci. Torino* **1967**, 101, 813. (b)Sears, C.; T.; Stone, F. G. A. *J. Organomet. Chem.* **1968**, 11, 644.
- <sup>10</sup>Persson, B. A.; Larsson, A. L. E.; Le Ray, M.; Backvall, J-E. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1645.
- <sup>11</sup>Blum, Y.; Czarkie, D.; Rahamim, Y.; Shvo, Y. *Organometallics* **1985**, 4, 1459.
- <sup>12</sup>Mays, M. J.; Morris, M. J.; Raithby, P. R.; Shvo, Y.; Czarkie, D. *Organometallics* **1989**, 8, 1162.
- <sup>13</sup>Weiss, E.; Merenyi, R.; Hubel, W. *Chem. Ber.* **1962**, 95, 1170.
- <sup>14</sup>Karvembu, R.; Prabhakaran, R.; Natarajan, K. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, 249, 911.
- <sup>15</sup>Casey, C. P.; Singer, S.; Powell, D. R.; Hayashi, R. K.; Kavana, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1090.
- <sup>16</sup>Blum, Y.; Shvo, Y. *J. Organometal. Chem.* **1984**, 263, 93.
- <sup>17</sup>Tishchenko, V. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1906**, 38, 355.
- <sup>18</sup>(a)Blum, Y.; Reshef, D.; Shvo, Y. *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 1541. (b)Blum, Y.; Shvo,

*Y. Isr. J. Chem.* **1984**, *24*, 144.

<sup>19</sup>Almeida, L. M. S.; Beller, M.; Wang, G.-Z.; Backvall, J.-E. *Chem.-Eur. J.* **1996**, *12*, 1533.

<sup>20</sup>Backvall, J. E.; Andreasson, U. *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5459

<sup>21</sup>Ell, A.; Samec, J.; Brasse, C.; Backvall, J. E. *Chem. Commun.* **2002**, *10*, 1144.

<sup>22</sup>Shvo, Y.; Goldberg, I.; Czerkie, D.; Reshef, D.; Sterin, Z. *Organometallics* **1997**, *16*, 133.

<sup>23</sup>Menashe, N.; Salant, E.; Shvo, Y. *J. Organomet. Chem.* **1996**, *514*, 97.

<sup>24</sup>Samec, J. S.; Backvall, J.-E. *Chem.-Eur. J.* **2002**, *8*, 2955.

<sup>25</sup>Noyori, S.; Hashigichi, S. *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97

<sup>26</sup>Uematsu, N.; Fujii, A.; Hashigichi, S.; Ikariya, T.; Noyori, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4916.

<sup>27</sup>Huerta, F. F.; Laxmi, Y. R. S.; Backvall, J.-E. *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1037.

<sup>28</sup>Blum, S.; Tan, K. L.; Bergman, R. G. *Org. Chem.* **2003**, *68*, 4127.

<sup>29</sup>Casey, C. P.; Johnson, J. B.; *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 1339.

<sup>30</sup>Casey, C. P.; Johnson, J. B.; Singer, S. W.; Cui, Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3100.

<sup>31</sup>Casey, C. P.; Singer, S. W.; Powell, D. R. *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1002.

<sup>32</sup>Jung, H. Y.; Shin, S. T.; Kim, Y. H.; Park, J. *Organometallics* **2001**, *20*, 3370

<sup>33</sup>Casey, C. P.; Bikzhanova, G. A.; Backvall, J. E.; Johansson, L.; Park, J.; Kim, Y. H. *Organometallics* **2002**, *21*, 1955.

<sup>34</sup>Casey, C. P.; Vos, T. E.; Bikzhanova, G. A. *Organometallics* **2003**, *22*, 901

<sup>35</sup>F. H. Mafud, F. Ghijssen, H. J. Heeres, *J. Mol. Catal., A* **2007**, *264*, 127-136.

<sup>36</sup>Busetto, L.; Fabbri, D.; Mazzoni, R.; Salmi, M.; Torri, C.; Zanotti, V. *Fuel*, **2011**, *90*: 1197 e riferimenti ivi citati.

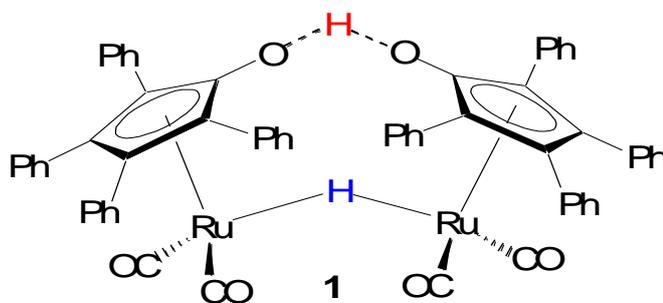
## CAPITOLO 3: Discussione dei risultati

### SCOPO DELLA TESI

Il presente lavoro di tesi è frutto di una collaborazione fra il Dipartimento di Chimica Fisica ed Inorganica (gruppo del Prof. Valerio Zanotti - Mattia Vaccari, Dr. Rita Mazzoni) e il Dipartimento di Chimica Industriale e dei Materiali (gruppo del Prof. Angelo Vaccari - Dr. Thomas Pasini, Dr. Stefania Albonetti, Prof. Fabrizio Cavani) e si inserisce in un progetto volto a valutare l'attività e la selettività del catalizzatore di idrogenazione di Shvo **1**, descritto nell'introduzione, verso l'idrogenazione selettiva del doppio legame aldeidico del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) in fase omogenea. Come documentato nel capitolo 1, l'HMF è un composto di natura organica facilmente ottenibile dalle biomasse, il quale può essere impiegato come building block per ottenere prodotti ad alto valore aggiunto per la chimica fine o additivi per biocarburanti aventi un elevato potere calorifico. In particolare la nostra attenzione si è rivolta alla produzione di 2,5-diidrossimetilfurano (BHMF) un importante building block per la produzione di polimeri e schiume poliuretaniche.

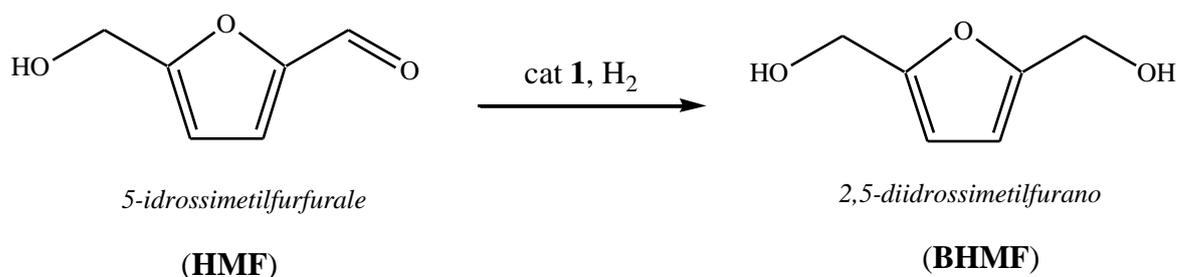
In questo ambito il lavoro di tesi da me svolto ha riguardato i seguenti obiettivi:

- Messa a punto di una nuova metodologia sintetica per la preparazione del catalizzatore di Shvo **1** e relativa caratterizzazione.



*Figura 3.1: Struttura molecolare del catalizzatore dimerico di Shvo **1***

- Studio dell'attività catalitica e della selettività del catalizzatore **1** nella riduzione di HMF a BHMF.



**Schema 3.1:** Schema di reazione di idrogenazione dell'HMF per ottenere BHMF con **1**

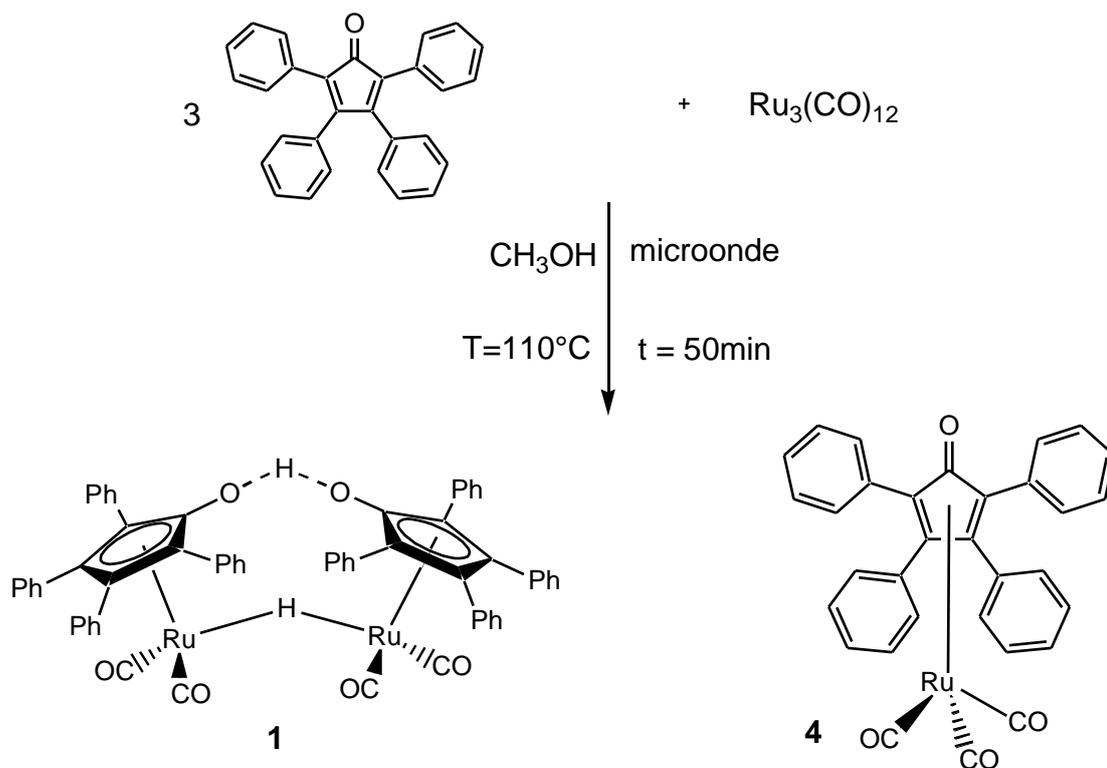
Il comportamento di **1** è stato monitorato studiando la resa in BHMF in funzione di tutti i parametri di reazione: temperatura, pressione di H<sub>2</sub>, solvente, rapporto molare substrato/catalizzatore, concentrazione, tempo. Successivamente è stata valutata la possibilità di riciclare il catalizzatore recuperando il prodotto per estrazione con acqua, per precipitazione o eseguendo la reazione in miscela bifasica (toluene/H<sub>2</sub>O).

Risultati interessanti riguardo la cinetica della reazione in esame, che sembra discostarsi da quelle riportate in letteratura per substrati aldeidici differenti, e riguardo l'influenza di substrato HMF e/o prodotto BHMF sull'attività del catalizzatore, ci hanno inoltre spinto ad approfondire gli studi per ottenere informazioni sul meccanismo della reazione. A questo scopo sono state effettuate prove con quantità stechiometriche di substrato e catalizzatore in autoclave e reazioni in tubo NMR per le quali è stato necessario impiegare rapporti substrato/catalizzatore ridotti al fine di riuscire a seguire il comportamento del catalizzatore attraverso la variazione dei segnali NMR.

Un tentativo preliminare di ottenere il 2,5-dimetilfurano sfruttando l'attività concomitante di **1** e di un catalizzatore acido (HBF<sub>4</sub>) non ha dato i risultati sperati, verrà ugualmente descritto nella discussione dei risultati.

### 3.1 Sintesi e caratterizzazione del catalizzatore di Shvo: {[2,3,4,5-Ph<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>4</sub>CO)]<sub>2</sub>H}Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(μ-H) (**1**)

Per la preparazione del complesso ciclopentadienilico idrurico di rutenio {[2,3,4,5-Ph<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>4</sub>CO)]<sub>2</sub>H}Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(μ-H) (**1**) (catalizzatore di Shvo) è stata messa a punto una nuova metodologia sintetica che prevede l'uso delle microonde. Il legante tetrafenilciclopentadienone è stato fatto reagire con il complesso di rutenio Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> (Schema 3.2) in metanolo e si è ottenuta una miscela del prodotto **1** e del coprodotto 2,3,4,5-Ph<sub>4</sub>(η<sup>4</sup>-C<sub>4</sub>CO)Ru(CO)<sub>3</sub>] (**4**).



**Schema 3.2:** Reazione di sintesi con microonde del catalizzatore di Shvo **1** e del complesso monomero di rutenio tris carbonilico **4**.

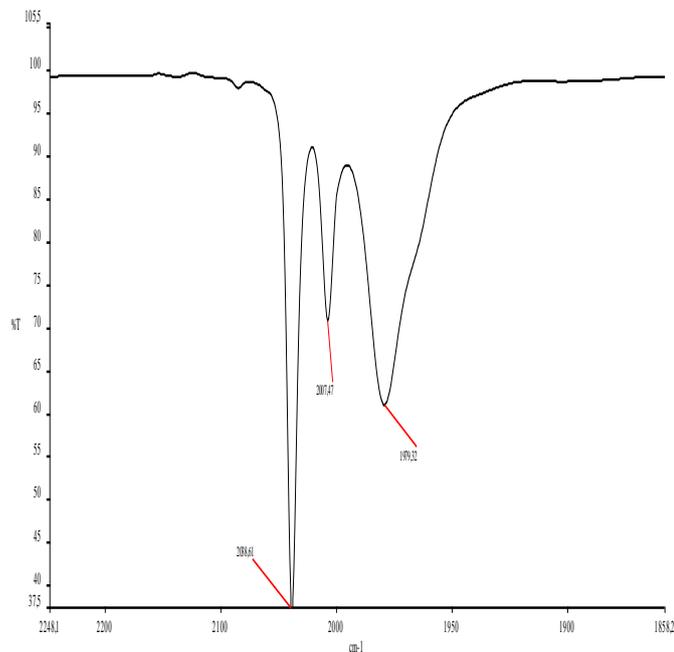
La reazione al microonde procede nell'arco di 50 minuti (vedi paragrafo 4.2 in parte sperimentale per maggiori dettagli) mentre sono richieste 40 ore per ottenere la stessa miscela di reazione impiegando le condizioni di reazione riportate in letteratura.<sup>1</sup> Le rese sono paragonabili.

Il prodotto **1**, che si presenta come un solido cristallino arancione, è stato purificato per precipitazioni successive dalla miscela di reazione ed ottenuto con una resa del 67%. La resa del coprodotto **4**, che si presenta come un solido cristallino giallo, risulta del 13%.

### 3.1.2 Caratterizzazione del catalizzatore di Shvo.

I prodotti ottenuti sono stati caratterizzati tramite spettroscopia IR ed NMR.

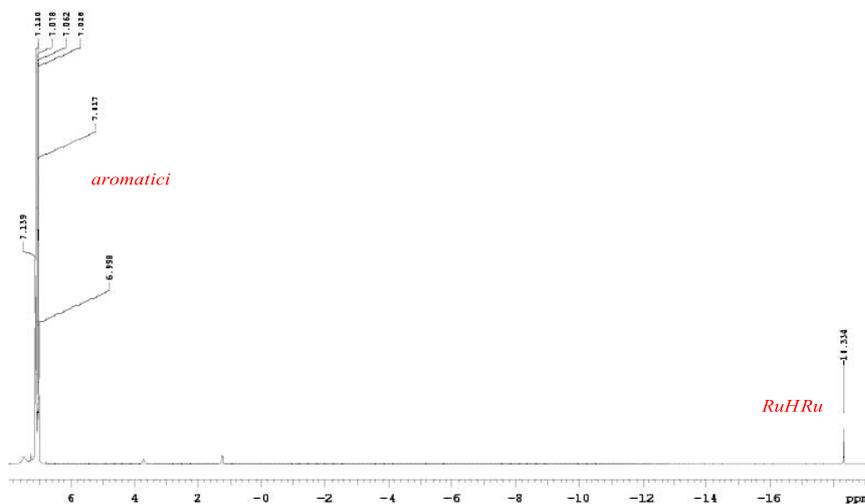
Dallo spettro IR del complesso **1**, riportato in Figura 3.1, si possono osservare nella zona tipica degli stretching dei gruppi carbonilici le tre bande attribuibili ai CO terminali ( $\nu_{\text{CO}} = 2038.61, 2007.47, 1979.32\text{cm}^{-1}$ ).



**Figura 3.1:** Spettro IR di  $\{[2,3,4,5\text{-Ph}_4(\eta^5\text{-C}_4\text{CO})_2\text{H}\}\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})$  (**1**).

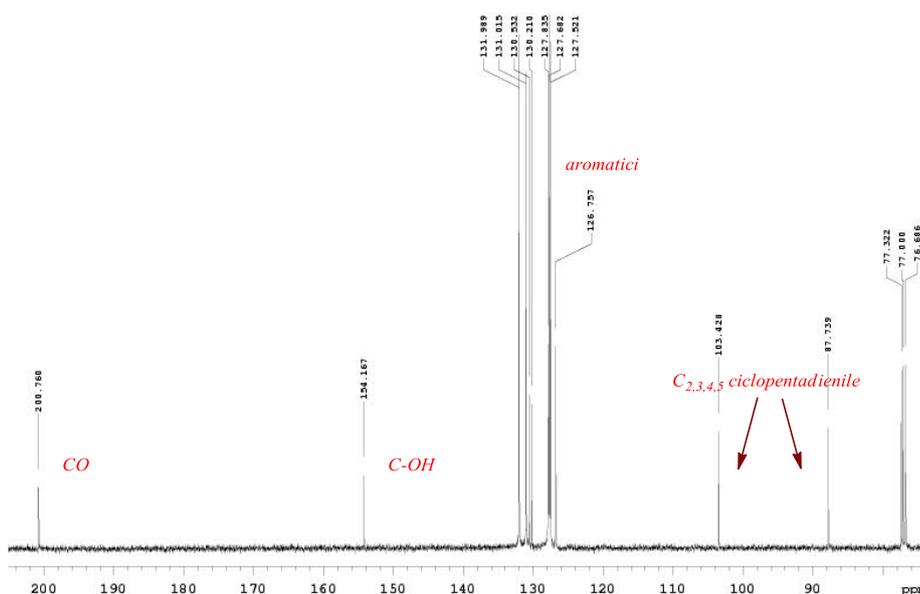
Il complesso triscarbonilico **4** risulta invece caratterizzato da due bande di stretching attribuibili ai CO terminali ( $\nu(\text{CO}) = 2085.18, 2028.65\text{cm}^{-1}$ ) e da una banda relativa al doppio legame  $\text{C}=\text{O}$  del legante ciclopentadienonico ( $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1640\text{cm}^{-1}$ ).

In Figura 3.2 è illustrato lo spettro  $^1\text{H-NMR}$  di **1** dal quale si possono osservare i segnali dei CH aromatici nell'intervallo fra  $\delta$  7.17 e 6.97ppm ed un segnale di singoletto a  $\delta$  -18.33ppm tipico del protone idrurico a ponte fra i due atomi di Ru.



**Figura 3.2:** Spettro  $^1\text{H-NMR}$  di  $\{[2,3,4,5\text{-Ph}_4(\eta^5\text{-C}_4\text{CO})_2\text{H}\}\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})$  (**1**).

Infine la caratterizzazione  $^{13}\text{C}$ -NMR del complesso dinucleare **1** riportata in figura 3.3 presenta i tre segnali del ciclopentadienile ( $\delta = 154.17$  (C-OH), 103.42, 87.74ppm) che confermano la coordinazione  $\eta^5$  al rutenio. Dallo spettro di **1** possiamo inoltre osservare il singoletto relativo ai carbonili terminali a 200.76ppm e il pattern dei picchi attribuibili ai carboni degli anelli aromatici: CH ( $\delta = 131.99$ , 131.02, 127.68, 127.52ppm) e carboni quaternari ( $\delta = 126.75$ , 130.53, 130.21, 127.84ppm).



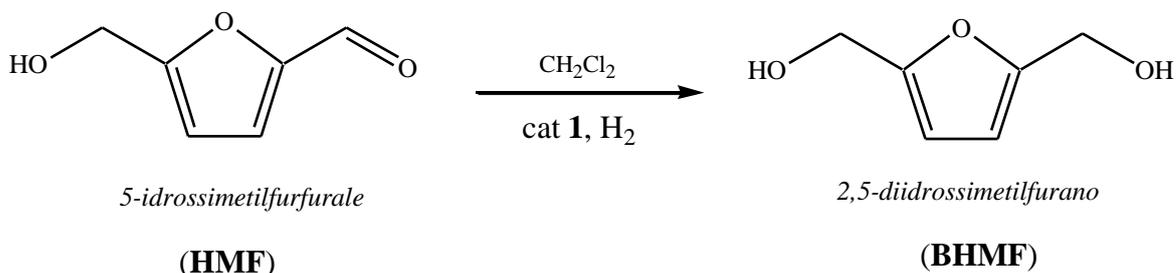
**Figura 3.3:** Spettro  $^{13}\text{C}$ -NMR di  $\{[2,3,4,5\text{-Ph}_4(\eta^5\text{-C}_4\text{CO})]_2\text{H}\}\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})$  (**1**).

Lo spettro del coprodotto **4** mostra i chemical shift tipici dell'anello ciclopentadienonico coordinato  $\eta^4$  al rutenio ( $\delta = 173.86$  (C=O), 107.78, 82.12ppm) e i segnali dei CH aromatici nell'intervallo fra  $\delta$  131.91 e 127.38ppm. I gruppi carbonilici terminali (CO) risuonano in questo caso a  $\delta$  200.20ppm.

Le caratterizzazioni effettuate sui prodotti isolati con la nuova metodologia sintetica confermano la loro purezza. I risultati descritti dimostrano che, impiegando le microonde, è possibile preparare il catalizzatore di Shvo **1** con tempi di reazione sensibilmente ridotti.

Il prodotto **1**, una volta purificato, è stato impiegato in tutte le reazioni catalitiche di seguito descritte.

