



Università
Ca' Foscari
Venezia

Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi

Corso di Laurea Magistrale

in Chimica e Tecnologie Sostenibili

Curriculum in Chimica Industriale

**Reazioni di alcossicarbonilazione di composti arilici alogenati per la
sintesi di esteri tramite l'impiego di catalizzatori di palladio supportati**

Relatore

Prof.re Andrea Vavasori

Correlatore

Prof.re Lucio Ronchin

Laureando

Alessio Ciman

890464

Anno Accademico

2025/2026

Sommario

1) ABSTRACT.....	4
2) INTRODUZIONE.....	5
2-1) PARTE GENERALE.....	5
2-2) CATALIZZATORI.....	8
2-2-1) CATALIZZATORI RECUPERABILI MAGNETICAMENTE.....	13
2-3) MAGNETITE	15
2-4) GLI ESTERI.....	19
2-5) LA CARBONILAZIONE	23
2-6) DIMETIL TEREFTALATO.....	28
2-7) POLIETILEN TEREFTALATO (PET).....	30
2-8) POLIBUTILEN TEREFTALATO (PBT).....	34
2-9) SCOPO DELLA TESI.....	35
3) PARTE SPERIMENTALE.....	37
3-1) MATERIALI E METODI	37
3-1-1) REAGENTI e SOLVENTI – Reazione di alcossicarbonilazione	37
3-1-2) REAGENTI e SOLVENTI – Sintesi catalizzatori	38
3-1-3) REAGENTI e SOLVENTI – Catalizzatori utilizzati.....	39
3-1-4) STRUMENTAZIONE - Reazione	39
3-1-5) STRUMENTAZIONE – Sintesi catalizzatori	40
3-1-6) STRUMENTAZIONE – Analisi.....	41
3-2) REAZIONI e CONDIZIONI	44
3-2-1) SINTESI CATALIZZATORI.....	44
3-2-2) ALCOSSICARBONILAZIONE CON PARA-DIODOBENZENE	45
3-2-3) ALCOSSICARBONILAZIONI CON IODOBENZENE.....	47
4) CARATTERIZZAZIONE.....	48
4-1) CARATTERIZZAZIONE – Reagenti e Prodotti	48
4-1-1) Analisi GC e GC-MS	48
4-1-2) Analisi IR - ATR.....	49
4-2) CARATTERIZZAZIONE – Catalizzatori	50
4-2-1) Analisi BET/BJH.....	50
5) RISULTATI E DISCUSSIONE	52

5-1) Carbonilazione di iodobenzene a metil benzoato.....	52
5-2) Carbonilazione di iodobenzene con nucleofili alternativi.....	54
5-2-1) Carbonilazione di iodobenzene a benzoato di fenile	54
5-2-2) Carbonilazione di iodobenzene a para-idrossibenzoato di fenile.....	55
5-3) Sintesi di terftalati.....	56
5-3-1) Carbonilazione di para-diiodobenzene a dimetil tereftalato	56
5-3-2) Carbonilazione di para-diiodobenzene a difenil tereftalato	61
5-3-3) Carbonilazione di para-diiodobenzene a poli(1,4-fenilen tereftalato)	61
5-3-4) Carbonilazione di para-diiodobenzene a 1,4-dicicloesil tereftalamide	62
5-4) Analisi ICP	63
6) STUDI FUTURI	65
7) CONCLUSIONI	66
8) BIBLIOGRAFIA	68
9) ALLEGATI	71
9-1) Cromatografia GC	71
9-2) Cromatografia GC-MS	75
9-3) Spettrografia ATR e IR	79
9-4) Rette di taratura ICP.....	81
9-5) Analisi BET	82

1) ABSTRACT

Il presente lavoro di tesi è incentrato sullo studio della reazione di alcossicarbonilazione del para-diiodobenzene (p-diI-Ph) e dello iodobenzene (I-Ph) per la sintesi di esteri, impiegando catalizzatori di palladio supportati su carbone o magnetite (Fe_3O_4). L'indagine ha visto coinvolti diversi nucleofili (metanolo, fenolo, para-idrochinone e para-amminofenolo) per l'ottenimento di otto differenti strutture esteree; è stata inoltre condotta una prova di amminocarbonilazione utilizzando para-diiodobenzene e cicloesilammina per la sintesi della corrispondente ammide. L'attività di ricerca si è focalizzata principalmente sull'ottimizzazione della sintesi del dimetil tereftalato (DMT).

La reazione del p-diI-Ph con metanolo è stata utilizzata come base per identificare le condizioni operative ottimali volte a massimizzare il valore di Turnover Number (TON). Le condizioni di partenza prevedevano: 2.3 mmol di para-diiodobenzene in 10 mL di metanolo, due equivalenti di trietilammina (NEt_3), un rapporto molare substrato/palladio pari a 500, temperatura di 120 °C, pressione di CO pari a 40 atm e tempo di reazione di 2 ore. In seguito allo screening effettuato, le condizioni che hanno permesso di raggiungere valori di conversione e selettività totali sono state: 4.7 mmol di p-diI-Ph in 10 mL di metanolo, due equivalenti di NEt_3 , un rapporto molare substrato/palladio pari a 500, temperatura di 120 °C, pressione di CO ridotta a 5 atm e tempo di reazione di 2 ore. Sono state quindi compiute analisi volte ad aumentare il TON aumentando il rapporto substrato/palladio. È stata inoltre confrontata l'efficienza dei catalizzatori eterogenei al variare del supporto, ed è stato effettuato un confronto con un sistema omogeneo basato sull'impiego di bis(trifenilfosfina)palladio(II)diacetato [$\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2$].

Successivamente, le condizioni ottimizzate per la sintesi del DMT sono state estese a reazioni di carbonilazione del para-diiodobenzene e dello iodobenzene con gli altri nucleofili precedentemente citati, al fine di valutare l'efficacia dei catalizzatori. La caratterizzazione dei prodotti e la determinazione delle performance catalitiche, in termini di conversione e selettività, sono state eseguite mediante tecniche analitiche quali GC-FID, GC-MS, FTIR (anche in modalità ATR). Fanno eccezione i sistemi basati sulla reazione del para-diiodobenzene con para-idrochinone, para-amminofenolo e cicloesilammina; per questi prodotti di reazione non è stato possibile ottenere una soluzione omogenea, per cui l'avvenuta incorporazione di monossido di carbonio nei substrati è stata monitorata e confermata esclusivamente tramite spettroscopia IR.

2) INTRODUZIONE

2-1) PARTE GENERALE

L'evoluzione tecnologico-industriale e il progressivo soddisfacimento delle esigenze socioeconomiche globali si sono storicamente fondati sullo sfruttamento intensivo delle risorse naturali a disposizione dell'uomo. In questo contesto, le matrici di origine fossile hanno rivestito, e rivestono tuttora, il ruolo di caposaldo sia per l'approvvigionamento energetico planetario, sia come piattaforma chimica primaria per l'industria petrolchimica. I processi di raffinazione e frazionamento del greggio consentono infatti l'ottenimento di carburanti, frazioni idrocarburiche pure, intermedi aromatici e tagli bituminosi; tali flussi di materia subiscono successive conversioni molecolari per la sintesi di polimeri, elastomeri e composti chimici ad alto valore aggiunto.