### 3.2 Riduzione selettiva dell'HMF con il catalizzatore di Shvo: prove preliminari in diclorometano

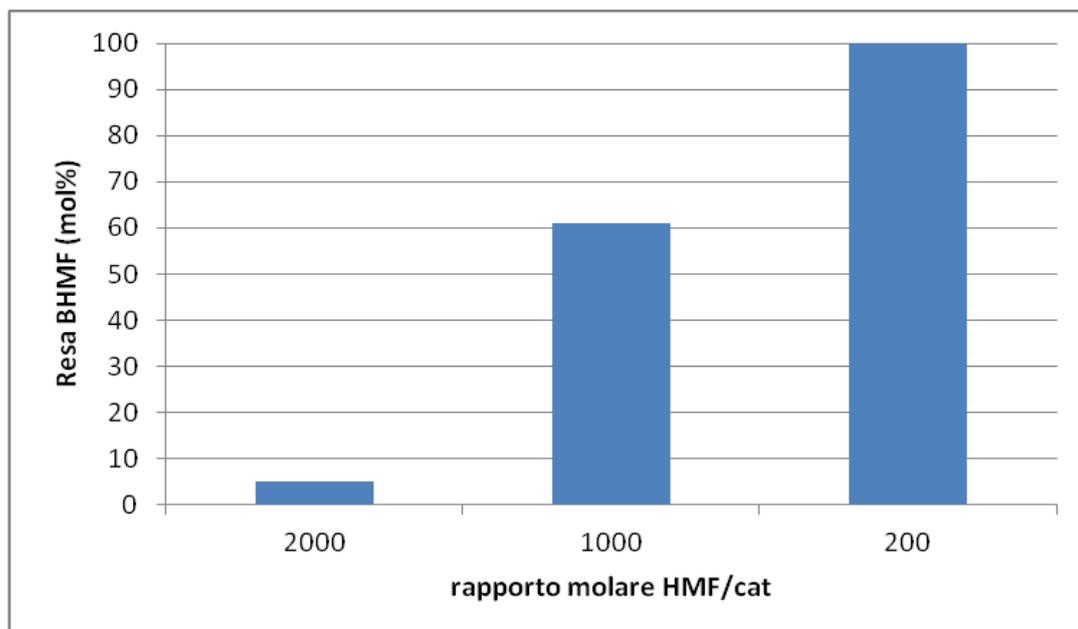


**Schema 3.3:** Idrogenazione catalitica di HMF a BHMF.

In un elaborato di tirocinio<sup>2</sup> precedente al mio lavoro di tesi erano state effettuate alcune prove di idrogenazione dell'HMF a BHMF in presenza del catalizzatore di Shvo e H<sub>2</sub> impiegando diclorometano come solvente (Schema 3.3). La scelta di questo solvente per le prove preliminari è stata dettata dal fatto che solubilizza completamente HMF, BHMF e il catalizzatore.

Con lo scopo di valutare l'attività e la selettività del catalizzatore di Shvo sul substrato HMF si è monitorata la resa in BHMF in funzione dei diversi parametri di reazione.

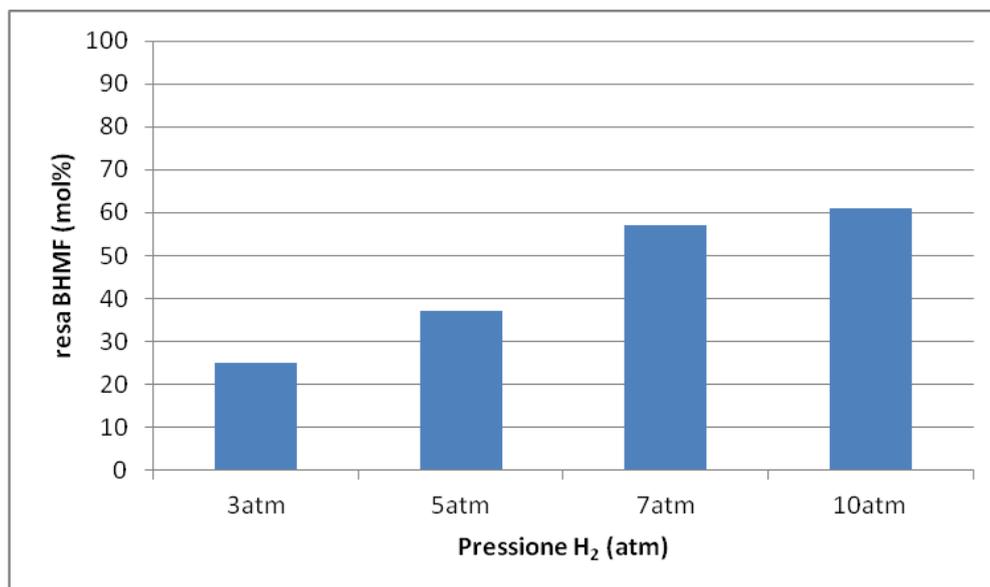
Il primo obiettivo è stato quello di definire il miglior **rapporto substrato/catalizzatore** a cui lavorare. In figura 3.4 è riportato l'andamento della resa in BHMF in funzione del rapporto molare HMF/**1** ferme restando le altre condizioni di reazione (T=90°C, P(H<sub>2</sub>)=10atm, t=1h). E' importante sottolineare che in tutti i casi considerati, così come in tutti gli esperimenti riportati nel seguito della tesi la selettività risulta totale verso la formazione di BHMF (conversione HMF = resa BHMF).



**Figura 3.4:** Andamento della resa in BHMF in funzione del rapporto molare substrato/catalizzatore. Condizioni di reazione:  $t=1h$ ,  $P(H_2)=10atm$ ,  $T=90^\circ C$ . Come solvente si è utilizzato diclorometano.

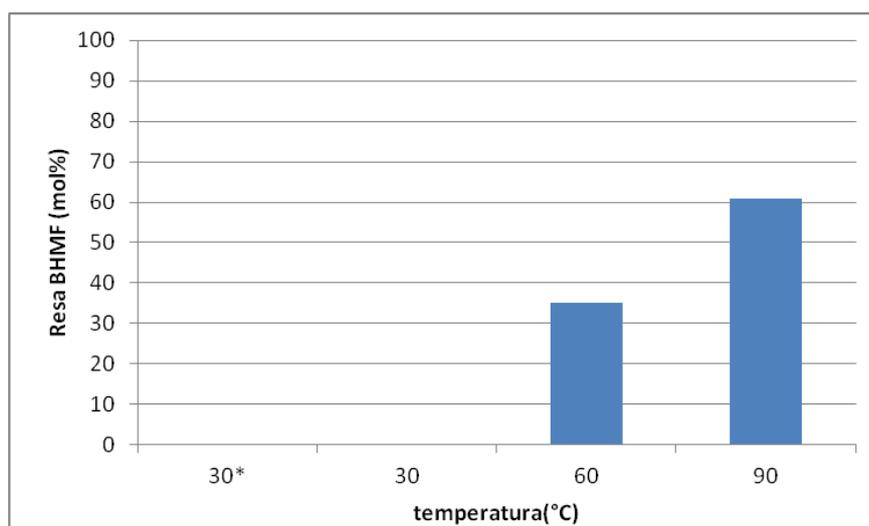
Come ci si poteva attendere la resa in BHMF aumenta al diminuire del rapporto substrato/catalizzatore, in particolare per HMF/1 2000:1 la resa risulta molto bassa (5%), mentre nel caso 200:1 risulta  $>$  del 99%. Per poter seguire le variazioni in funzione degli altri parametri si è quindi deciso di impiegare il rapporto HMF/cat =1000 che dà risultati intermedi (61%).

Di seguito si è proceduto con l'analisi dell'**effetto della pressione di idrogeno**. Le condizioni di reazione impiegate sono:  $T=90^\circ C$ , HMF/1=1000,  $t=1h$ . Dal grafico di Figura 3.5, che riporta l'andamento della resa in BHMF in funzione della pressione, si può notare come all'aumentare di quest'ultima vi sia un sensibile aumento della resa in BHMF (3atm, 25%  $\rightarrow$  10atm, 61%).



**Figura 3.5:** In grafico è riportato l'andamento della resa in BHMf in funzione della pressione di H<sub>2</sub>. Condizioni di reazione: T=90°C, t=1h, HMF/cat=1000.

Le successive prove, volte a valutare l'effetto della temperatura, sono state eseguite alla P(H<sub>2</sub>)=10atm, t=1h e HMF/1=1000 nell'intento di capire se fosse possibile abbassare la temperatura di reazione sotto i 90°C mantenendo buone conversioni a parità degli altri parametri.



**Figura 3.6:** Andamento della resa in BHMf in funzione della temperatura. Condizioni di reazione: P(H<sub>2</sub>)=10atm, t=1h, HMF/cat=1000.

\* in questo test catalitico la soluzione del catalizzatore in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> è stata scaldata per un'ora 90°C in pressione di idrogeno (10atm) e riportata a temperatura ambiente e pressione atmosferica prima di aggiungere il substrato e ripetere la reazione come indicato in schema 3.1.

Dalla figura 3.6 si può notare che il catalizzatore di Shvo alla temperatura di 30°C non risulta ancora attivo; a 60°C si ottiene una resa in BHMF pari al 35%. A questa temperatura il catalizzatore è già attivo ma le sue performance migliorano molto alzando la temperatura a 90°C (61%).

### 3.3 Prove catalitiche per la riduzione selettiva dell'HMF a BHMF: prove in toluene.

Sull'onda dei promettenti risultati ottenuti usando come solvente il diclorometano si è quindi deciso di valutare le potenzialità del catalizzatore di Shvo (**1**) verso la riduzione dell'HMF in fase omogenea in un altro solvente: il toluene.

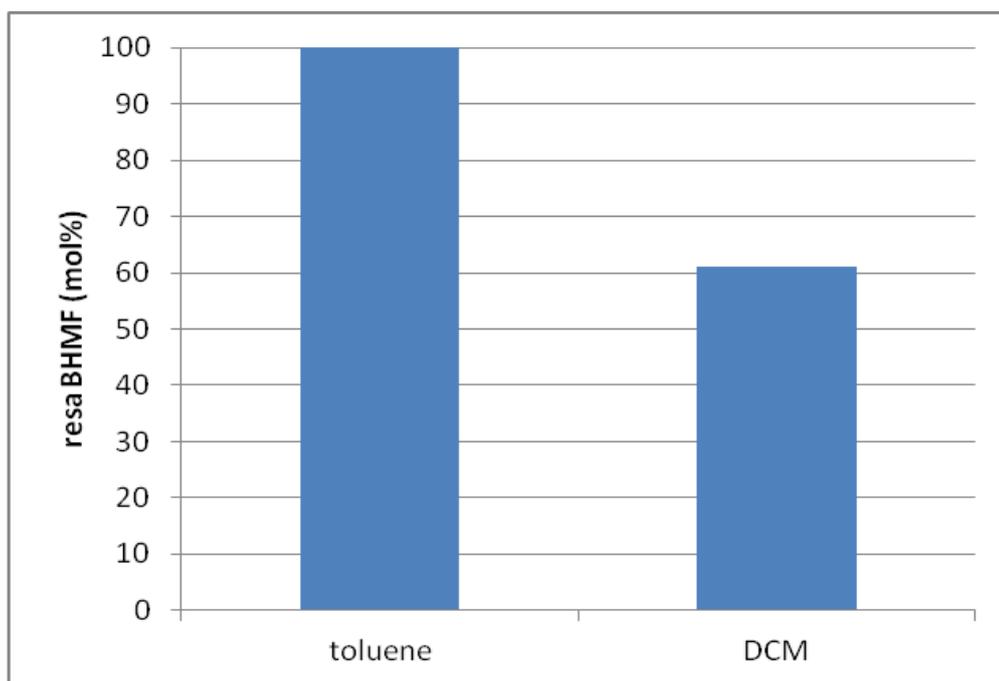
#### 3.3.1 Scelta del solvente

Vengono di seguito elencati vantaggi e svantaggi nell'utilizzo dei due diversi solventi:

- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : il vantaggio del diclorometano sta nel fatto che sia il reagente che il prodotto di reazione, così come il catalizzatore risultano essere solubili. Il diclorometano è però un solvente basso bollente ( $T_{\text{eb}}=40^\circ\text{C}$ ) e come abbiamo precedentemente discusso l'attivazione del catalizzatore avviene al di sopra dei 60°C. Inoltre le condizioni di esercizio da noi scelte prevedono di operare a 90°C. Lavorando quindi a temperature superiori alla  $T_{\text{eb}}$  del diclorometano non abbiamo il controllo né sulla fase (liquida o gassosa) in cui si trova il solvente né sulla concentrazione di substrato e catalizzatore. Questi fattori possono influenzare sia l'efficienza del catalizzatore che la riproducibilità della reazione.
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ : in toluene ( $T_{\text{eb}}=110^\circ\text{C}$ ) il catalizzatore risulta essere completamente solubile, mentre il reagente HMF ed il prodotto di reazione BHMF sono rispettivamente parzialmente e totalmente insolubili a temperatura ambiente. Portando la temperatura a 90°C, la solubilità dell'HMF aumenta e la reazione procede completamente all'interno della fase liquida.

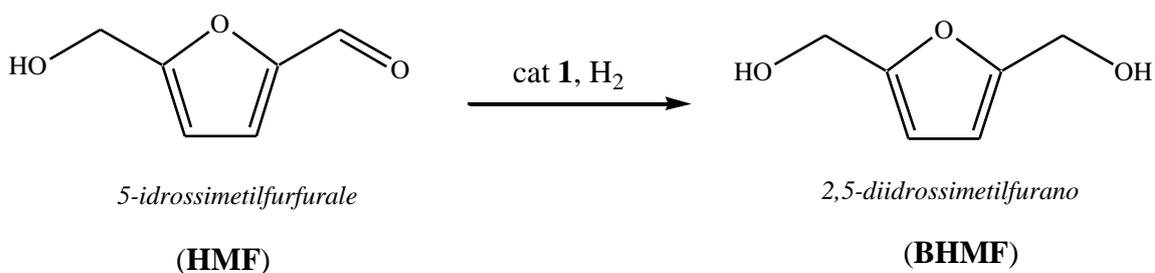
Individuato nel toluene un buon candidato come solvente per la reazione in studio si è proceduto a confrontare le performance del catalizzatore in questo solvente rispetto a quelle in diclorometano (DCM). Dal confronto riportato in figura 3.7 si può notare come

a parità di altre condizioni ( $p(\text{H}_2)=10\text{atm}$ ,  $T=90^\circ\text{C}$ ,  $t=1\text{h}$ ) la resa in BHMF risulti maggiore nel caso del toluene.



**Figura 3.7:** Si riportano le rese in BHMF per le reazioni di idrogenazione di HMF a BHMF utilizzando toluene e diclorometano come solvente.

Una volta verificato il miglior comportamento di **1** in toluene, tutte le altre reazioni descritte in questo lavoro di tesi sono state effettuate in un volume di 30 mL di questo solvente (Schema 3.4). Anche in toluene si osserva una selettività totale verso la formazione di BHMF (conversione HMF = resa BHMF). In tutte le reazioni dove non diversamente specificato si ottiene un bilancio al carbonio quantitativo ( $\text{molHMF} + \text{molBHMF} > 99\%$ ).



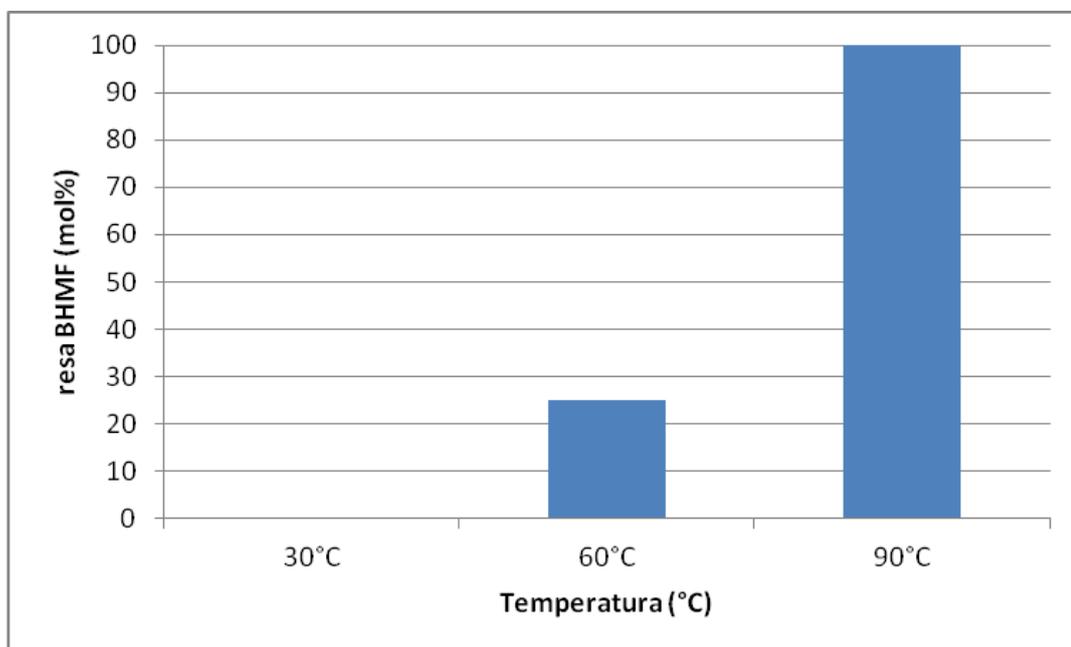
**Schema 3.4:** Schema di reazione delle prove catalitiche effettuate in toluene.

Scelto il nuovo solvente si è ripetuto lo screening per valutare il comportamento del

catalizzatore al variare dei parametri di reazione.

### 3.3.2 Studio dell'effetto della temperatura

Le condizioni di reazione utilizzate per tale studio sono  $P(H_2)=10\text{atm}$ , rapporto molare  $HMF/cat=1000$ ,  $t=1\text{h}$ . Nel grafico in figura 3.8 viene riportato l'andamento della resa in BHMF in funzione della temperatura di reazione.



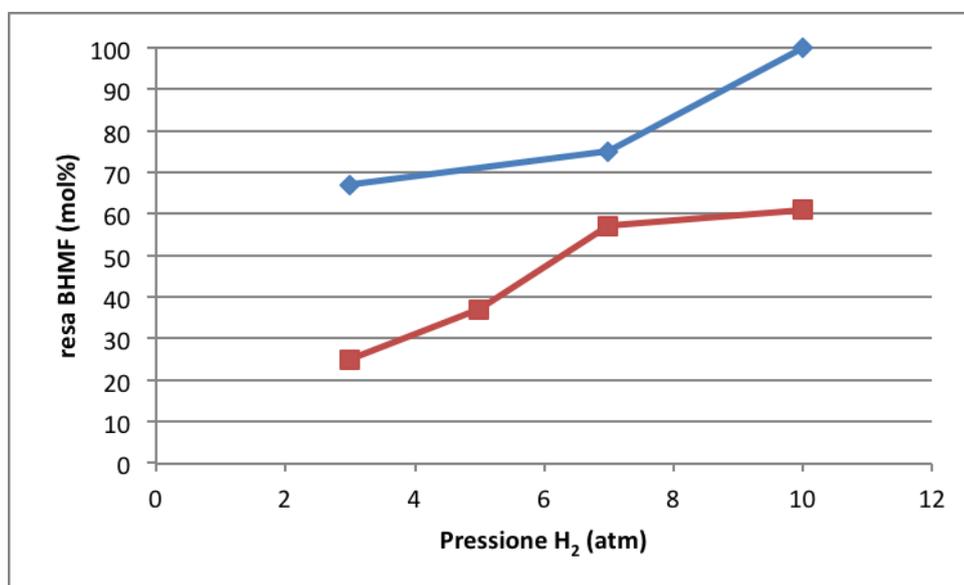
**Figura 3.8:** Andamento della resa in BHMF in funzione della temperatura. Condizioni di reazione:  $p(H_2)=10\text{atm}$ ;  $t=1\text{h}$ ;  $HMF/cat=1000$ .

Dalla figura 3.8 è possibile confermare che, anche in toluene, alla temperatura di 30°C la conversione risulta nulla (il catalizzatore non è attivo). A 60°C il complesso catalitico è attivato, si osserva però una bassa resa in BHMF ( $R = 25\%$ ) analogamente a quanto osservato in DCM. E' importante sottolineare che, come riportato in letteratura per altri substrati (es. benzaldeide), per ottenere conversioni elevate nella riduzione di doppi legami polari a questa temperatura occorre lavorare a pressioni più elevate. ( $T = 60^\circ\text{C}$ ,  $P(H_2) = 35\text{atm}$ )<sup>3</sup>.

Lavorando alla temperatura di 90°C la conversione del substrato organico HMF nel BHMF risulta essere quantitativa (>99%) e maggiore rispetto a quella ottenuta in DCM nelle stesse condizioni ( $R = 61\%$ ). Come ci aspettavamo all'aumentare della temperatura il toluene è un solvente migliore per la reazione in esame.

### 3.3.3 Studio dell'effetto della pressione

Sono state effettuate diverse prove a pressioni di H<sub>2</sub> crescenti. Come è possibile notare dalla figura 3.9 (linea blu per il toluene) all'aumentare della pressione aumenta la conversione. In particolare viene raggiunta conversione totale a P(H<sub>2</sub>)=10atm a parità di altre condizioni.