Questo modello di sviluppo, caratterizzato da un consumo massivo e lineare del carbonio fossile, è tuttavia correlato all'inevitabile immissione in atmosfera di significativi volumi di gas in grado di alterare il clima, con una serie di conseguenze. Oltre all'anidride carbonica (CO_2), che è quello più conosciuto, i principali macroinquinanti responsabili dell'effetto serra includono il monossido di carbonio (CO), il metano (CH_4), il protossido di azoto (N_2O), meglio noto come gas esilarante, e il vapore acqueo. Sebbene tali specie gassose costituiscano i componenti termoregolatori dell'effetto serra naturale, le emissioni antropiche degli ultimi decenni ne hanno alterato l'equilibrio dinamico, raggiungendo concentrazioni atmosferiche senza precedenti. Limitando l'analisi alla sola CO_2 , il bilancio emissivo globale nel cinquantennio 1970-2022 ha superato la soglia critica di 36.1 gigatonnellate [1]. La diretta conseguenza di tale perturbazione della composizione atmosferica risiede nell'accelerazione del riscaldamento globale, con un incremento della temperatura media del pianeta stimato in circa 1.15 °C nell'arco temporale 2013-2022 [2]. Nel lungo termine, la persistenza di questa tendenza termica minaccia la stabilità della biosfera, innescando fenomeni macroscopici quali il ritiro dei ghiacciai continentali, l'innalzamento del livello del mare e la desertificazione di ecosistemi fertili. Di conseguenza, la comunità scientifica e l'industria chimica sono chiamate a cooperare per lo sviluppo di percorsi sintetici alternativi guidati da criteri di efficienza atomica, minimizzazione dei sottoprodotti e drastica riduzione dell'impronta di carbonio.

La risposta strategica a tali urgenze ambientali risiede nella transizione dal modello economico lineare, in uso sin dai tempi della prima rivoluzione industriale, verso le linee guida imposte dall'economia circolare. Il fattore fondamentale che distingue i due approcci si concentra sulla gestione del ciclo di vita dei materiali. Il sistema lineare tradizionale persegue una cinematica di tipo "estrazione, produzione, consumo e smaltimento", generando intrinsecamente flussi di rifiuti non

valorizzati. Al contrario, l'approccio circolare mira a chiudere il ciclo della materia, convertendo i sottoprodotti di un processo e i prodotti che hanno raggiunto il loro fine vita nel reagente di una nuova filiera produttiva attraverso protocolli integrati di recupero e riciclo [3]. Un pilastro fondamentale di questa transizione è, ad esempio, rappresentato dalla valorizzazione chimica delle biomasse, intese come la frazione biodegradabile di residui, scarti e prodotti di origine biologica provenienti da attività agricole, forestali e industriali correlati. Le biomasse si configurano come una sorgente di carbonio rinnovabile alternativa ai vettori fossili, idonea non solo alla generazione di energia pulita, ma anche all'estrazione di building blocks complessi e alla sintesi di molecole bio-based ad alta specializzazione, come dimostrato dalle recenti vie di sintesi sostenibile del paracetamolo [4].

CLOSING LOOPS

Using resources for the longest time possible could cut some nations' emissions by up to 70%, increase their workforces by 4% and greatly lessen waste.

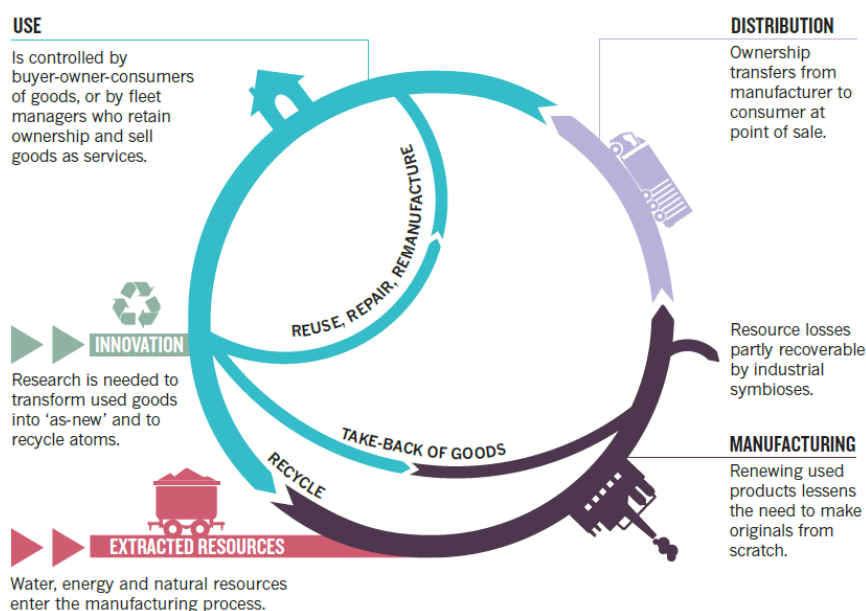


Figura 1: Rappresentazione schematica delle fasi del ciclo economico circolare [3]