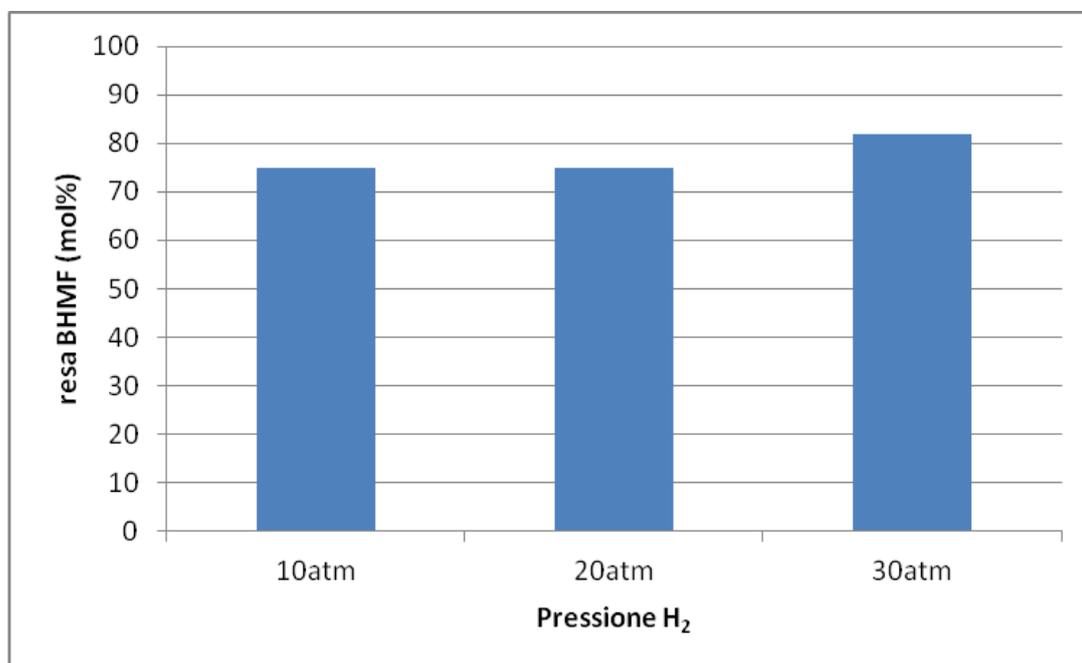


**Figura 3.9:** Andamento della resa in BHMf in funzione di P(H<sub>2</sub>). Condizioni di reazione: T=90°C; t=1h; HMF/cat=1000. Curva in blu= C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>; curva in rosso=CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Da un confronto con i risultati precedentemente ottenuti in DCM (linea rossa in figura 3.10) si può notare come il toluene porti, anche in questo caso, a risultati migliori. In particolare nell'intervallo fra 7 e 10 atm si osserva un significativo incremento della conversione nel caso del toluene (75% → >99%) contro una crescita di pochi punti percentuali nel caso del DCM (57% → 61%). L'efficienza del diclorometano come solvente peggiora per pressioni superiori alle 7 atmosfere, mentre migliora nel caso del toluene. Questo comportamento, oltre ad essere sicuramente correlato alla fase in cui si trova il solvente, che non riusciamo a controllare nel caso del DCM, può essere imputabile anche alla solubilità dell'H<sub>2</sub> nel mezzo impiegato.

Per poter valutare se un ulteriore aumento di pressione di H<sub>2</sub> abbia un effetto sulla conversione del substrato HMF a BHMf in toluene si è deciso di lavorare ad un tempo di reazione inferiore di un'ora in quanto per una reazione di tal durata si ha resa totale già a 10 atm e non sarebbe possibile fare un confronto. La reazione è stata quindi effettuata

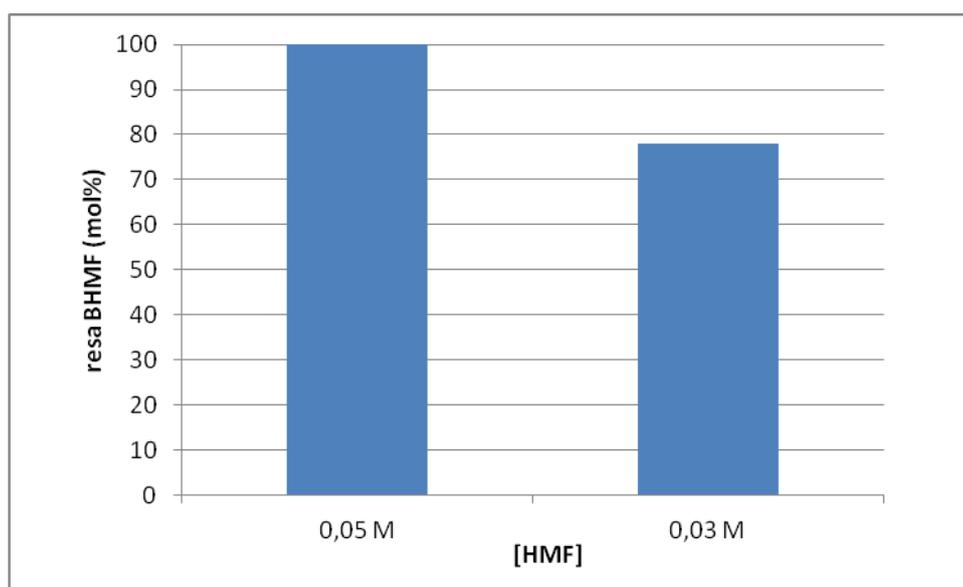
nelle seguenti condizioni:  $t=30\text{min}$ ,  $T=90^\circ\text{C}$ ,  $\text{HMF}/\text{cat}=1000$  variando la pressione da 10 a 30 atm. L'andamento è riportato nel grafico di figura 3.10 e dimostra che non c'è un considerevole aumento di resa in BHMF nelle prove effettuate a  $P(\text{H}_2)=20\text{atm}$  e  $P(\text{H}_2)=30\text{atm}$ . La pressione di lavoro ottimale per le reazioni in toluene è quindi  $P(\text{H}_2)=10\text{atm}$ .



**Figura 3.10:** Studio dell'influenza della pressione sulla resa in BHMF. Condizioni di reazione:  $T=90^\circ\text{C}$ ,  $t=30\text{min}$ ,  $\text{molHMF}/\text{molCat}=1000$ .

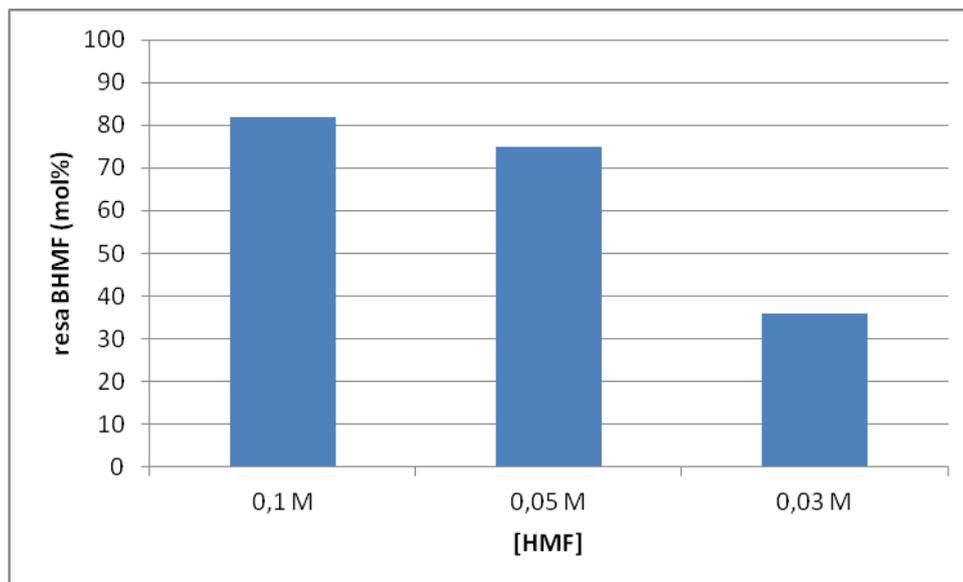
### 3.3.4 Studio dell'effetto della concentrazione

La concentrazione di substrato è un altro parametro importante da studiare per valutare il comportamento del catalizzatore. Per poterne verificare l'effetto sulla conversione del substrato HMF a BHMF si è deciso di prendere come riferimento la prova condotta a  $[HMF]=0,05M$ , rapporto molare  $HMF/cat=1000$ ,  $P(H_2)=10atm$ ,  $T=90^\circ C$ ,  $t=1h$  il quale porta ad una resa quantitativa. In figura 3.11 vengono riportate le rese in BHMF in funzione di due differenti concentrazioni di substrato da idrogenare. Dal grafico a barre si evince che, diminuendo la concentrazione di catalizzatore e substrato, a parità di altre condizioni, la resa in BHMF subisce una flessione ( $[HMF]=0,03M$ ,  $R = 78\%$ ).



**Figura 3.11:** Andamento della resa in BHMF in funzione della concentrazione di substrato organico da idrogenare. Condizioni di reazione:  $P(H_2)=10atm$ ,  $T=90^\circ C$ ,  $molHMF/molCat=1000$ ,  $t=1h$ .

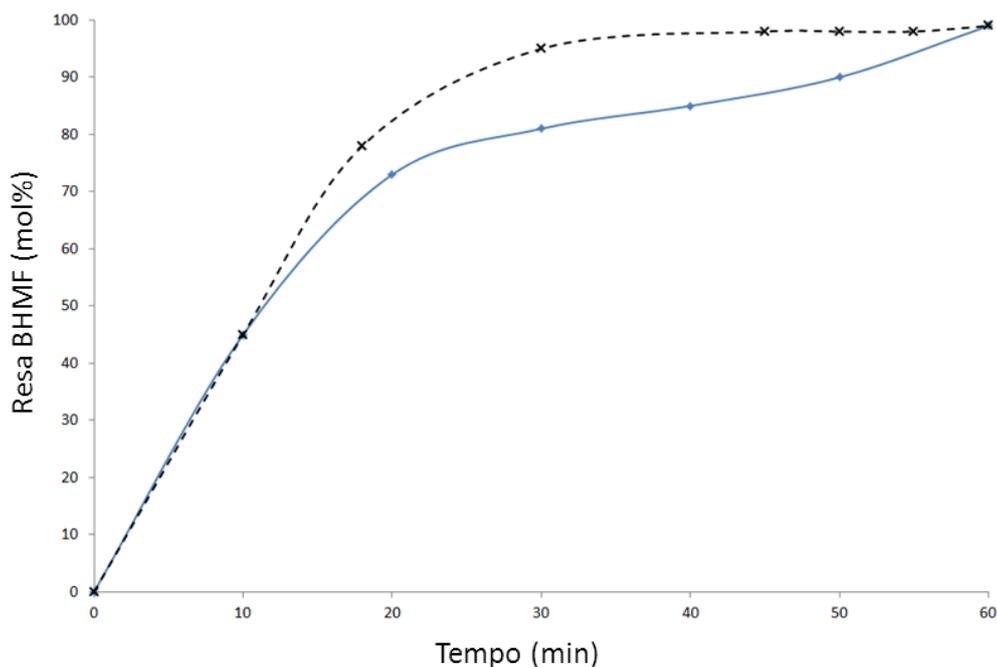
Tenendo fermo il riferimento a  $[HMF]=0,05M$ , la resa in BHMF è stata monitorata in funzione della concentrazione diminuendo il tempo di reazione a  $t=30$  min per poterne valutare l'andamento anche per valori maggiori di  $[HMF]$ . Come illustrato in figura 3.12 la reazione svolta a  $t=30min$ ,  $P(H_2)=10atm$ ,  $T=90^\circ C$ ,  $HMF/cat=1000$  porta ad un incremento sostanziale della resa passando da  $[HMF] = 0.03 M$  ( $R = 36\%$ ) a  $[HMF] = 0.05 M$  ( $R = 75\%$ ), mentre il guadagno risulta più ridotto raddoppiando la concentrazione  $[HMF]=0,1M$  ( $R=82\%$ ). Sulla base dei risultati appena descritti, per le reazioni effettuate successivamente, è stato deciso di lavorare sempre ad una concentrazione di  $[HMF]=0,05M$ .



**Figura 3.12:** Andamento della resa in BHMF in funzione della concentrazione. Condizioni di reazione:  $T=90^{\circ}\text{C}$ ;  $P(\text{H}_2)=10\text{atm}$ ;  $\text{HMF}/\text{cat}=1000$ ;  $t=30\text{min}$ .

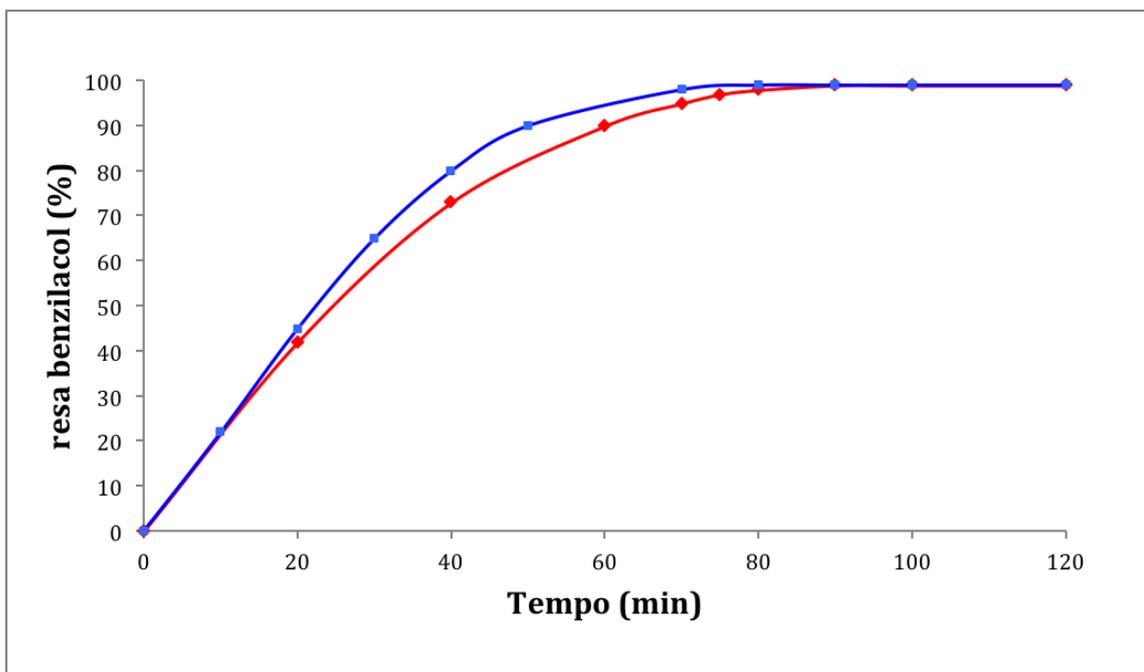
### 3.3.5 Studio della resa in funzione del tempo: valutazioni sulla cinetica della reazione.

Per valutare la cinetica di reazione è stata monitorata la resa in BHMF in funzione del tempo tenendo ferme le altre condizioni di reazione ( $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{H}_2)=10\text{atm}$ ,  $\text{HMF}/\text{Cat}=1000$ ). Dal grafico riportato in figura 3.13 (linea blu) si può notare come già nei primi minuti di reazione si ottiene la formazione del prodotto desiderato in buone rese (20 minuti, 73%). Il substrato viene convertito quantitativamente in 60 minuti di reazione.



**Figura 3.13:** Andamento della resa in BHMf in funzione del tempo di reazione. Condizioni di reazione:  $T=90^{\circ}\text{C}$ ;  $P(\text{H}_2)=10\text{atm}$ ;  $\text{molHMF}/\text{molCat}=1000$ . Curva blu= andamento della conversione reale di HMF in BHMf; curva nera=andamento della conversione in una cinetica classica.

Confrontando la curva cinetica blu descritta in figura 3.13 con quanto riportato in letteratura da Casey e collaboratori per la reattività del catalizzatore di Shvo nei confronti della riduzione della benzaldeide ( $T=60^{\circ}\text{C}$ ;  $P(\text{H}_2)=35\text{atm}$ )<sup>3,5</sup> ricostruita nel grafico di figura 3.14 (curva blu), abbiamo notato un andamento differente nel caso del nostro substrato. Mentre a bassi tempi di reazione la nostra curva è paragonabile con quella riportata da Casey, che rispecchia gli andamenti di una cinetica “classica”, una volta superato il 70% di conversione l'idrogenazione dell'HMF risulta invece rallentata rispetto alla velocità che ci si potrebbe aspettare. Per cercare di evidenziare ulteriormente questo punto abbiamo tracciato una curva teorica (curva nera tratteggiata in figura 3.13) che rappresenta l'andamento che avrebbe dovuto avere la resa in BHMf in funzione del tempo se avesse seguito una cinetica classica. Da questo confronto il comportamento anomalo della nostra reazione oltre i 20 minuti di reazione risulta evidente.



**Figura 3.14:** Sono riportati gli andamenti delle cinetiche di reazione di idrogenazione della benzaldeide. Curva blu=conversione della benzaldeide riportata da Casey ( $T=60^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{H}_2)=35\text{atm}$ ); Curva rossa=conversione della benzaldeide ottenuta a  $P(\text{H}_2)=10\text{atm}$ ,  $T=90^{\circ}\text{C}$ .

Dal momento che le condizioni di reazione impiegate da Casey nella riduzione catalitica della benzaldeide sono diverse da quelle da noi impiegate, per escludere l'influenza dei diversi parametri di reazione sulla conversione della benzaldeide e verificare la validità del confronto sopradescritto, sono stati effettuati alcuni test utilizzando la benzaldeide come substrato nelle condizioni di reazione da noi impiegate per l'HMF ( $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{H}_2)=10\text{atm}$ ,  $\text{HMF}/\mathbf{1}=1000$ ). I risultati ottenuti sono riportati nel grafico di figura 3.14 (curva rossa), il quale conferma che, anche nelle nostre condizioni, la benzaldeide segue l'andamento di una cinetica classica.

Ciò porta alla conclusione che il rallentamento della reazione di idrogenazione di HMF in BHMF nella zona oltre i 20 minuti non è attribuibile alle condizioni di reazione o al catalizzatore utilizzato, ma al tipo di substrato organico.

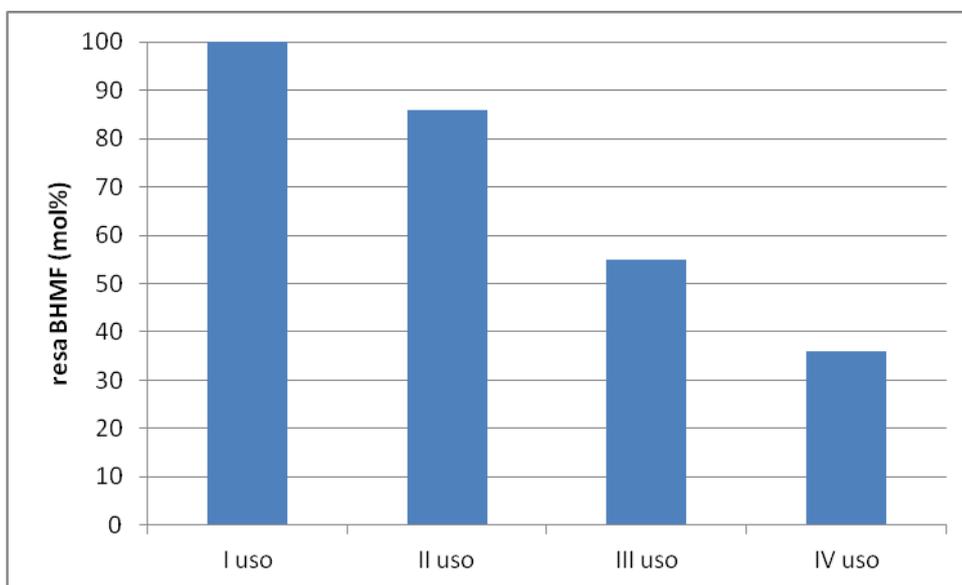
### 3.3.6 Ricicli e recupero del catalizzatore

Studiato il comportamento del catalizzatore in funzione di tutti i parametri di reazione si

è passati a valutare la possibilità di separarlo da substrato e prodotto, una volta terminata la reazione, al fine di recuperarlo e riutilizzarlo. Sapendo che HMF e BHMF sono entrambi solubili in acqua è stata messa a punto una fase di “work up” che prevede l’estrazione di reagenti e prodotti in acqua (all’interno della soluzione acquosa si recuperano quantitativamente reagente e prodotto: bilancio al carbonio quantitativo) ed il seguente recupero del catalizzatore nella soluzione organica pronta per il riciclo (vedi paragrafo 5.4.2 per maggiori dettagli)

### 3.3.6.1 Ricicli con “work-up”

Il catalizzatore è stato impiegato per 4 reazioni successive nelle seguenti condizioni:  $P(H_2)=10\text{atm}$ ,  $T=90^\circ\text{C}$ ,  $t=1\text{h}$ , rapporto molare  $\text{HMF}/\text{Cat}=1000$ , recuperato ogni volta con la procedura di “work up” sopradescritta e fatto reagire con una nuova aliquota di HMF. In figura 3.15 sono riportate le rese in BHMF risultanti dalle quali si nota una progressiva diminuzione al proseguire dei ricicli.



**Figura 3.15:** Andamento della resa in BHMF in funzione del riciclo del catalizzatore con work-up a fine di ogni reazione. Condizioni di reazione:  $T=90^\circ\text{C}$ ;  $P(H_2)=10\text{atm}$ ;  $\text{HMF}/\text{cat}=1000$ ;  $t=1\text{h}$ .  $[\text{HMF}]_{\text{I uso}}=0,05\text{M}$ ;  $[\text{HMF}]_{\text{IV uso}}=0,03\text{M}$ .

In generale il calo di conversione può essere una conseguenza della fase di “work-up” e si possono ipotizzare diversi fattori che possono influenzare questo andamento:

- La fase di “work up” causa inevitabilmente una leggera perdita di catalizzatore

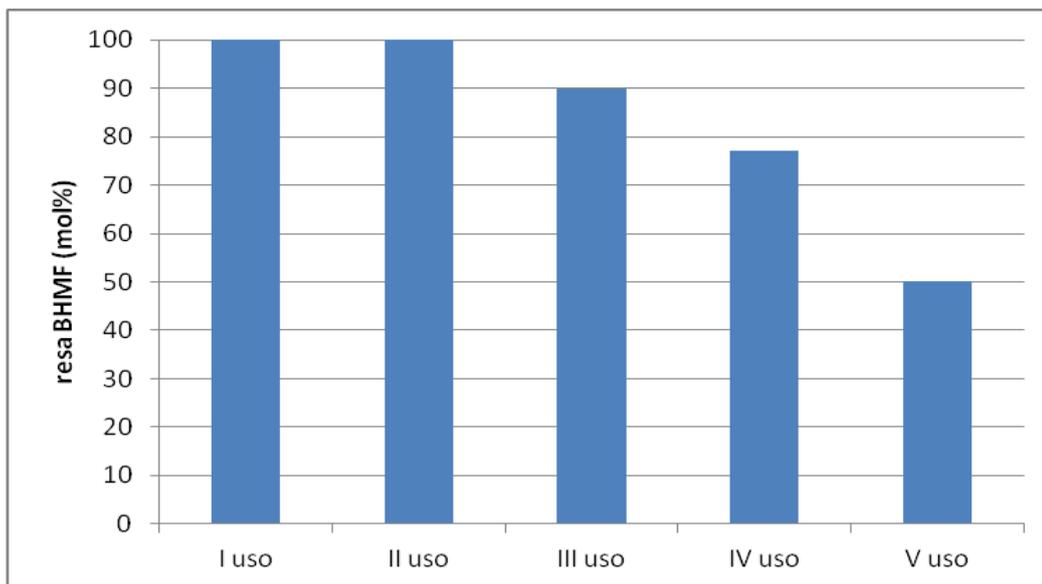
dovuta alle condizioni operative (la soluzione di catalizzatore in toluene che si recupera ha sempre un volume di qualche millilitro inferiore ai 30mL caricati in autoclave) (vedi paragrafo 5.4.2) con la conseguenza che la reazione seguente verrà condotta a concentrazione di substrato leggermente inferiore al precedente, il volume viene infatti riportato a 30 mL, viene valutata la quantità di catalizzatore recuperato in funzione del volume di soluzione ed il rapporto molare  $\text{HMF}/\mathbf{1}=1000$  viene mantenuto costante come tutti gli altri parametri nei successivi ricicli.

Per le reazioni di riciclo eseguite nelle seguenti condizioni:  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{H}_2)=10\text{atm}$ ,  $\text{molHMF}/\text{mol1}=1000$ ,  $t=1\text{h}$  le concentrazioni variano nel modo seguente:  $[\text{HMF}]_{\text{Iuso}} = 0,05\text{M}$ ;  $[\text{HMF}]_{\text{IIuso}} = 0,04\text{M}$ ;  $[\text{HMF}]_{\text{IIIuso}} = 0,035\text{M}$ ;  $[\text{HMF}]_{\text{IVuso}} = 0,03\text{M}$ .

2. La perdita di catalizzatore può essere inoltre dovuta alla parziale disattivazione del catalizzatore durante l'estrazione con acqua.

### *3.3.6.2 Ricicli a doppia concentrazione $[\text{HMF}]_{\text{Iuso}}=0,1\text{M}$*

Con lo scopo di valutare se il calo di conversione fosse dovuto principalmente ad una concentrazione di substrato da idrogenare troppo bassa oppure alla concomitante disattivazione del catalizzatore, si è deciso di effettuare altre prove di riciclo utilizzando una concentrazione di HMF doppia  $[\text{HMF}]_{\text{Iuso}} = 0.1\text{M}$  rispetto a quella impiegata in figura 3.15  $[\text{HMF}]_{\text{Iuso}} = 0.05\text{M}$  in condizioni di reazione analoghe. L'andamento della conversione dell'HMF a doppia concentrazione in funzione del riciclo del catalizzatore è illustrata in figura 3.16.

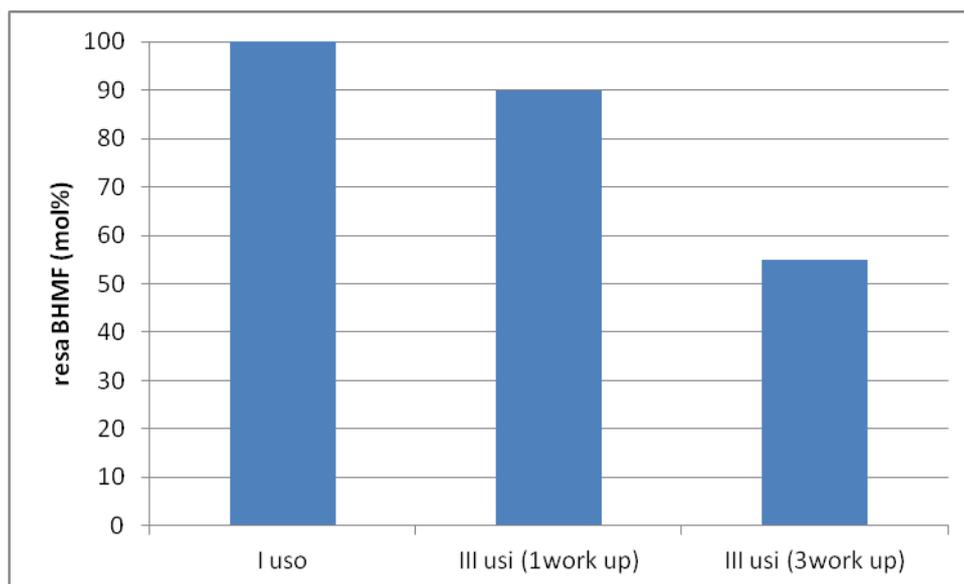


**Figura 3.16:** Andamento della resa dell'HMF a BHMf in funzione del riciclo del catalizzatore con work-up a fine di ogni reazione. Condizioni di reazione:  $T=90^{\circ}\text{C}$ ;  $P(\text{H}_2)=10\text{bar}$ ;  $\text{HMF}/\text{I}=1000$ ;  $t=1\text{h}$ .  $[\text{HMF}]_{\text{Iuso}}=0,1\text{M}$ ;  $[\text{HMF}]_{\text{Vuso}}=0,06\text{M}$ .

In questo caso, come ci si poteva attendere, la conversione diminuisce più lentamente rispetto al caso in cui  $[\text{HMF}]_{\text{Iuso}}=0,05\text{M}$ . Per esempio confrontando il IV uso del catalizzatore in figura 3.15 ( $[\text{HMF}]_{\text{Iuso}}=0,05\text{M}$ ; resa = 36%) con il IV uso del catalizzatore in figura 3.16 ( $[\text{HMF}]_{\text{Iuso}}=0,1\text{M}$ ; resa = 77%) è possibile notare come nel caso a doppia concentrazione la conversione sia nettamente maggiore. Allo stesso tempo però se confrontiamo il V uso della figura 3.16 ( $[\text{HMF}]_{\text{Vuso}}=0,06\text{M}$ ; resa = 50%) con il primo uso della figura 3.15 ( $[\text{HMF}]_{\text{Iuso}}=0,05\text{M}$ ; resa = >99%) ci rendiamo conto che la diminuzione di resa non può essere solamente correlata alla variazione di concentrazione del substrato. Per verificare infine se la perdita del catalizzatore fosse in parte dovuta alla presenza di acqua durante la fase di “work-up” è stata effettuata un’analisi XRF sulla soluzione acquosa e su una piccola aliquota di prodotto insolubile che si forma in questa fase. Dall’analisi qualitativa si osserva la presenza di rutenio nella frazione insolubile. (Nota: questo esperimento è stato eseguito effettuando le reazioni in condizioni stechiometriche che verranno descritte in seguito nel paragrafo 3.4 per avere quantità sufficienti di complesso su cui fare l’analisi).

### 3.3.6.3 Ricicli senza “work up”

L’“work up” è una fase molto delicata del processo perché, da quanto emerge dai precedenti dati, porta ad una diminuzione dell’attività catalitica. Per avere un’ulteriore verifica sull’influenza di questa operazione sull’efficienza del catalizzatore si è effettuato il riciclo del catalizzatore per tre volte ( $P(H_2)=10\text{atm}$ ,  $T=90^\circ\text{C}$ ,  $\text{HMF}/\text{cat}=1000$ ,  $t=1\text{h}$ ) senza la procedura di estrazione del prodotto tra i vari utilizzi, che è stata effettuata in un’unica soluzione alla fine dei tre ricicli. La resa in BHMF ottenuta in questo caso è riportata in figura 3.17 (istogramma III usi 1work up).



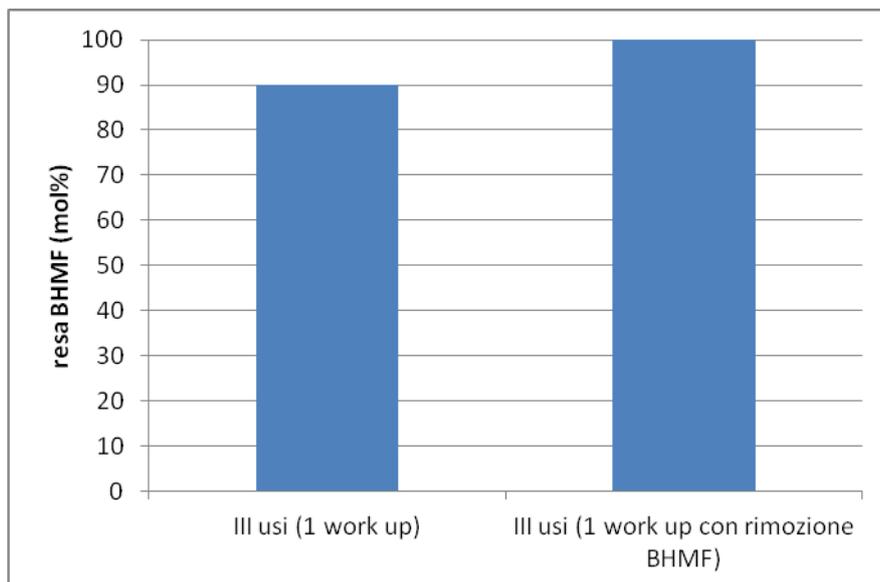
**Figura 3.17:** Andamento della conversione di HMF in BHMF in funzione dei vari riutilizzi del catalizzatore valutando l’effetto del work up sulla conversione stessa.

Dalla figura 3.17 si può notare come svolgendo soltanto un’ estrazione con acqua alla fine dei tre ricicli si riesca ad ottenere una conversione decisamente migliore (resa in BHMF=90%) di quanto ottenuto nel caso dei tre ricicli con altrettanti “work-up” (resa in BHMF (III usi con 3 work up)=55%). Anche in questo caso però si osserva una leggera flessione della conversione; se partiamo infatti dal presupposto che la conversione nelle condizioni impiegate per un solo uso è quantitativa (figura 3.15 resa in BHMF(Iuso)>99%) dovremmo attenderci una conversione quantitativa anche sul III riciclo. L’unica differenza in questo caso, rispetto al singolo uso, consiste nel fatto che il BHMF prodotto dalle singole reazioni rimane nell’ambiente di reazione anche per i cicli successivi. Per effettuare i ricicli senza il work-up la differenza dalla procedura riportata

nel paragrafo 4.4 della parte sperimentale sta nel fatto che la fase di estrazione con acqua si esegue soltanto dopo l'ultimo utilizzo di catalizzatore, quindi in questo caso non è necessario eseguire tutte le fasi seguenti alla fase di estrazione. Semplicemente in questo tipo di esperimento finita la reazione, per svolgere il riciclo basterà aggiungere un altro quantitativo di HMF pari a quello aggiunto nella reazione precedente.

Per ovviare a questo inconveniente (la presenza di BHMF nell'ambiente di reazione) è stata valutata la solubilità del prodotto BHMF a 90°C e a temperatura ambiente nelle quantità che si dovrebbero formare dalle reazioni in autoclave. Questo esperimento descritto in dettaglio nel paragrafo 5.4.4 della parte sperimentale dimostra che, a temperatura ambiente, il prodotto è completamente insolubile in toluene e può essere separato dalla soluzione del catalizzatore. Lo scopo a questo punto è diventato quello di sfruttare la scarsa solubilità del BHMF per riciclare il catalizzatore senza la necessità di utilizzare l'acqua. Abbiamo effettuato quindi tre ricicli del catalizzatore rimuovendo BHMF per precipitazione alla fine di ogni idrogenazione ed effettuando l'estrazione con acqua solo alla fine dei tre ricicli. I riutilizzi del catalizzatore svolti senza work – up con la rimozione del BHMF dall'ambiente di reazione sono analoghi a quanto riportato nel caso dei ricicli svolti senza work – up con la differenza che in questo caso è necessario rimuovere tutto il BHMF formato dall'ambiente di reazione. Per fare ciò alla fine di ogni reazione, riportata la miscela a temperatura ambiente, si separa il precipitato dal surnatante utilizzando una pipetta Pasteur. Alla soluzione trasferita in un secondo riduttore viene aggiunto un quantitativo di HMF pari a quello dell'esperimento precedente per poi ri-procedere all'avviamento dell'autoclave.

Come si può osservare dalla figura 3.18 (istogramma a destra) rimuovendo il BHMF al termine di ogni prova catalitica dalla miscela di reazione è possibile incrementare ulteriormente la conversione rispetto a quanto accadeva senza togliere il prodotto (figura 3.18, istogramma a sinistra).



**Figura 3.18:** Andamento della conversione selettiva dell'HMF a BHMF in funzione del riciclo del catalizzatore. Condizioni di reazione:  $T=90^{\circ}\text{C}$ ;  $P(\text{H}_2)=10\text{atm}$ ;  $\text{HMF}/\text{cat}=1000$ ;  $t=1\text{h}$ ;  $[\text{HMF}]=0,05\text{M}$ . L'istogramma a sinistra riporta la resa in BHMF ottenuta svolgendo un solo work – up alla fine dei tre ricicli del catalizzatore; l'istogramma a destra invece riporta la resa in BHMF ottenuta rimuovendo il prodotto ottenuto dalla miscela di reazione alla fine di ogni utilizzo, sfruttando la sua scarsa solubilità in toluene, ed effettuando il work – up dopo il terzo utilizzo.

E' importante sottolineare come, in questo caso, (istogramma IIIusi con 1 work – up e rimozione BHMF in figura 3.18) dopo tre ricicli la conversione sia ancora quantitativa come nel caso del Iuso di figura 3.15 (resa in BHMF(Iuso) > 99%) nelle stesse condizioni. Con la procedura sopradescritta è quindi possibile riciclare il catalizzatore senza riduzione dell'attività catalitica.

I dati riportati in figura 3.18 dimostrano che la presenza di BHMF nell'ambiente di reazione ne rallenta la velocità. Si può ipotizzare che il BHMF che si forma nel corso della reazione possa interagire con il complesso catalitico portando ad una diminuzione della sua attività che viene però ripristinata al termine della reazione una volta separato il prodotto dal catalizzatore. Riassumendo i risultati appena descritti in tabella 3.1 dove si confrontano il III uso del catalizzatore nella figura 3.15 (tre estrazioni, una per ogni reazione), con i tre usi di catalizzatore (con e senza rimozione del BHMF, un'estrazione finale) possiamo trarre le seguenti conclusioni:

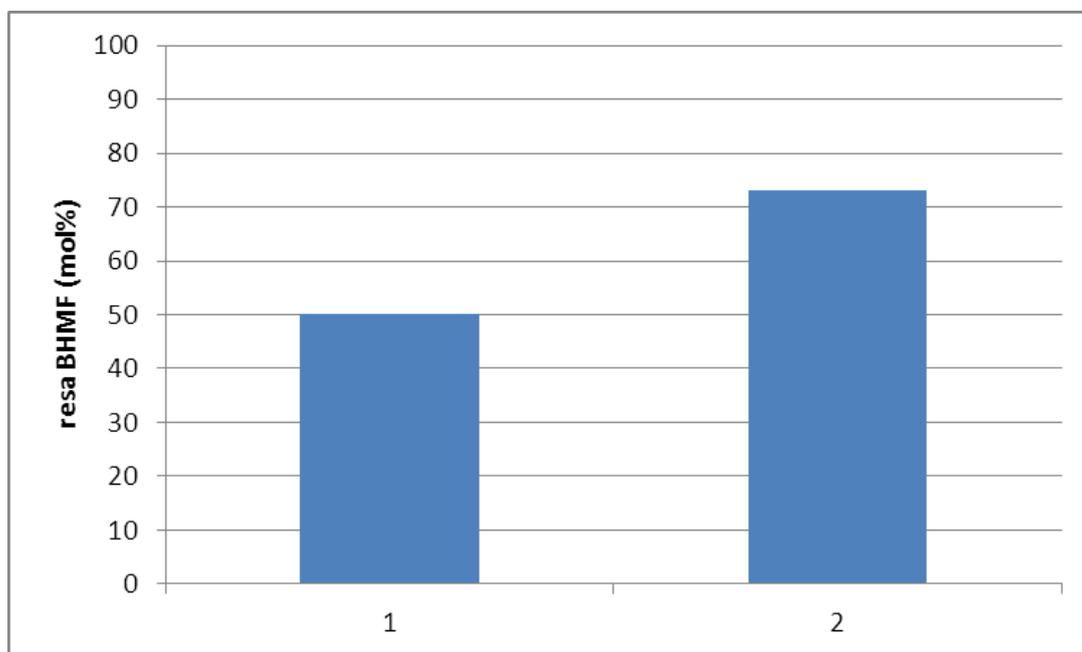
**Tabella 3.1:** Andamento della conversione selettiva dell'HMF a BHMF. Condizioni di reazione:  $T=90^{\circ}\text{C}$ ;  $P(\text{H}_2)=10\text{bar}$ ;  $\text{HMF}/\text{cat}=1000$ ;  $t=1\text{h}$ .  $[\text{HMF}]=0,05\text{M}$ .

Uso catalizzatore	Resa BHMF
III usi con 3 work – up	55%
III usi con solo work – up finale	90%
III usi con rimozione BHMF e work – up finale	100%

- il work-up eseguito con  $\text{H}_2\text{O}$  è il passaggio più critico di tutto il processo in quanto il catalizzatore in parte si disperde nella fase acquosa.
- rimuovendo il substrato idrogenato BHMF dall'ambiente di reazione ed effettuando soltanto un work-up alla fine dei 3 utilizzi del catalizzatore si ottiene resa quantitativa in BHMF. Da ciò si può dedurre che il BHMF formato possa interagire con il complesso catalitico diminuendone l'attività.

### 3.3.7 Prova catalitica su una miscela HMF/BHMF

Al fine di valutare l'influenza della presenza del prodotto di reazione sulla conversione della reazione di idrogenazione di HMF a BHMF si è effettuato un test catalitico caricando in autoclave una quantità di BHMF tale da ottenere un rapporto 40/60 fra BHMF e HMF (condizioni di reazione  $T=90^{\circ}\text{C}$ , rapporto molare  $\text{HMF}/\text{I}=1000$ ,  $[\text{HMF}]=0.05\text{M}$ ,  $P(\text{H}_2)=10\text{atm}$ ,  $t=20\text{min}$ ).



**Figura 3.19:** L'istogramma 1 rappresenta la prova svolta caricando l'autoclave con HMF e BHMF in rapporto 60/40. L'istogramma 2 invece rappresenta la prova svolta a  $t=20\text{min}$ ,  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{H}_2)=10\text{atm}$ ,  $\text{molHMF}/\text{molI}=1000$  (20 minuti di reazione in grafico di figura 3.14, curva blu).

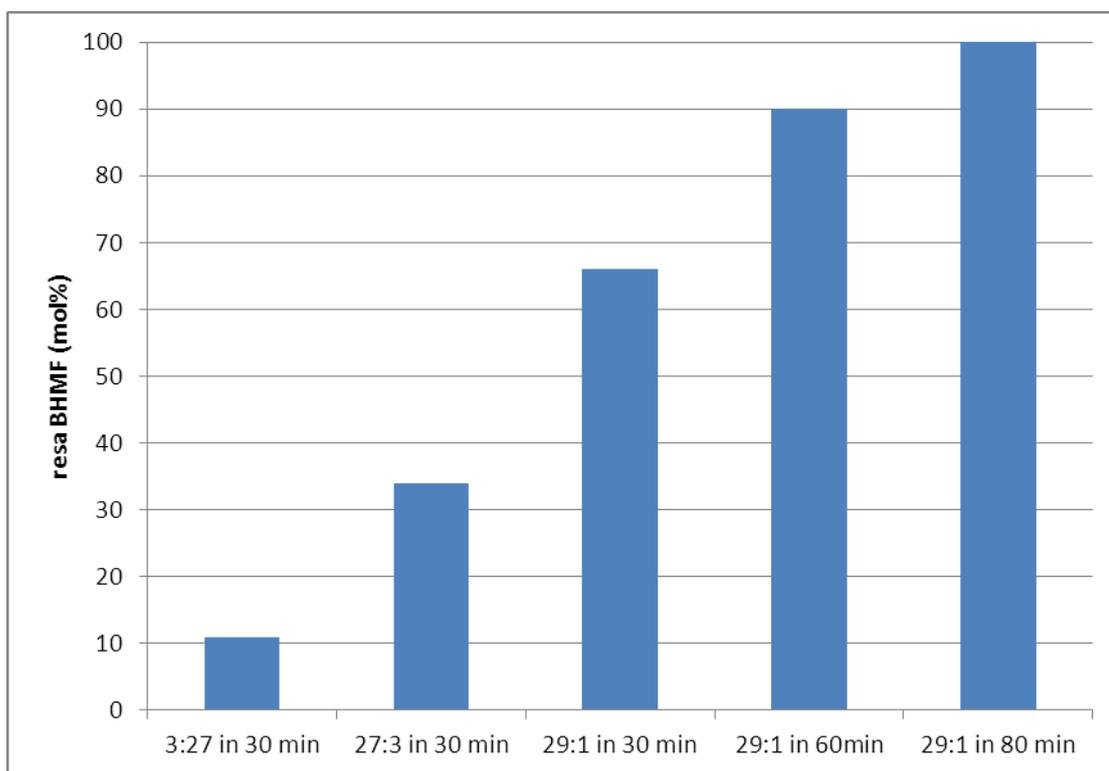
Dal grafico riportato in figura 3.19 è possibile osservare come la presenza di BHMF fin dall'inizio della reazione provochi un netto rallentamento sulla velocità di reazione. I dati di conversione sono stati presi al tempo di 20 minuti in quanto in tal tempo di reazione la curva cinetica presenta un cambiamento significativo di pendenza (curva in figura 3.13). Dal grafico in figura 3.19 si ha una conferma ulteriore riguardo al fatto che il BHMF interagisce con il complesso di Shvo diminuendone l'efficienza catalitica.

### 3.3.8 Prove in miscela bifasica

Sono stati svolti inoltre dei test catalitici in miscela bifasica (toluene +  $\text{H}_2\text{O}$ ) con lo scopo di rimuovere il BHMF dall'ambiente di reazione direttamente *in situ*: in questo modo

avendo la possibilità di solubilizzarlo in H<sub>2</sub>O si dovrebbero evitare interazioni con il catalizzatore. Dal grafico in figura 3.20 si evince che:

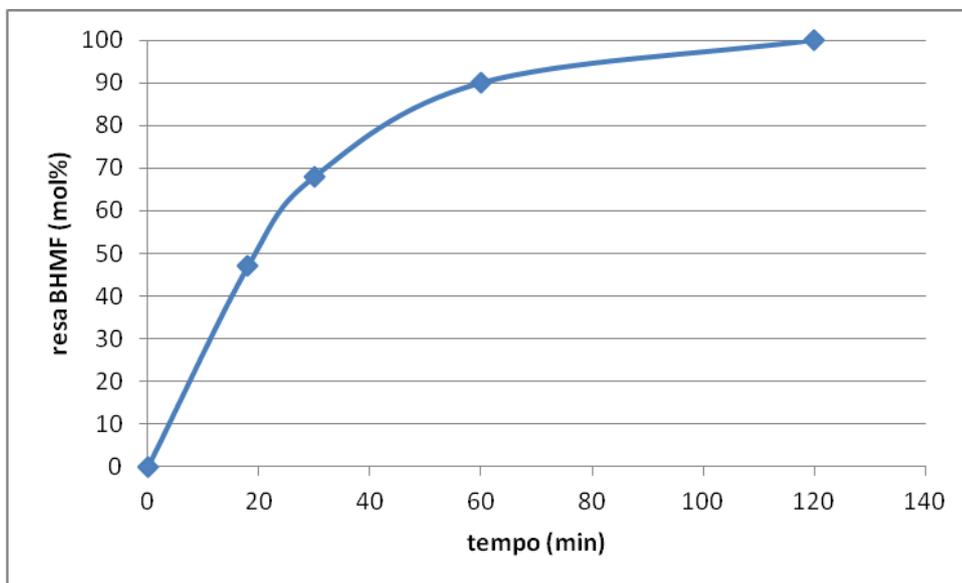
- al diminuire della quantità di acqua impiegata aumenta la resa in BHMF, la reazione avviene all'interfaccia fra il solvente organico e la soluzione acquosa rallentando il processo catalitico.
- Il quantitativo minimo di H<sub>2</sub>O per poter separare la fase acquosa dalla fase organica alla fine della reazione ottenendo un bilancio al carbonio >99%, equivale ad 1mL. Con questa quantità di acqua si riesce ad ottenere una resa quantitativa nell'arco di t=80min. Il catalizzatore è ancora in grado di convertire HMF quantitativamente in 20 min in più rispetto alla reazione in toluene.



**Figura 3.20:** Studio della conversione di HMF in BHMF in una miscela bifasica toluene+H<sub>2</sub>O. Condizioni di reazione T=90°C, P(H<sub>2</sub>)=10atm, molHMF/molI=1000. Il rapporto indicato in figura corrisponde al rapporto fra toluene e acqua.

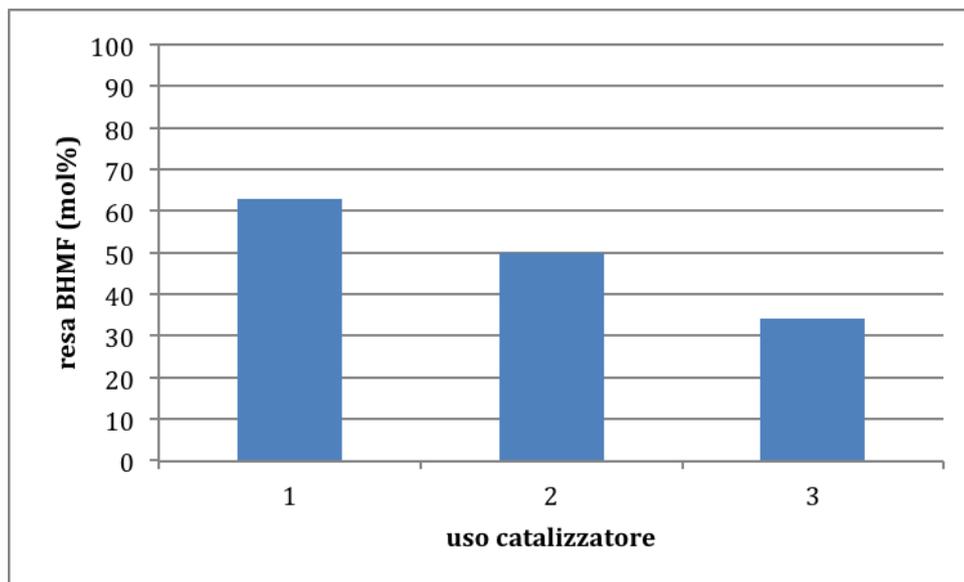
Con i dati ottenuti è stata costruita una curva cinetica (riportata in figura 3.21) della resa in BHMF in miscela bifasica in funzione del tempo alle condizioni di T=90°C, P(H<sub>2</sub>)=10atm, molHMF/molI=1000, 29mLtoluene+1mLH<sub>2</sub>O. Rimuovendo il BHMF *in situ* dalla fase organica si ottiene una curva che rispecchia l'andamento di una cinetica

classica. Confrontando questa curva con quella riportata in figura 3.13 (reazione in toluene, curva blu) possiamo confermare ulteriormente che la rimozione del BHMF influenza positivamente l'attività di **1** e di conseguenza che il prodotto di reazione è coinvolto nel ciclo catalitico.



**Figura 3.21:** Studio della conversione di HMF in BHMF in funzione del tempo di reazione utilizzando una miscela bifasica (29mL toluene + 1 mL H<sub>2</sub>O).

Memori del fatto che l'estrazione con acqua influenza negativamente l'attività del catalizzatore, abbiamo verificato la possibilità di riciclare il catalizzatore di Shvo per separazione della fase acquosa dalla miscela bifasica. E' stata quindi effettuata una sequenza di ricicli per una miscela bifasica (25mL toluene + 5 mL H<sub>2</sub>O) alle seguenti condizioni di reazione T=90°C, P(H<sub>2</sub>)=10atm, t=30min, molHMF/mol1=1000. In figura 3.22 vengono riportate le conversioni in funzione dei successivi utilizzi di catalizzatore.



**Figura 3.22:** Istogrammi che descrivono l'andamento della resa in BHMF in funzione del riciclo del catalizzatore utilizzando una miscela bifasica (25mL toluene + 5 mL H<sub>2</sub>O) a T=90°C, P(H<sub>2</sub>)=10atm, t=1h, molHMF/molI=1000

Purtroppo da quanto emerge dai dati espressi nel grafico in figura 3.22 è possibile confermare il fatto che l'H<sub>2</sub>O, anche in piccole quantità, influenza negativamente l'attività catalitica del complesso di Shvo, disattivandolo parzialmente. Per le reazioni di riciclo eseguite nelle condizioni soprariportate le concentrazioni variano nel modo seguente: [HMF]<sub>Iuso</sub>=0,053 M; [HMF]<sub>IIuso</sub>=0,048 M; [HMF]<sub>IIIuso</sub>=0,043 M.

### 3.4 Test stechiometrici in autoclave (e in tubo NMR): valutazioni sul meccanismo di reazione.

Gli esperimenti fin qui riportati hanno dimostrato che la presenza nell'ambiente di reazione del prodotto BHMF inibisce l'attività del catalizzatore. Questo fattore può essere correlato anche alla diminuzione di velocità di reazione rilevata nello studio della cinetica di reazione (Figura 3.13, paragrafo 3.3.5).

Al fine di poter valutare come substrato HMF e/o prodotto BHMF possano influenzare l'attività del catalizzatore, sono state effettuate delle prove utilizzando una quantità stechiometrica di catalizzatore, in modo da avere in ambiente di reazione una quantità sufficiente di complesso da poter essere analizzata attraverso la tecnica spettroscopica NMR.

Se si fosse mantenuto un rapporto di tipo catalitico non si sarebbe infatti riusciti ad evidenziare i segnali caratteristici del catalizzatore e di conseguenza anche gli eventuali segnali di complessi che si sarebbero potuti formare nel caso di una ipotetica coordinazione tra il catalizzatore ed il substrato da idrogenare HMF o tra il catalizzatore ed il prodotto di reazione idrogenato BHMF.

Sono state inoltre effettuate anche analisi mediante spettroscopia FT-IR. Questa tecnica, essendo maggiormente sensibile rispetto alla spettroscopia NMR, ha consentito di effettuare analisi anche sulle reazioni catalitiche.

Un'ulteriore tecnica impiegata per monitorare quello che succede al catalizzatore in ambiente di reazione è stata la spettrometria di massa ESI-MS.

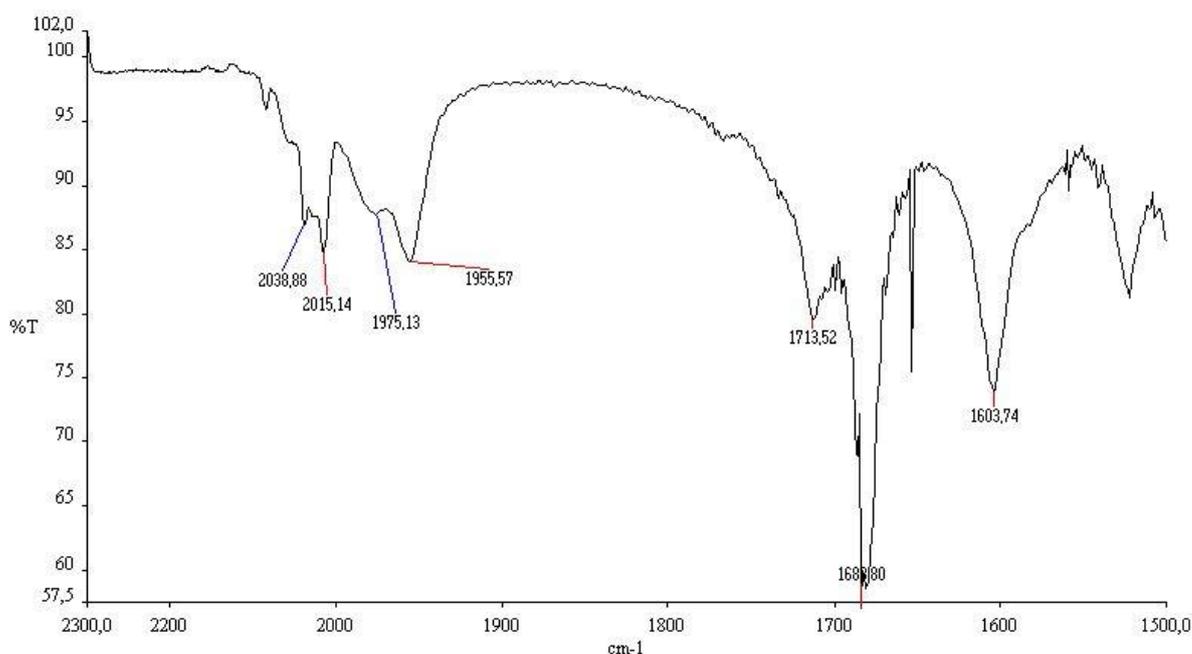
#### 3.4.1 Test stechiometrico in autoclave eseguito senza effettuare il "work up"

Per questo esperimento sono state caricate in autoclave quantità stechiometriche di catalizzatore **1** e di substrato HMF (vedi paragrafo 5.6) la reazione è stata svolta nelle seguenti condizioni ( $T = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{H}_2) = 10\text{atm}$ ,  $\text{HMF}/\mathbf{1}=1$ ,  $t=1\text{h}$ , toluene 30mL). Una volta terminata la reazione è stato evaporato il solvente di reazione e sono state effettuate analisi NMR, IR ed ESI-MS.

Dallo spettro  $^1\text{H-NMR}$  si osserva nella zona degli idruri a ponte ( $\delta = -18\text{ ppm}$ ) il segnale tipico del complesso **1** che si riforma alla fine della reazione come documentato dalla

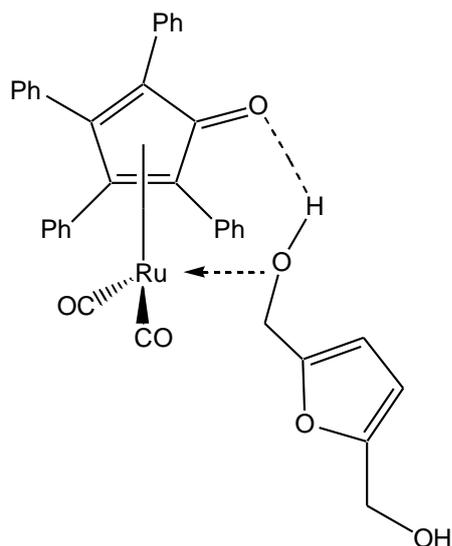
letteratura<sup>6</sup>. Dall'interpretazione dello spettro <sup>13</sup>C NMR oltre ai segnali tipici di **1** è possibile riconoscere fra gli altri segnali attribuibili ad un frammento ciclopentadienilico coordinato η<sup>5</sup> al Ru. (154.21 (C-OH), 103.28, 86.49ppm *cf.* con **1**: δ = 154.17 (C-OH), 103.42, 87.74ppm). Questi segnali indicano la presenza di un secondo complesso di rutenio del tipo [2,3,4,5-Ph<sub>4</sub>(η<sup>5</sup>-C<sub>4</sub>COH)]Ru(CO)<sub>2</sub>R.<sup>5</sup>

La presenza di un complesso monomero ciclopentadienilico biscarbonilico di rutenio è inoltre confermata anche dall'analisi IR (figura 3.25), dove si osservano nella zona dei carbonili terminali oltre alle bande di **1** (ν(CO)=2038 cm<sup>-1</sup>; 2007 cm<sup>-1</sup>; 1979 cm<sup>-1</sup>) due bande a ν(CO)=2018 cm<sup>-1</sup> e 1961 cm<sup>-1</sup>, attribuibili ad un complesso di questo tipo.<sup>6,7,8,9</sup>



**Figura 3.23:** Spettro IR della miscela di reazione.

L'analisi di spettrometria di massa ESI-MS che riporta il segnale dello ione molecolare a 692 m/z [M+Na<sup>+</sup>], ci consente di ipotizzare nella miscela di reazione la presenza del complesso monomero **12** riportato in figura 3.24.



**Figura 3.24:** *Complesso monomerico 12 identificato nella miscela di reazione. Il test è stato effettuato in quantità stechiometriche ed in autoclave nelle seguenti condizioni di reazione:  $T=90^{\circ}\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2)=10\text{atm}$ ,  $t=1\text{h}$ .*

L'identificazione di **12** indica che il catalizzatore, una volta attivato nelle due forme monomeriche a 16 (**2**) e 18 (**3**) elettroni (vedi schema 2.4 paragrafo 2.3.1) si coordina in parte con il prodotto. Intermedi di questo tipo sono stati recentemente isolati da Casey e collaboratori, sebbene a temperature molto basse (sotto i  $-50^{\circ}\text{C}$ ).<sup>10,11</sup>

E' importante sottolineare che tutti gli spettri IR eseguiti sulla miscela di reazione catalitica o stechiometrica, presentano un pattern di bande del tutto simile a quello riportato in figura 3.23 salvo variazione di intensità delle bande relative di catalizzatore dinucleare **1** e complesso monomerico a seconda delle condizioni di reazione. E' però altrettanto importante ricordare che, il pattern di bande che per la reazione appena descritta possiamo attribuire al complesso **12** in quanto la sua presenza è confermata dalla spettrometria di massa, è molto simile quando si forma un complesso generico del tipo  $[\text{2,3,4,5-Ph}_4(\eta^5\text{-C}_4\text{COH})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{R}]$  con R legante negativo donatore sigma. Il suddetto pattern di bande potrebbe quindi derivare anche dalla presenza di altre specie monomeriche e, in possesso della sola caratterizzazione IR, non è possibile dare un'attribuzione certa.

### 3.4.2 Test stechiometrico eseguito con “work up”

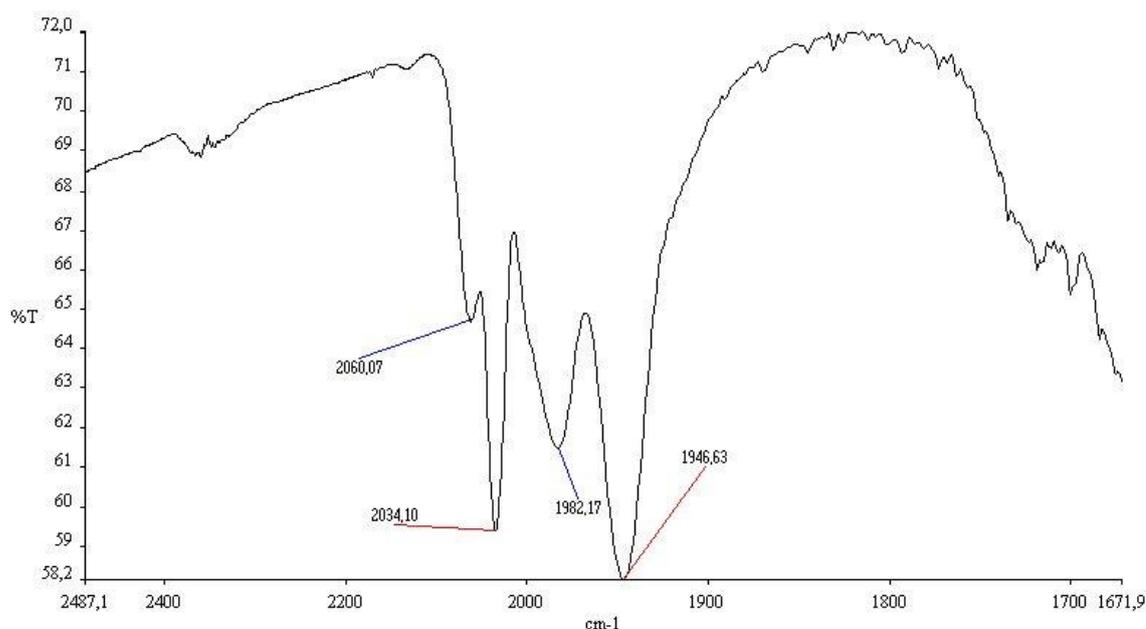
Il test stechiometrico è stato di seguito eseguito anche con la fase di “work up”. In questo caso una volta eseguita l'estrazione (vedi paragrafo 5.4.2) sono state effettuate le seguenti prove:

- La soluzione in toluene è stata caratterizzata attraverso spettroscopia NMR, IR e ESI-MS.

Gli spettri NMR ed IR risultano paragonabili a quelli riportati nel paragrafo precedente per la prova senza “work up” ed anche in questo caso dallo spettro di massa ESI-MS si osserva lo ione molecolare caratterizzante il complesso **12** a 692 m/z.

- Sulla fase acquosa è stata effettuata un'analisi XRF (vedi paragrafo 5.6.1) nella quale non sono state rilevate tracce di Ru.

- Durante l'estrazione si osserva la formazione di un precipitato, si è quindi effettuata un'analisi XRF anche sulla frazione insolubile. L'analisi di tipo qualitativo ha mostrato la presenza di rutenio. Sul precipitato è stata anche effettuata un'analisi IR riportata in figura 3.25.



**Figura 3.25:** Spettro IR della frazione insolubile realizzato in pasticca con KBr.

Dallo spettro IR effettuato in KBr sugli insolubili in toluene e acqua che sono risultati insolubili anche in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>CN, si possono notare varie bande nella zona tipica dei

carbonili, ma non si notano i segnali tipici del complesso **1**; è quindi ragionevole ipotizzare che la fase di work – up provochi delle modificazioni strutturali al complesso di Shvo (almeno in parte).

Dall'analisi XRF si evince che il Ru non passa in soluzione acquosa ma ve ne sono tracce nel precipitato. Questa analisi conferma che l'estrazione in fase acquosa determina una perdita di catalizzatore e quindi influisce sulla riduzione della sua attività.

### 3.5 Test in tubo NMR

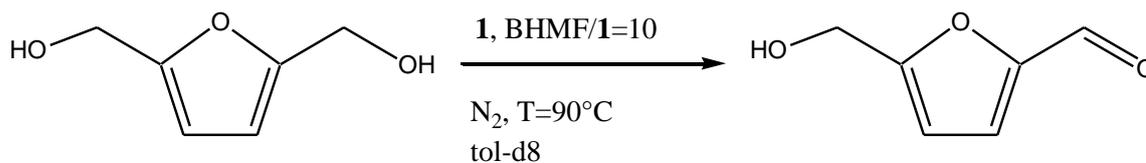
Al fine di valutare ulteriormente il comportamento del catalizzatore di Shvo in presenza del substrato HMF e del prodotto BHMF sono stati effettuati dei test in tubo NMR con valvola J-Young. Le reazioni sono state effettuate in toluene deuterato in ambiente di azoto o di idrogeno. (vedi parte sperimentale paragrafo 5.8)

Tali test sono stati effettuati con uno strumento NMR 400 MHz utilizzando la modalità a temperatura variabile (VT). I tubi NMR sono stati inizialmente scaldati a 90°C all'interno dello strumento monitorando le variazioni dello spettro in tempo reale per i primi 90 minuti di reazione. Successivamente sono stati scaldati a 90°C in un bagno di silicone e le reazioni monitorate ad intervalli di tempo all'NMR a temperatura ambiente.

In particolare sono stati effettuati 4 test:

- BHMF + cat. Shvo (rapporto molare 10:1) in atmosfera inerte di N<sub>2</sub>.
- HMF + cat. Shvo (rapporto molare 4:1) in atmosfera inerte di N<sub>2</sub>.
- BHMF + cat. Shvo (rapporto molare 4:1) in atmosfera di H<sub>2</sub>.
- HMF + cat. Shvo (rapporto molare 4:1) in atmosfera di H<sub>2</sub>.

### 3.5.1 Test in tubo NMR: **BHMF** + cat. Shvo in N<sub>2</sub>

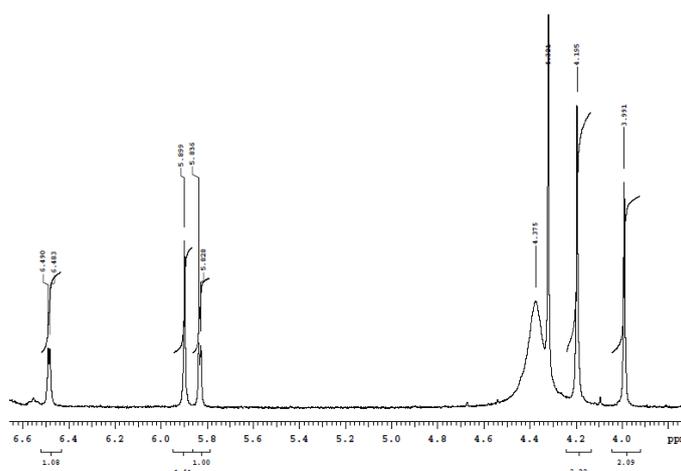


**Schema 3.5:** reazione eseguita in tubo NMR con valvola J-Young.

Nonostante questa reazione non ci abbia consentito di isolare il complesso ciclopentadienilico biscarbonilico di Ru **3**, monitorando i segnali di HMF e BHMF abbiamo ottenuto delle informazioni interessanti. In assenza di idrogeno infatti possiamo osservare come il catalizzatore di Shvo sia in grado di ossidare il BHMF ad HMF.

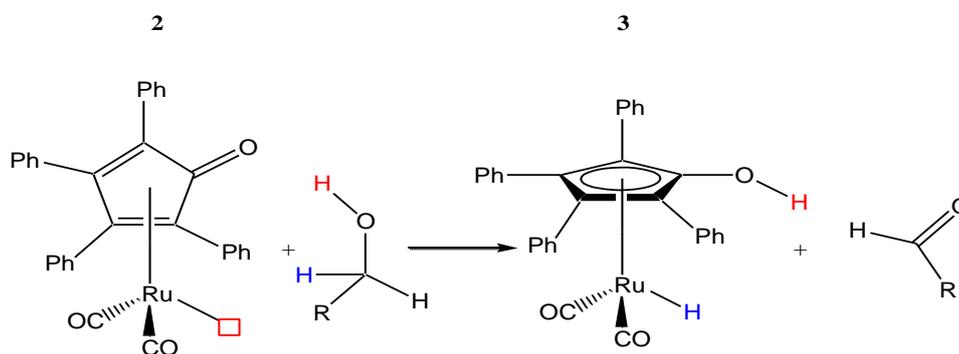
**Tabella 3.2:** Conversione di *BHMF* a *HMF*: il calcolo della resa è stato effettuato integrando dagli spettri <sup>1</sup>H-NMR i segnali CH dell'*HMF* (a 6,5ppm) e CH<sub>2</sub> del *BHMF* (a 4,2ppm)

tempo (h)	BHMF/HMF	Resa HMF (%)
1	1,27	44
6	0,87	54
48	0,37	73
90	0,51	66
150	0,42	58



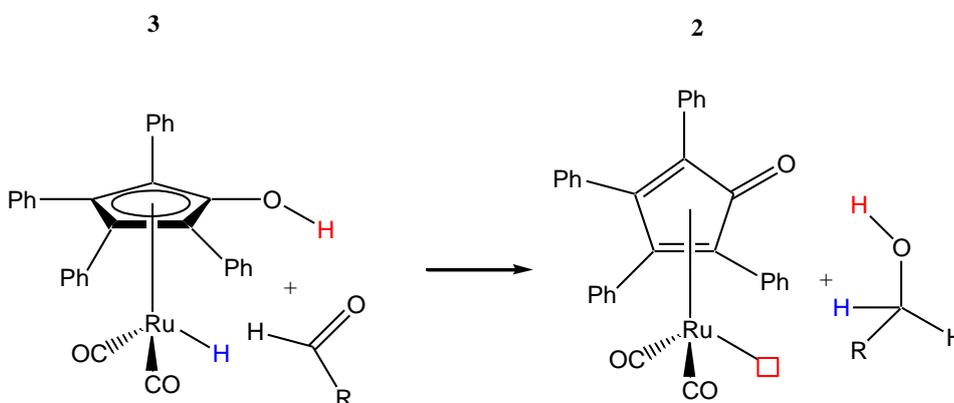
**Figura 3.27:** Esempio di integrazione dei segnali di HMF e BHMF per il calcolo della resa di reazione.

Dalla tabella 3.2 emerge che la reazione è catalitica in quanto  $BHMF/1=10$  e la conversione raggiunge il 73%. Il fatto che la reazione non raggiunge una conversione totale e addirittura ad un certo punto si inverte (la conversione si riduce da 73% a 58% fra le 48 e le 150 ore) indica che siamo in presenza di diversi equilibri concomitanti. Quando la reazione va nel senso scritto le specie coinvolte sono il complesso monomerico a 16 elettroni (**2**) ed il BHMF. Per questo tipo di reazione si ipotizza un meccanismo per il quale il catalizzatore attivo, cioè la specie monomerica con sito vacante (**2**), strappa il protone acido del gruppo alcolico del BHMF tramite l'ossigeno del ciclopentadienone, con poi conseguente attacco nucleofilo dell'enolato formatosi sul sito vacante adiacente all'atomo di rutenio (schema 3.6) come documentato in letteratura da studi meccanicistici effettuati da Casey e collaboratori sul catalizzatore di Shvo<sup>8</sup>.



**Schema 3.6:** Meccanismo concertato con cui **1** svolge la reazione di ossidazione di alcoli ad aldeidi.

Quando la reazione va nel senso opposto è il complesso monomerico idrurico (**3**) a ridurre HMF secondo lo schema 3.7.



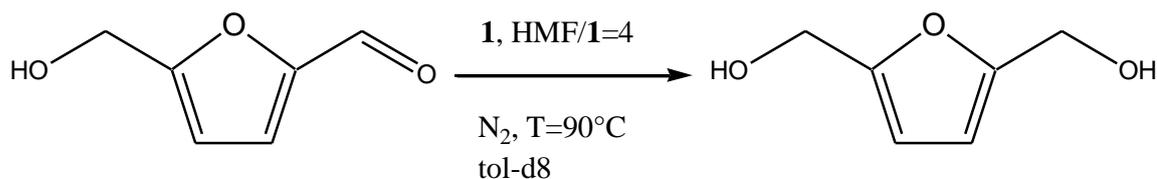
**Schema 3.7:** Schema classico di riduzione di aldeidi ad alcol con **1**

Altra osservazione degna di nota è che, lasciando proseguire la reazione a 90°C il segnale

del dimero del catalizzatore **1** (a circa -18ppm) è sempre presente, mentre il segnale tipico del monomero idrurico (**3**) (a circa -9ppm)<sup>7</sup> non si vede mai.

Questo indica che la specie idrurica monomerica reagisce non appena si forma riducendo l'HMF a BHMF in competizione con la reazione opposta. Al termine della reazione il rapporto fra HMF e BHMF si assesta su un rapporto 60/40.

### 3.5.2 Test in tubo NMR: HMF + cat. Shvo in ambiente inerte



*Schema 3.8: Reazione in tubo NMR di HMF con 1 in atmosfera inerte di  $N_2$ .*

In questo esperimento è stato fatto reagire il catalizzatore di Shvo in presenza di HMF (HMF/1 = 4) in ambiente inerte di  $N_2$ . Anche in questo caso non è stato possibile isolare il complesso **12**, si è però osservata l'idrogenazione selettiva dell'HMF a BHMF che è stata monitorata attraverso il confronto delle integrazioni NMR dei segnali di HMF e BHMF.

Come si può osservare dai risultati riportati in tabella 3.3 dalle integrazioni NMR, nell'arco di 48 ore si raggiunge una conversione del 40% che rimane tale per le 100 ore successive.

*Tabella 3.3: Viene riportata la conversione di HMF a 2,5-diidrossimetilfurano (**5**) calcolata all'NMR (i segnali integrati sono gli stessi utilizzati in tabella 3.2).*

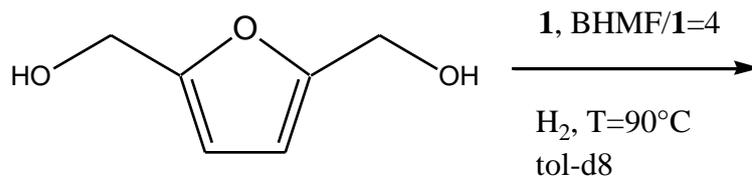
tempo (h)	BHMF/HMF	%BHMF
0,5	0,10	9
5	0,22	18
24	0,62	38
48-150	0,64	39

E' interessante notare che, anche se in questo caso si osserva solo la reazione di riduzione, il rapporto HMF/BHMF a cui la reazione si ferma è paragonabile a quello ottenuto nell'ossidazione di BHMF ad HMF (paragrafo 3.5.1) si arriva infatti ad ottenere circa lo stesso rapporto (HMF=60% e BHMF=40%) tra i due substrati.

È quindi possibile ipotizzare anche in questo caso la presenza di due equilibri che determinano il rapporto tra reagenti e prodotti di reazione in presenza del catalizzatore di Shvo in ambiente inerte.

Come nel caso precedente dall'interpretazione degli spettri  $^1\text{H}$  NMR si notano sempre i segnali di HMF e BHMF. Facendo proseguire la reazione a  $90^\circ\text{C}$ , fino a due giorni di reazione si nota il segnale del dimero **1** a  $-18\text{ppm}$ , che in tal tempo di reazione scompare. Il segnale del monomero idrurico **3** a  $-9\text{ppm}$  invece non si nota mai.

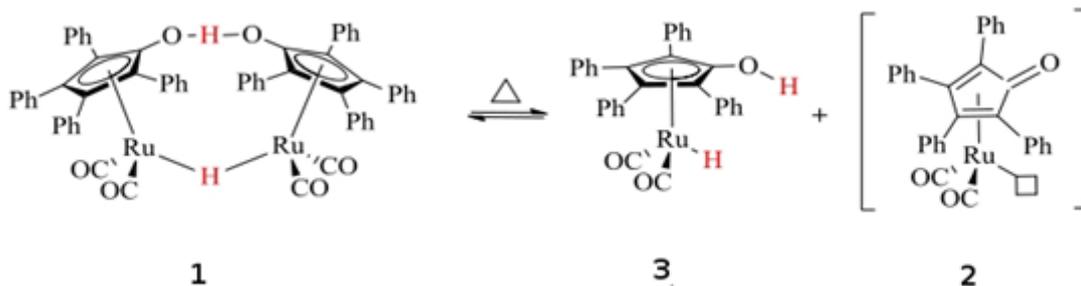
### 3.5.3 Test in tubo NMR: BHMF + cat. Shvo in H<sub>2</sub>



*Schema 3.9: Test in tubo NMR svolto con BHMF, **1** e atmosfera di idrogeno.*

Una volta effettuati i test in ambiente inerte, per avvicinarci maggiormente alle condizioni effettivamente presenti nell'ambiente di reazione quando la riduzione procede in autoclave, sono stati eseguiti due esperimenti in presenza di idrogeno. L'idrogeno è stato caricato direttamente nel tubo NMR precedentemente messo sottovuoto a 77K, temperatura che ha il solo scopo di congelare il solvente. (vedi paragrafo 4.7)

Dall'interpretazione degli spettri <sup>1</sup>H-NMR è possibile osservare BHMF, il complesso dinucleare **1** e il complesso monomerico (**3**) attivato, come riportato in schema 3.10.



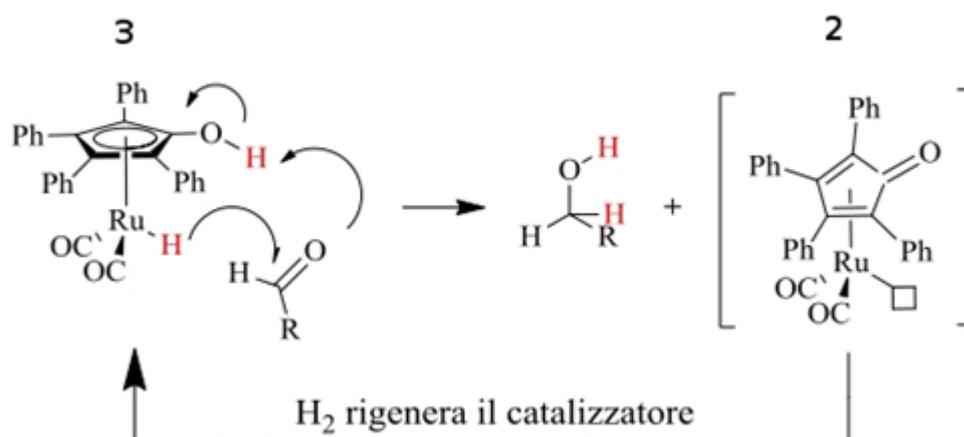
*Schema 3.10*

In tabella 3.4 sono riportate le quantità relative di queste due specie al procedere della reazione valutate attraverso l'integrazione del segnale RuHRu di **1** e RuH di **3**.

**Tabella 3.4:** Vengono riportati in tabella i rapporti tra le integrazioni delle aree del monomero **3** (segnale a -9 ppm) e del dimero del catalizzatore **1** (segnale a -18 ppm) ai vari tempi di reazione.

tempo	Area3/Area1
0	/
10min	0,62
25min	1,01
1h	1,65
24h	2,98
48h	1,86
90h	2,11
150h	2,21

È possibile notare dalla tabella 3.4 come la presenza del monomero **3** aumenta arrivando a superare la quantità di **1**. L'ultimo spettro acquisito dopo 150 h mostra un rapporto  $3/1=2,2$ . Questo conferma lo splitting eterolitico dell'idrogeno molecolare ad opera della specie a 16 elettroni **2** che si forma dall'attivazione di **1** (schema 3.11).

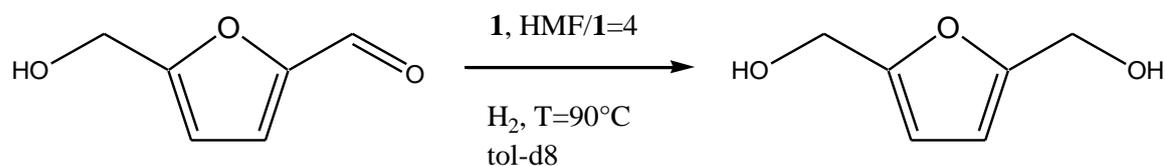


**Schema 3.11:** Meccanismo di trasferimento di idrogeno da parte delle specie attive al doppio legame polare. □=sito di coordinazione vacante

E' importante inoltre notare che in questo caso BHMf non subisce ossidazione, la presenza di idrogeno molecolare favorisce la formazione dell'idruro (Schema 3.11)

inibendo la formazione di aldeide che avviene in ambiente inerte (paragrafo 3.5.1) e confermando nuovamente la concomitanza di equilibri nella reazione in esame.

### 3.5.4 Test in tubo NMR: HMF + cat. Shvo in H<sub>2</sub>



**Schema 3.12:** Schema di reazione di riduzione di HMF a BHMF con **1** in atmosfera di idrogeno in tubo NMR con valvola J-Young.

L'ultimo esperimento NMR è quello che maggiormente rispecchia la reazione catalitica in studio. Rispetto alla reazione in autoclave la quantità di H<sub>2</sub> è ridotta a causa della necessità di lavorare in tubo NMR e il rapporto HMF/**1** = 4 è ridotto per poter osservare il comportamento di substrato, prodotto e catalizzatore *in situ*. In tabella 3.5 sono riportate la resa in BHMF e il rapporto **3/1** valutati dall'integrazione dei rispettivi segnali NMR.

**Tabella 3.5:** Si riportano i rapporti tra le integrazioni di **3** ed **1** in funzione del tempo di reazione.

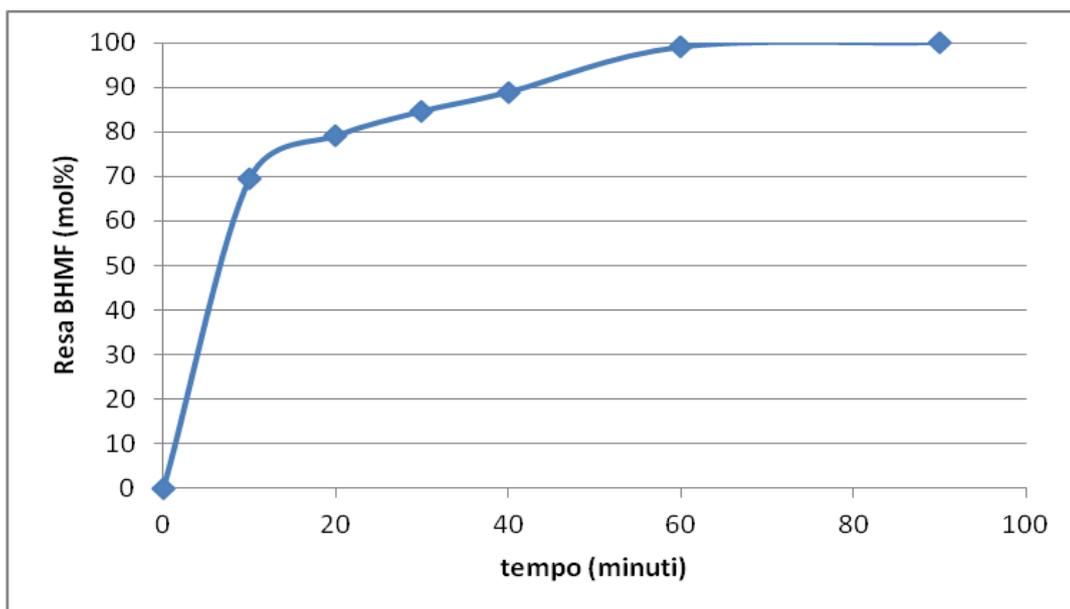
Tempo	%BHMF	Area <b>3</b> /area <b>1</b>
10min	73,53	/
20min	75,05	0,29
30min	84,59	0,33
40min	85,88	0,36
90min	>99	0,28
24h	>99	0,56
60h	>99	0,25
120h	>99	0,27

Dall'interpretazione degli spettri NMR si può notare che:

- dopo 90 minuti di reazione l'HMF è totalmente convertito in BHMF; la reazione in presenza di idrogeno è quantitativa come ci aspettavamo.
- il dimero del catalizzatore di Shvo **1** è sempre presente;
- Il monomero **3** compare dopo 90 minuti di reazione, ovvero dopo che tutto il substrato da idrogenare è stato completamente convertito; questo conferma che la reazione di idrogenazione è molto veloce.
- Al tempo  $t=90$  minuti compaiono nuovi segnali a 6.3 ppm e 4.6 ppm (zona dei CH e CH<sub>2</sub> di HMF e BHMF) che potrebbero indicare la coordinazione del substrato e/o del prodotto con un frammento  $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_4\text{OH}$ , che però a tutt'oggi non siamo ancora riusciti ad identificare.
- Al termine della reazione in questo caso si nota la totale assenza di segnali nella zona delle aldeidi (a circa 9 – 10 ppm).

Anche in questo caso non siamo riusciti ad isolare il complesso **12**.

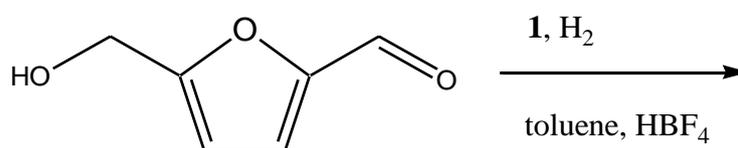
Osservando l'andamento della resa in funzione del tempo nelle condizioni relative a questo esperimento (figura 3.28) l'andamento anomalo ottenuto in autoclave risulta confermato.



**Figura 3.28** Resa BHMF in funzione del tempo  $\text{molHMF/molI} = 4$ ,  $T = 90^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2)$  ca. 3 atm,  $[\text{HMF}] = 0,01\text{M}$

### 3.6 Prove di riduzione selettiva di HMF in presenza di acido.

Come descritto nell'introduzione, un altro possibile prodotto ad alto valore aggiunto ottenibile dall'HMF è il DMF (dimetilfurano), ottimo additivo per carburanti. Si è deciso di affiancare al catalizzatore di Shvo, il quale esegue la riduzione dell'HMF a BHMF selettivamente ed a conversioni totali, un co-catalizzatore acido, con l'obiettivo di eseguire la successiva disidratazione sui due gruppi alcolici del BHMF.



*Schema 3.13: Tentativo di reazione selettiva di HMF a DMF utilizzando **1** e HBF<sub>4</sub> come co-catalizzatore*

L'acido che si è deciso di impiegare per eseguire la disidratazione dei gruppi alcolici è l'HBF<sub>4</sub>, il suo anione BF<sub>4</sub><sup>-</sup> è di tipo non coordinante quindi non dovrebbe inibire la reazione per interazione tra la base coniugata dell'acido impiegato ed il monomero attivo del catalizzatore. La reazione è stata eseguita nelle seguenti condizioni T=90°C, P(H<sub>2</sub>)=10atm, HMF/**1**=1000, t=1h in presenza di una quantità catalitica di acido pari a quella di **1**. Si osserva la formazione di un precipitato nero insolubile e la parziale decomposizione dell'HMF.

La stessa prova effettuata in assenza del catalizzatore di Shvo **1** porta alla formazione di un precipitato nero derivante dalla parziale decomposizione dell'HMF. Questi risultati preliminari indicano che l'acido impiegato non è sicuramente adatto per affiancare il catalizzatore di Shvo nella reazione di idrogenazione-disidratazione.

- <sup>1</sup>Shvo, Y.; Czarkie, D.; Rahamim, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7400.
- <sup>2</sup>E. Lombardi, "Sintesi di catalizzatori tipo Shvo per la valorizzazione di derivati da biomasse", Tesi di Laurea Triennale in Chimica Industriale, **AA. 2010-2011**, Università degli studi di Bologna.
- <sup>3</sup>Charles P. Casey, Sharon E. Beetner, Jeffrey B. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *56*.
- <sup>4</sup>Brian L. Conley, Megan K. Pennington-Boggio, Emine Boz, and Travis J. Williams, *Chem Rev.*, **2010**, *110*, 2294-2312.
- <sup>5</sup>(a) C. P. Casey, S. W. Singer, D. R. Powell, R. K. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1090-1100; (b) N. A. Bailey, V. S. Jassal, R. Verghi, C. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1987**, 2815-2822; (c) H. M. Jung, J. H. Choi, S. O. Lee, Y. H. Kim, J. H. Park, J. Park, *Organometallics*, **2002**, *21*, 5674-5677; (d) C. P. Casey, X. Jiao, I. A. Guzei, *Organometallics*, **2010**, *29*, 4829-4836.
- <sup>6</sup>C. P. Casey, S. W. Singer, D. R. Powell, R. K. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1090-1100.
- <sup>7</sup>N. A. Bailey, V. S. Jassal, R. Verghi, C. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1987**, 2815-2822.
- <sup>8</sup>H. M. Jung, J. H. Choi, S. O. Lee, Y. H. Kim, J. H. Park, J. Park, *Organometallics*, **2002**, *21*, 5674-5677.
- <sup>9</sup>C. P. Casey, X. Jiao, I. A. Guzei, *Organometallics*, **2010**, *29*, 4829-4836
- <sup>10</sup>Karvembu, R.; Prabhakaran, R.; Natarajan, K. *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 911.
- <sup>11</sup>Casey P. C., Guan H.; *Organometallics*, **2012**, *31*, 2631-2638.

## CAPITOLO 4: Conclusioni e prospettive

Nel corso di questo lavoro di tesi è stato sintetizzato e caratterizzato il catalizzatore di Shvo **1** secondo una nuova metodologia sperimentale che prevede l'utilizzo delle microonde e che consente di ridurre notevolmente i tempi di reazione (50, min; 110°C) ottenendo rese paragonabili a quelle riportate per le condizioni classiche (40 ore a reflusso).

Una volta ottenuto, il catalizzatore **1** è stato impiegato per l'idrogenazione selettiva dell'HMF a BHMF in fase omogenea (utilizzando toluene come solvente) ed in miscela bifasica (toluene + H<sub>2</sub>O).

Il catalizzatore risulta attivo e totalmente selettivo verso la formazione del BHMF. Per valutare il comportamento del catalizzatore si è studiato l'andamento della resa in BHMF in funzione di diversi parametri di reazione, quali solvente, rapporto molare HMF/catalizzatore **1**, temperatura, pressione di idrogeno, tempo di reazione, [HMF], riciclo del catalizzatore.

Il toluene è risultato essere un solvente migliore rispetto al diclorometano inizialmente impiegato. All'aumentare del rapporto molare substrato/catalizzatore si osserva, come ci si poteva attendere, una diminuzione della resa, che aumenta invece all'aumentare della temperatura e della pressione di idrogeno (in questo caso è importante notare come pressioni di idrogeno superiori alle 10 atmosfere non portino, a parità di altre condizioni, ad un significativo aumento di resa). Anche la concentrazione di substrato ha dimostrato di avere un effetto sulla resa in BHMF.

Sulla base di questi risultati sono state scelte le condizioni operative ottimali per lo studio del comportamento del catalizzatore: T=90°C, P(H<sub>2</sub>)=10atm, t=1h, molHMF/mol**1**=1000, V<sub>toluene</sub>=30mL, [HMF]=0,05M.

Dallo studio della resa in funzione del tempo è stata costruita una curva cinetica che si discosta dall'andamento che ci si sarebbe aspettati per una cinetica "classica". Questo andamento anomalo è stato inoltre confermato per confronto con i risultati ottenuti dall'idrogenazione della benzaldeide nelle stesse condizioni.

Questo comportamento è da imputare al tipo di prodotto ottenuto BHMF: ipotesi confermata anche dall'evidente rallentamento della reazione quando effettuata in presenza del prodotto di reazione fin dall'inizio della reazione (reazione effettuata su una miscela HMF/BHMF 60:40 nelle condizioni soprariportate).

È stato inoltre dimostrato che è possibile riciclare il catalizzatore. Il riciclo è stato studiato sia in fase omogenea che in miscela bifasica toluene/acqua. In questo secondo caso purtroppo la presenza di acqua, sebbene consenta alla reazione di seguire una cinetica “classica” sottraendo il prodotto dall’ambiente di reazione, porta alla parziale disattivazione del catalizzatore. Stessa flessione dell’attività è stata osservata estraendo il prodotto con acqua dall’ambiente di reazione alla fine di ogni riciclo. I risultati migliori sono stati ottenuti precipitando il BHMF dalla miscela di reazione e riciclando la soluzione di catalizzatore in toluene. In queste condizioni il catalizzatore risulta riciclabile con conversione totale del substrato fino ad almeno tre volte.

Alcune informazioni interessanti sono state ottenute effettuando test stechiometrici in autoclave e studi in tubo NMR che ci permettono di fare alcune ipotesi sul meccanismo di reazione.

Dai test stechiometrici è stato possibile ipotizzare la presenza del complesso **12**, intermedio della reazione di idrogenazione, nell’ambiente di reazione.

Dai test in tubo NMR è stato possibile verificare che esiste una concomitanza di equilibri che rispondono al comportamento del catalizzatore secondo quanto riportato in letteratura per substrati aldeidici e chetonici.

Questi studi preliminari sul meccanismo di reazione verranno approfonditi allo scopo di chiarire l’influenza del substrato e del prodotto sull’attività del catalizzatore.

## CAPITOLO 5: Parte sperimentale

### 5.1 Reagenti e strumenti

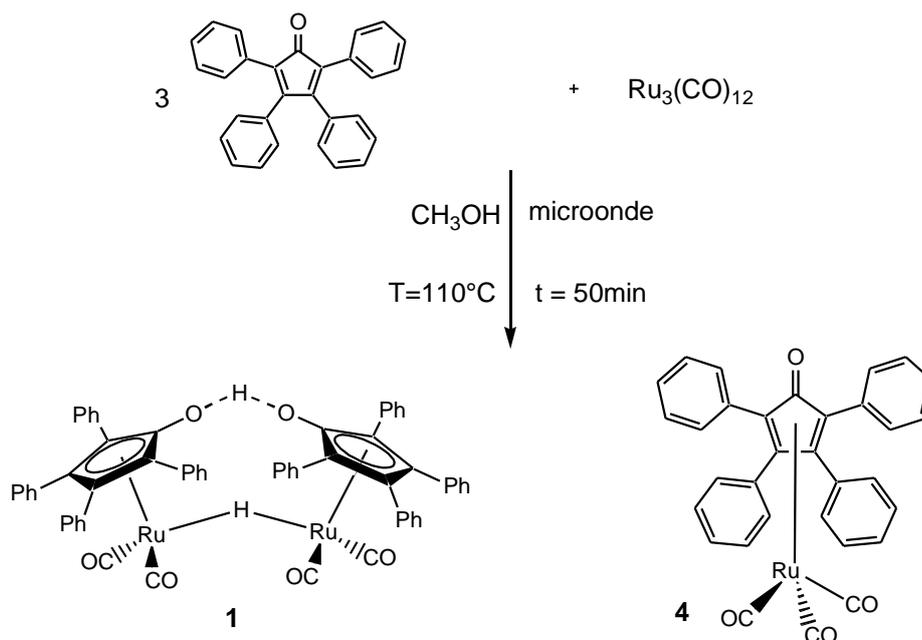
I solventi: diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), metanolo (MeOH), toluene ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ),  $\text{CDCl}_3$ , Tol-d8 (Sigma Aldrich) e i reagenti: tetrafenil-ciclopentadienone (Sigma Aldrich), trirutenio-dodecacarbonile ( $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ) (Strem) e 5-idrossimetilfurfurale, 2,5-diidrossimetilfurano (SAFC)  $\text{HBF}_4$  soluzione di  $\text{Et}_2\text{O}$  al 54% w/w (sigma Aldrich) sono stati utilizzati senza ulteriori purificazioni.

Le reazioni al microonde sono state eseguite usando uno strumento Milestone PRO 16/24 “high throughput rotor”. Le reazioni in tubo NMR sono state eseguite in atmosfera inerte o di idrogeno utilizzando tubi con valvola J-Young. Tutti gli esperimenti di idrogenazione sotto pressione di  $\text{H}_2$  sono stati eseguiti in un reattore Parr Instrument serie 4560 (300 mL,  $T_{\text{max}} = 300^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{max}} = 100\text{bar}$ ).

Gli spettri IR sono stati eseguiti con uno spettrofotometro FT-IR Perkin Elmer Spectrum 2000 utilizzando una cella di NaCl (spessore 1mm) per le misure in soluzione e diluendo il prodotto in KBr per le misure in solido. La precisione sul numero d'onda registrato è  $\pm 1\text{cm}^{-1}$ . Gli spettri NMR sono stati registrati a 298K quando non diversamente specificato impiegando gli strumenti Varian Gemini XL 300 ( $^1\text{H}$ , 300.1;  $^{13}\text{C}$ , 75.5MHz), Varian Mercury Plus VX 400 ( $^1\text{H}$ , 399.9;  $^{13}\text{C}$ , 100.6MHz), Varian Inova 600 ( $^1\text{H}$ , 599.7;  $^{13}\text{C}$ , 150.8MHz). Per le prove a temperatura variabile l'inserimento e l'estrazione del campione è stata effettuata in flusso di azoto anziché in flusso di aria (impiegato a temperatura ambiente). Tutti i valori di chemical shift sono riportati in ppm (scala  $\delta$ ), utilizzando come standard interno tetrametilsilano (TMS) o la risonanza del residuo protonico non deuterato:  $\text{CDCl}_3$  ( $^1\text{H}$ -NMR: 7.26 ppm,  $^{13}\text{C}$ -NMR: 77.1 ppm), Toluene-d8 ( $^1\text{H}$ -NMR 2.11 ppm,  $^{13}\text{C}$ -NMR: 21.1 ppm). Le analisi ESI-MS sono state eseguite per iniezione diretta di una soluzione in metanolo o aceto nitrile dei composti impiegando uno spettrometro di massa WATERS ZQ 4000. Le analisi HPLC sono state effettuate mediante l'utilizzo di un HPLC Agilent Technologies 1260 Infinity; si è utilizzata una colonna C-18 (core-shell) Agilent POROshell 120 4.6x50mm. L'eluizione degli analiti è stata eseguita in gradiente utilizzando come eluente una soluzione acquosa di  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,01 M e  $\text{CH}_3\text{CN}$  puro per HPLC (90:10). L'analisi è stata condotta per 9 minuti variando il

rapporto dell' eluente dopo 3 minuti (80:20). Le analisi XRF sono state effettuate con uno spettrometro di fluorescenza a raggi X a dispersione di lunghezza d'onda Panalytical AXIOS Advanced (che monta tubo a raggi X con target al Rh).

## 5.2 Sintesi del catalizzatore di Shvo **1**.



*Schema 4.1: Sintesi di 1 e 4.*

**Procedura:** Si è fatto reagire sotto agitazione magnetica in un tubo di teflon per forno a microonde tetrafenilciclopentadienone (0.18g; 0.48mmol) con  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  (0.10g; 0.16mmol) per 50 minuti a  $110^\circ\text{C}$  in una soluzione di metanolo (12ml) secondo lo schema 4.1. Si effettua un riscaldamento di 5 minuti a 1000 W per riscaldare la miscela di reazione fino a  $110^\circ\text{C}$ ; si mantengono costanti tale potenza e temperatura per 50 minuti, dopodichè si raffredda la miscela per circa 10 minuti fino ad arrivare a temperatura ambiente.

Si è ottenuta così una miscela dei prodotti **1** e **4**. Il prodotto con resa maggiore, che è stato purificato attraverso precipitazioni successive dalla miscela di reazione, identificato come  $\{[2,3,4,5\text{-Ph}_4(\eta^5\text{-C}_4\text{CO})]_2\text{H}\}\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-H})$  (**1**) ed ottenuto con una resa del 67%, si presenta come un solido cristallino di colore arancione. La resa del coprodotto 2,3,4,5- $\text{Ph}_4(\eta^4\text{-C}_4\text{CO})\text{Ru}(\text{CO})_3$  (**4**), che si presenta come un solido cristallino giallo, risulta del 13%.

**Caratterizzazione di 1:** IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\nu(\text{CO})$ : 2038.61, 2007.47, 1979.32 $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (399.9 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 7.17-6.97 (m, 40H, CH aromatici), 3.72 (s, 1H, OH), -18.33 (s, 1H, RuHRu);  $^{13}\text{C-}\{^1\text{H}\}\text{NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm): 200.76 (CO), 154.17 ( $\text{C}_1\text{-OH}$ , Cp), 131.99 (CH), 131.02 (CH), 130.53 (C), 130.21 (C), 127.84 (C), 127.68 (CH), 127.52 (CH), 126.75 (C) aromatici, 103.42 ( $\text{C}_{2,5}$ ; Cp), 87.74 ( $\text{C}_{3,4}$ ; Cp).  $^1\text{H-}$

NMR (399.9 MHz, Tol-d8)  $\delta$  (ppm): 7.41-6.75 (m, 40H, CH aromatici), (OH variabile), - 17.82 (s, 1H, RuHRu);  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, Tol-d8) 202.48 (CO), 156.01 (C<sub>1</sub>-OH, Cp), 134.1-126.3 (aromatici), 104.92 (C<sub>2,5</sub>; Cp), 88.69 (C<sub>3,4</sub>; Cp).

*Caratterizzazione del coprodotto 4*: IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu$ (CO): 2085.18, 2028.65 cm<sup>-1</sup>  $\nu$ (C=O): 1640 cm<sup>-1</sup>;  $^1\text{H}$ -NMR (399.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 7.47-6.49 (m, 20H, CH aromatici);  $^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 194.37 (CO), 173.86 (C<sub>1</sub>=O), 131.99-127.38 (8 risonanze, aromatici), 107.78 (C<sub>2,5</sub> Cq, ciclopentadienone), 82.12 (C<sub>3,4</sub> Cq, ciclopentadienone).

### 5.3 Caratterizzazione di HMF e BHMF

#### **HMF: 5-idrossimetilfurfurale**

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.69 ppm (CH<sub>2</sub>-OH); 6.52 ppm (CH-C-CH<sub>2</sub>OH); 7.23 ppm (CH-C-CHO); 9.53 ppm (CHO); 3.73 ppm (-OH).

$^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>): 57.17 ppm (C-OH); 110.05 ppm (CH-C-COH); 123.86 ppm (CH-C-CHO); 152.07 ppm (C-CHO); 161.44 ppm (C-COH); 178.00 ppm (CHO).

$^1\text{H}$  NMR (Tol-d8): 4.00 ppm (CH<sub>2</sub>-OH); 5.83 ppm (d, J<sub>H,H</sub> = 4.0 Hz, CH-C-CH<sub>2</sub>OH); 6.50 ppm (d, J<sub>H,H</sub> = 4.0 Hz, CH-C-CHO); 9.25 ppm (CHO); (OH non visibile).

$^{13}\text{C}$  NMR (Tol-d8): 58.13 ppm (C-OH); 109.77 ppm (CH-C-COH); 124.22 ppm (CH-C-CHO); 153.01 ppm (C-CHO); 162.33 ppm (C-COH); 179.20 ppm (CHO).

IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)  $\nu$ (C=O) = 1683 cm<sup>-1</sup>

#### **BHMF: 2,5-diidrossimetilfurano**

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.55 ppm (CH<sub>2</sub>-OH); 6.21 ppm (CH furano); 2.20 ppm (-OH).

$^{13}\text{C}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>): 58.00 ppm (C-OH); 108.45 ppm (C furano); 155.08 ppm (Cq, furano).

$^1\text{H}$  NMR (Tol-d8): 4.18 ppm (CH<sub>2</sub>-OH); 5.89 ppm (CH furano); 4.32 ppm (-OH)

$^{13}\text{C}$  NMR (Tol-d8): 58.13 ppm (C-OH); 108.65 ppm (C furano); 155.31 ppm (Cq, furano).

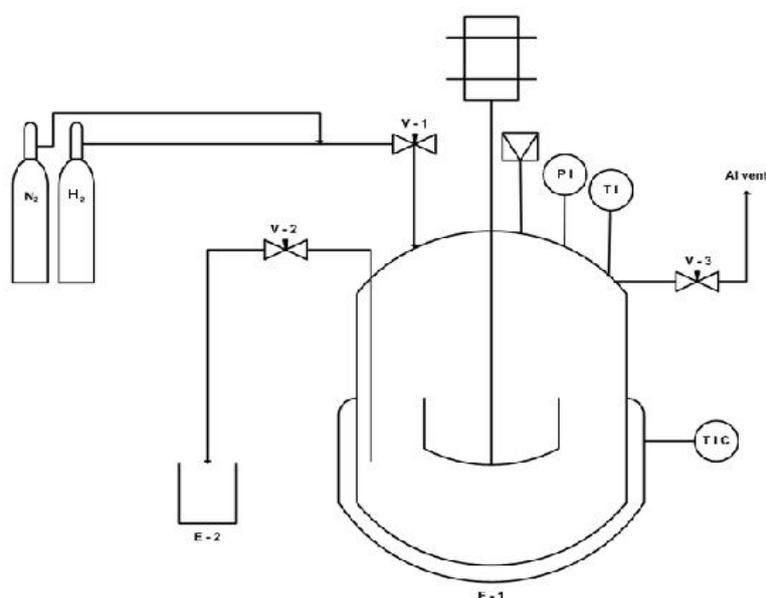
#### Caratterizzazione NMR di H<sub>2</sub> e 3

H<sub>2</sub>:  $^1\text{H}$  NMR (Tol-d8): 4.52 ppm

3:  $^1\text{H}$  NMR (Tol-d8): 7.17-6.97 (m, CH aromatici), (OH non visibile), - 9.39 (s, 1H, RuHRu)

## 5.4 Prove catalitiche

Tutte le prove catalitiche in pressione di  $H_2$  sono state svolte in un autoclave Parr Instrument serie 4560 da 300 mL, contenente un riduttore di volume in vetro (Figura 4.1). L'autoclave è dotata di un agitatore meccanico a pale. L'agitazione è stata mantenuta costante in tutte le prove (ca 1000 giri/min).



**Figura 5.1:** Schema dell'autoclave utilizzata per svolgere i test catalitici.

Le prove catalitiche sono state eseguite come di seguito descritto. Riportiamo a titolo di esempio come è stata impostata la temperatura di reazione nel caso delle reazioni a  $90^\circ C$ . Procedure analoghe sono state impiegate per le temperature inferiori.

### Procedura di avviamento

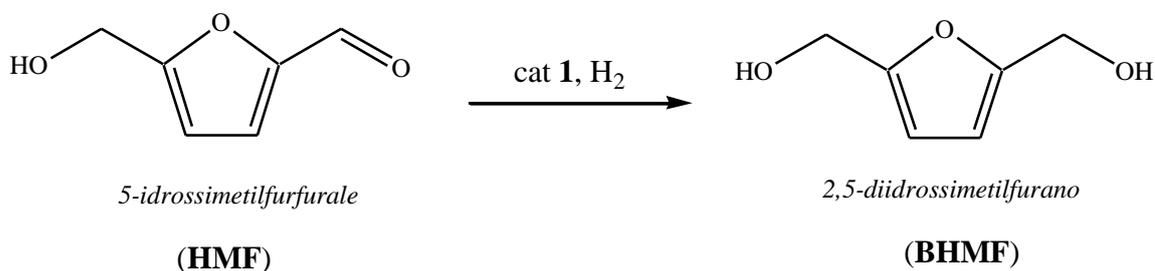
Nel riduttore di volume vengono introdotti il substrato (HMF), il catalizzatore e il solvente o la miscela di solventi. Il sistema viene purificato con un gas inerte ( $P(N_2) = 40$  atm) prima di essere portato alla pressione desiderata con  $H_2$ . L'autoclave viene successivamente immersa in un bagno di glicole etilenico precedentemente riscaldato alla temperatura di  $115^\circ C$ , temperatura necessaria affinché la temperatura interna della miscela di reazione raggiunga i  $90^\circ C$ . La temperatura interna viene costantemente monitorata mediante l'utilizzo di una termocoppia collegata ad una centralina. Il tempo

necessario per raggiungere la temperatura interna desiderata è di circa 15 minuti, al termine del quale viene fatta partire l'agitazione meccanica.

Questa procedura consente di ottimizzare la riproducibilità delle condizioni di reazione in autoclave.

#### 5.4.1 Procedura di reazione

Riportiamo, a titolo di esempio, le specifiche condizioni per la reazione di riduzione selettiva del 5-idrossimetilfurfurale (schema 5.2) svolta nelle seguenti condizioni:  $T = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{H}_2) = 10 \text{ atm}$ , rapporto HMF/1 (1000/1),  $[\text{HMF}] = 0.05 \text{ M}$ , solvente toluene (30mL),  $t = 60\text{min}$ . Procedure del tutto analoghe sono state seguite al variare dei vari parametri di reazione.



*Schema 5.2: Reazione di idrogenazione di HMF a BHMF con 1 in toluene.*

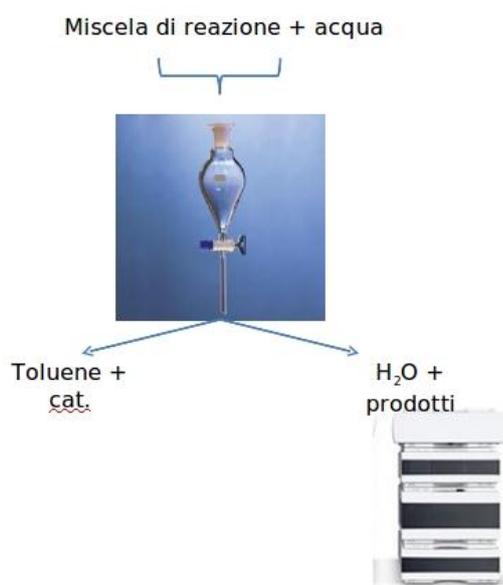
Nel dettaglio, vengono posti nel bicchiere di reazione: HMF (188mg,  $1,43 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ), cat 1 (1,62mg,  $1,49 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ ) e 30 mL di toluene. La reazione è stata svolta come descritto nella procedura di avviamento (paragrafo 5.4) caricando l'autoclave con 10 atm di  $\text{H}_2$  e lasciata sotto agitazione a  $90^{\circ}\text{C}$  per 1 ora. Alla fine del tempo impostato, l'autoclave è stata raffreddata all'interno di un bagno d'acqua a temperatura ambiente.

Sono state effettuate prove al variare di:

- solvente ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e toluene)
- rapporto molare HMF/catalizzatore (200, 1000, 2000).
- temperatura (30, 60 e  $90^{\circ}\text{C}$ )
- pressione ( $P(\text{H}_2)=3; 5; 7; 10; 20; 30\text{atm}$ )
- tempo di reazione (10; 20; 30; 40; 50; 60; 80 minuti)
- $[\text{HMF}]$  da idrogenare (0,1M; 0,05M, 0,03M)

#### 5.4.2 Estrazione della miscela reagente-prodotto in acqua. (“Work up”)

Per permettere l’analisi dei prodotti di fine reazione si è effettuata una fase di “work up” della miscela ottenuta mediante estrazione in H<sub>2</sub>O all’interno di un imbuto separatore. In questa fase l’HMF non reagito e il BHMF formato dalla reazione vengono estratti con 3 lavaggi da ca. 10 mL di H<sub>2</sub>O distillata come illustrato in figura 5.2 mentre il catalizzatore viene recuperato nella fase organica.



**Figura 5.2:** Estrazione con H<sub>2</sub>O di BHMf e HMF eventualmente non reagito dalla miscela di reazione.

La fase acquosa viene diluita e poi iniettata in HPLC per analizzare la resa di reazione ed il relativo bilancio al carbonio (vedi preparazione del campione paragrafo successivo), la miscela organica contenente il catalizzatore viene recuperata ed eventualmente analizzata tramite spettroscopia IR, o riciclata (per la procedura di riciclo vedi seguito).

#### 5.4.3 Analisi della miscela di reazione.

##### *Preparazione del campione*

La fase acquosa estratta contenente HMF e/o BHMF viene diluita con un rapporto 1/5 e iniettata, mediante auto-campionatore, in HPLC. E' stato possibile risalire alla concentrazione dei prodotti grazie alla costruzione di una retta di taratura, utilizzando soluzioni standard a concentrazione nota.

Vengono di seguito riportate le equazioni delle rette di taratura ottenute per HMF e BHMF rispettivamente.

$$y = F_{r\text{HMF}}X \quad F_{r\text{HMF}} = 307566967$$

$$y = F_{r\text{BHMF}}X \quad F_{r\text{BHMF}} = 829210466$$

dove  $F_r$  indica il fattore di risposta del composto in analisi.

Si riporta in seguito il calcolo di resa e bilancio al carbonio per il test catalitico effettuato a  $T=90^\circ\text{C}$ ,  $P(\text{H}_2)=10\text{atm}$ ,  $\text{molHMF}/\text{molI}=1000$ ,  $t=1\text{h}$ ,  $30\text{mL}$  toluene.

$$\text{mol}_{\text{HMF}_{\text{in}}}=0,00165\text{mol}$$

$$\text{AREA}_{\text{BHMF}}=8185$$

$$\text{AREA}_{\text{HMF}}=27$$

$$\text{V}_{\text{H}_2\text{O estrazione}}=0,0321$$

$$\text{Fattore di diluizione}=5$$

$$n^\circ\text{C}_{\text{BHMF}}=n^\circ\text{C}_{\text{HMF}}=6$$

$$\text{mol}_{\text{BHMF}_{\text{fin}}}=(\text{AREA}_{\text{BHMF}}/F_{r\text{BHMF}})\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}*\text{Fattore di diluizione}=1,579*10^{-3}\text{mol}$$

$$\text{mol}_{\text{HMF}_{\text{fin}}}=(\text{AREA}_{\text{HMF}}/F_{r\text{HMF}})\text{V}_{\text{H}_2\text{O}}*\text{Fattore di diluizione}=1,413*10^{-5}\text{mol}$$

$$X_{\text{HMF}}=((\text{mol}_{\text{HMF}_{\text{in}}}-\text{mol}_{\text{HMF}_{\text{fin}}})/\text{mol}_{\text{HMF}_{\text{in}}})*100=99\%$$

$$Y_{\text{BHMF}}=(\text{mol}_{\text{BHMF}_{\text{fin}}}/\text{mol}_{\text{HMF}_{\text{in}}})*100=96\%$$

$$\text{mol}_{\text{BHMF}_{\text{fin}}}*n^\circ\text{C}_{\text{BHMF}}=0,009474$$

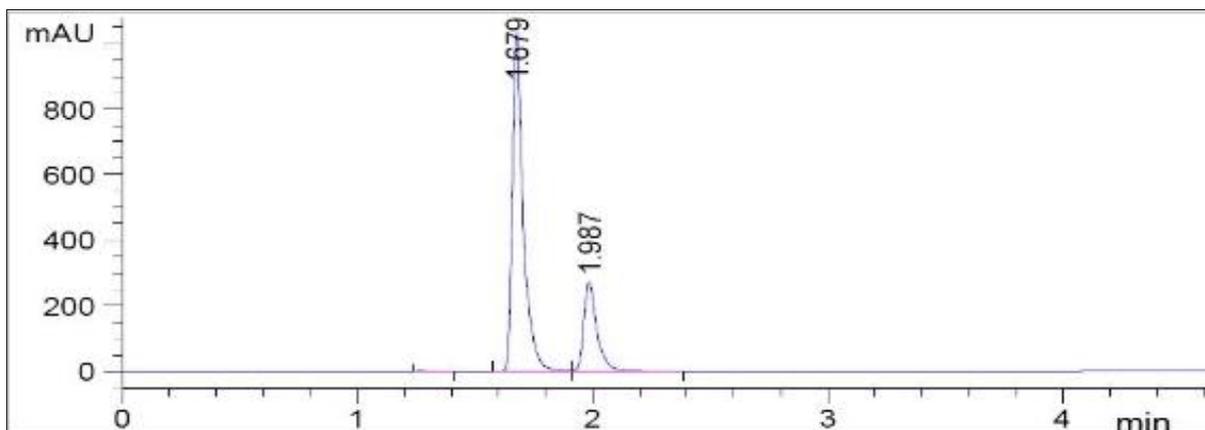
$$\text{mol}_{\text{HMF}_{\text{fin}}}*n^\circ\text{C}_{\text{HMF}}=0,00008586$$

Bilancio al carbonio=

$$=(\text{mol}_{\text{BHMF}_{\text{fin}}}*n^\circ\text{C}_{\text{BHMF}}+\text{mol}_{\text{HMF}_{\text{fin}}}*n^\circ\text{C}_{\text{HMF}})/\text{mol}_{\text{HMF}_{\text{in}}}*n^\circ\text{C}_{\text{HMF}}*100=97\%$$

Come detto, l'analisi della frazione acquosa è stata effettuata utilizzando HPLC (Agilent Technologies 1260 Infinity), con rivelatore DAD UV-Vis, dotato di una colonna C-18 core Shell ( $L=5\text{cm}$ ;  $d=4.6\text{mm}$ ). In figura 5.3 è riportato un esempio di cromatogramma (acquisito a  $\lambda=253\text{nm}$ ) per l'analisi di HMF ( $t_r = 2,1\text{ min}$ ) e BHMF (2,5-diidrossimetilfurano) ( $t_r = 1,68\text{ min}$ ) (acquisito a  $\lambda=215\text{nm}$ ). L'analisi è stata condotta con eluizione a gradiente con una soluzione 90:10 ( $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,01M e  $\text{CH}_3\text{CN}$  puro per HPLC)

a 80:20 dopo 3min.



**Figura 5.3:** Esempio di cromatogramma che riporta i picchi con i relativi tempi ritenzione (detector UV-VIS:  $\lambda=215\text{nm}$ ) dei composti 2,5-diidrossimetilfurano ( $t_r = 1,68\text{ min}$ ) e 5-idrossimetilfurfurale ( $t_r = 2,1\text{ min}$ ).

#### 5.4.4 Prove di solubilità di BHMF

Per verificare la possibilità di separare il BHMF dalla miscela di fine reazione ne è stata verificata la solubilità in toluene. Per questa prova sono stati posti in un pallone 30mL di toluene ed un quantitativo di BHMF pari a quello che si formerebbe da una tipica reazione a conversione quantitativa in autoclave (0.200 g). La miscela è stata messa sotto agitazione e scaldata a 90°C per 1 ora. Si osserva la parziale dissoluzione del BHMF. Si lascia raffreddare la reazione, decantare il solido (BHMF) e si preleva la soluzione tramite pipetta Pasteur. I risultati ottenuti mostrano che il nostro prodotto viene recuperato quantitativamente a 25°C e risulta quindi essere totalmente insolubile in toluene anche dopo riscaldamento.

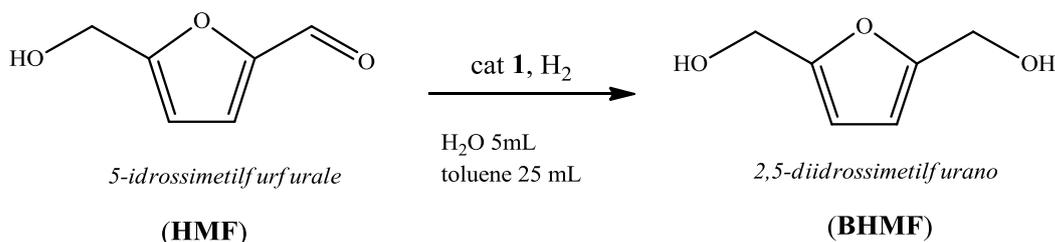
## 5.5 Prove catalitiche con riciclo del catalizzatore.

Una volta finita la reazione di idrogenazione dell'HMF a BHMF, se si intendono svolgere dei test per verificare la possibilità di riutilizzare il catalizzatore occorre seguire la seguente procedura:

- Eseguire estrazione con H<sub>2</sub>O, estraendo HMF e BHMF, altamente solubili in H<sub>2</sub>O. Tale soluzione viene utilizzata per preparare il campione acquoso da iniettare in HPLC
- Recuperare la fase organica (toluene + catalizzatore) e misurarne il volume ( $\leq 30\text{mL}$ )
- Calcolare le moli di catalizzatore presenti in tal volume attraverso la proporzione:  
 $\text{molcat1} : \text{Vsz1} = \text{molcat2} : \text{Vsz2}$   
(molcat1 = moli di catalizzatore inserite in autoclave nel 1° test; Vsz1=30mL; Vsz2=volume effettivamente recuperato; molcat2=incognita che corrisponde alle moli di catalizzatore a disposizione per il 2° test)
- Dal momento in cui si è calcolato molcat2 si può ora calcolare l'HMF da aggiungere in autoclave per il riciclo, sapendo che occorre mantenere il rapporto molare HMF/cat=1000
- Riportare il volume totale a 30mL con toluene.
- Si procede all'avviamento dell'autoclave come descritto in precedenza.

Come si nota dalla descrizione, le operazioni sopra descritte riducono ad ogni riciclo la concentrazione del catalizzatore:  $[\mathbf{1}] = \text{molcat2}/30 \cdot 10^{-3} \text{ L}$ .

## 5.6 Prove catalitiche in bifasica toluene/acqua.



**Schema 5.3:** Schema di reazione di idrogenazione dell'HMF a BHMF in miscela bifasica (H<sub>2</sub>O e toluene)

Per verificare la possibilità di favorire la reazione mediante la separazione del prodotto in presenza di un'interfaccia toluene/acqua sono state svolte alcune reazioni in ambiente bifasico.

Riportiamo, a titolo di esempio, i dettagli per la reazione svolta nelle seguenti condizioni:  $T = 90^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{H}_2) = 10 \text{ atm}$ , rapporto HMF/**1** (1000/1),  $[\text{HMF}] = 0.05 \text{ M}$ , solvente toluene/ $\text{H}_2\text{O}$  (25mL/5mL),  $t = 60\text{min}$ . Procedure del tutto analoghe sono state seguite al variare dei vari parametri di reazione.

#### Procedura di reazione

Vengono posti nel riduttore di vetro: 5mL  $\text{H}_2\text{O}$  (pesata nel bicchiere di reazione), HMF (0,191g,  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ ), cat **1** (1,64mg,  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ ) e 25 mL di toluene. La reazione è fatta partire come descritto nella procedura di avviamento (paragrafo 5.4) caricando l'autoclave con 10 atm di  $\text{H}_2$  e lasciata sotto agitazione a  $90^{\circ}\text{C}$  per un definito tempo di reazione. L'autoclave è lasciato raffreddare all'interno di un bagno d'acqua a temperatura ambiente e scaricato. La miscela di reazione è posta in un imbuto separatore. 100  $\mu\text{L}$  della fase acquosa vengono prelevati con una micropipetta e portati a volume in un matraccio da 10 mL. La soluzione è iniettata in HPLC per valutare resa e bilancio al carbonio come descritto nel paragrafo 5.4.3.

Sono state effettuate prove al variare di:

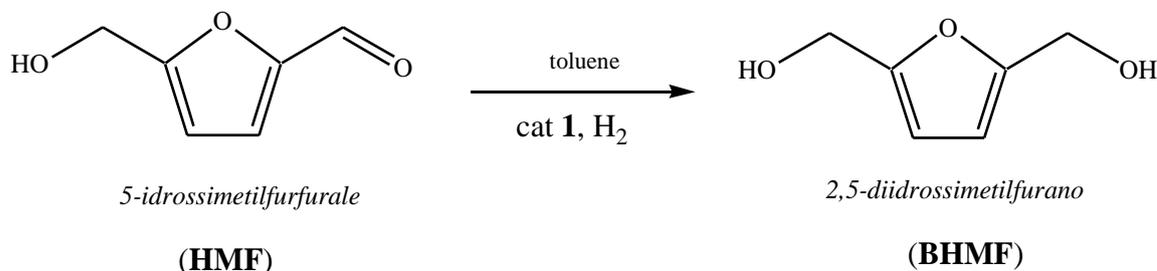
Rapporto solventi (Toluene/ $\text{H}_2\text{O}$ ) a  $t = 30 \text{ min}$ : (7/23; 23/7; 25/5; 27/3; 29/1 mL);

Tempo di reazione per il rapporto toluene/ $\text{H}_2\text{O}$  29/1 (20; 30; 60; 120 minuti)

Le reazioni di riciclo in bifasica sono state effettuate con un rapporto toluene/ $\text{H}_2\text{O}$  di 25/5 mL nelle condizioni riportate nell'esempio sopradescritto. La procedura per il riutilizzo del catalizzatore è la stessa già descritta. Anche in questo caso le operazioni di riciclo riducono la concentrazione del catalizzatore ( $[\text{1}] = \text{molcat}/30 \cdot 10^{-3} \text{ L}$ ).

## 5.7 Prove ad alta concentrazione di catalizzatore (stechiometrico)

Per poter valutare come substrato HMF e/o prodotto BHMF possano influenzare l'attività del catalizzatore, sono state effettuate delle prove utilizzando una quantità stechiometrica di catalizzatore, in modo da avere in ambiente di reazione una quantità sufficiente di complesso da poter essere analizzata attraverso la tecnica spettroscopica NMR.



**Schema 4.4:** Schema analogo a quello dei test catalitici, ma il rapporto molare HMF/**1**=1 nel caso dei test stechiometrici.

Si pesano 28,7 mg di **1** e 3,34 mg di HMF (rapporto molare HMF/**1**=1), si pongono nel riduttore di volume in vetro dell'autoclave e si aggiungono 30 mL di toluene. La procedura è effettuata come descritto nel paragrafo 4.4 nelle seguenti condizioni: T=90°C, P(H<sub>2</sub>)=10 atm, t= 1h.

Questo tipo di test è stato effettuato due volte: la prima volta la miscela di reazione in uscita dall'autoclave non è stata sottoposta ad estrazione con acqua (senza “work up”) mentre nella seconda prova è stata eseguita la fase di estrazione con H<sub>2</sub>O, al fine di poter valutare l'effetto che la fase di work-up può avere sul catalizzatore.

Nel primo caso è stato evaporato il solvente dalla miscela di reazione (toluene) e sono state effettuate le seguenti caratterizzazioni IR, NMR ed ESI-MS riportate e commentate nella discussione dei risultati (paragrafo 3.4.1). Nel secondo caso la soluzione acquosa è stata separata dalla soluzione organica. La miscela in toluene è stata trattata come nel caso precedente, mentre la frazione acquosa è stata analizzata tramite XRF. Con questa procedura si forma anche un precipitato che sottoposto ad analisi XRF mostra la presenza di Ru. (vedi paragrafo 3.4.2 della discussione dei risultati)

## 5.8 Test in tubo NMR

Al fine di valutare ulteriormente il comportamento del catalizzatore di Shvo in presenza del substrato HMF e del prodotto BHMF sono stati effettuati dei test in tubo NMR con valvola J-Young in presenza di substrato o prodotto, catalizzatore **1** e in ambiente di azoto o idrogeno.

- Prova Shvo + BHMF (1:10) in N<sub>2</sub>
- Prova Shvo + HMF (1:4) in N<sub>2</sub>
- Prova Shvo + BHMF (1:4) in H<sub>2</sub>
- Prova Shvo + HMF (1:4) in H<sub>2</sub>

**Tabella 5.1:** Pesate effettuate per i vari test NMR sono riportate nella seguente tabella.

Per tutti i test effettuati come solvente si è utilizzato 0,6mL di toluene deuterato (tol-d8).

Test NMR	mHMF (mg)	mBHMF (mg)	mCat (mg)	Rapporto molare Shvo / (HMF o BMHF)	Ambiente di reazione
1		18	15	1:10	N <sub>2</sub>
2	7,2		15	1:4	N <sub>2</sub>
3		7,2	15	1:4	H <sub>2</sub>
4	7,2		15	1:4	H <sub>2</sub>

### Procedura

Per eseguire i test NMR occorre utilizzare il tubo NMR con Valvola J-Young, che permette di mantenere un'atmosfera di azoto o idrogeno all'interno del tubo.

Come prima cosa si procede con l'aggiunta del substrato BHMF o HMF (a seconda del test che si intende svolgere) e del catalizzatore, svolgendo il tutto in ambiente inerte all'interno di apposito Schlenk collegato alla linea vuoto-azoto.

Si aggiunge il volume di 0,6mL di toluene deuterato. Nel caso in cui si voglia effettuare il test sotto pressione di H<sub>2</sub> occorre immergere il tubo NMR all'interno di un dewar di azoto liquido (dove la soluzione all'interno del tubo raggiunge i 77K). A questo punto è

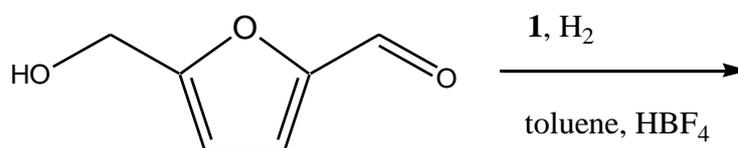
possibile collegare la testa del tubo NMR con valvola J-Young alla linea vuoto-idrogeno: a tale temperatura la soluzione all'interno del tubo congela ed è quindi possibile mettere il tubo sottovuoto senza che venga risucchiata la soluzione all'interno della linea; a questo punto si procede con l'inserimento di idrogeno all'interno del tubo. In questo modo si può raggiungere una pressione di H<sub>2</sub> pari a quella presente all'interno della linea (ca. 3 atm di H<sub>2</sub>). A questo punto il campione NMR è pronto per l'analisi all'NMR 400 MHz.

#### Analisi all'NMR VT (temperatura variabile).

- Impostare il flusso di azoto all'interno dello strumento per poter effettuare analisi a temperature superiori ai 25°C.
- Inserire il tubo all'interno dello strumento, effettuare le operazioni di "shimming" e fare una prima acquisizione a 25°C.
- Procedere all'aumento di temperatura 10°C alla volta.
- Una volta raggiunta la temperatura di 90°C si effettua un'acquisizione <sup>1</sup>H NMR ogni 10 minuti fino a 90 minuti (dal momento in cui sono stati raggiunti i 90°C).

Per l'integrazione delle aree nella zona degli idruri (tipicamente a ppm<0) si è impiegato un delay time pari a 20 secondi, in modo da permettere il rilassamento dei legami idrurici RuHRu e RuH.

#### 5.9 Prova di reazione in ambiente acido (HBF<sub>4</sub>)



*Schema 4.5: Schema di reazione di idrogenazione di HMF in presenza di acido HBF<sub>4</sub>*

Sono stati effettuati due test catalitici utilizzando HBF<sub>4</sub> come co-catalizzatore.

- Prova effettuata con acido HBF<sub>4</sub> e il catalizzatore **1**, condizioni di reazione: T=90°C, P(H<sub>2</sub>)=10atm, molHMF/mol**1**=1000, t=30min, molHBF<sub>4</sub>=mol**1**. L'autoclave viene caricata con 185mg di HMF e 1,6mg di **1** (rapporto molare

HMF/1=1000). Si aggiungono 0.2  $\mu\text{L}$  di una soluzione di  $\text{HBF}_4$  al 54% in etere etilico (quantità catalitica  $\text{molHBF}_4=\text{mol1}$ ), si porta a volume con toluene (30mL). La reazione è svolta come descritto nel paragrafo 4.4. Si osserva parziale decomposizione dell'HMF per formazione di un solido marrone-nero. Non si evidenzia traccia del prodotto BHMF o DMF. (Nota: per prelevare gli 0.2  $\mu\text{L}$  della soluzione di  $\text{HBF}_4$  sono state eseguite le seguenti diluizioni. Prelevati 20  $\mu\text{L}$  della soluzione al 54% in etere etilico, diluiti a 10 mL, prelevati 20  $\mu\text{L}$  della prima soluzione e diluiti di nuovo a 10 mL. Prelevato 1 mL di quest'ultima soluzione.

- Prova effettuata con  $\text{HBF}_4$  senza catalizzatore, La reazione è effettuata in uno schlenk in ambiente inerte al quale vengono aggiunti 93mg di HMF e 100  $\mu\text{L}$  di una soluzione di  $\text{HBF}_4$  al 54%, si aggiungono 30 mL di toluene e la reazione viene scaldata sotto agitazione a 90°C per 1 ora. Si osserva parziale decomposizione dell'HMF.