L'integrazione operativa dell'economia circolare all'interno dei processi di sintesi industriale trova il suo manifesto teorico e pratico nei dodici principi della chimica verde, formalizzati da Paul Anastas e John C. Warner nel 1998 [5]. Questo insieme di linee guida mira a ricondizionare la progettazione dei processi chimici agendo direttamente alla fonte, al fine di mitigare intrinsecamente la pericolosità per la salute umana e l'ecotossicità ambientale dei flussi di scarto.



Figura 2: I dodici principi della Chimica Verde

Nel contesto delle moderne vie di sintesi industriali, quattro parametri specifici assumono un rilievo preminente sotto il profilo dell'ottimizzazione ingegneristica e dell'impatto economico:

- **Prevenzione dei rifiuti:** la progettazione a monte di reazioni ad alta selettività minimizza o azzerava la genesi di sottoprodotti. Ciò incrementa la purezza del greggio di reazione ed evita il ricorso a valle di operazioni unitarie di separazione e purificazione, storicamente caratterizzate da elevati consumi energetici e gravosi costi di gestione degli scarti.
- **Economia atomica (AE):** definita dal rapporto percentuale tra la massa molecolare del prodotto target e la somma delle masse di tutti i reagenti inseriti nel bilancio di materia, l'economia atomica quantifica l'efficienza teorica di conservazione degli atomi. Lo sviluppo di vie sintetiche ad alta AE garantisce la massima incorporazione atomica nel prodotto finale, abbattendo la produzione di sottoprodotti indesiderati.
- **Uso di solventi e ausiliari sicuri:** la riduzione o la totale eliminazione di mezzi di reazione volatili e ausiliari tossici costituisce un obiettivo primario. Una delle strategie più efficaci in ambito industriale prevede la conduzione di reazioni solvent-free o l'adozione di sistemi in cui uno dei reagenti liquidi agisce simultaneamente da solvente, azzerando l'impatto ecologico legato allo smaltimento dei reflui organici.
- **Catalisi:** l'impiego di agenti catalitici (selettivi e in quantità sub-stechiometrica) in sostituzione dei reagenti stechiometrici tradizionali rappresenta uno strumento tecnologico

insostituibile. Attualmente, oltre il 90% delle produzioni chimiche su larga scala sfrutta sistemi catalitici omogenei o eterogenei, consentendo di ridurre le condizioni operative dei processi e di massimizzare la selettività verso l'intermedio desiderato [6].

2-2) CATALIZZATORI

Il termine “catalisi” fu coniato nel 1835 dal chimico svedese Jöns Jacob Berzelius, annoverato tra i padri della chimica moderna insieme a Lavoisier, Dalton e Boyle. Una prima definizione rigorosa si deve tuttavia a Wilhelm Ostwald, il quale la descrisse come “l’accelerazione di un processo lento tramite la presenza di un materiale estraneo” [7].

Oggi è ampiamente noto che durante una reazione catalizzata si vengono a ridurre le energie di attivazione della reazione stessa tramite la formazione di un complesso attivato (o stato di transizione alternativo) tra il catalizzatore e i reagenti. Questo abbassamento di energia aumenta non solo la velocità del sistema, ma consente anche di operare a condizioni più blande. È fondamentale sottolineare che i catalizzatori non variano l’equilibrio della reazione, lasciando invariata la costante di equilibrio (K_{eq}) e la variazione di energia libera di Gibbs (ΔG), ma ne modificano esclusivamente la cinetica.

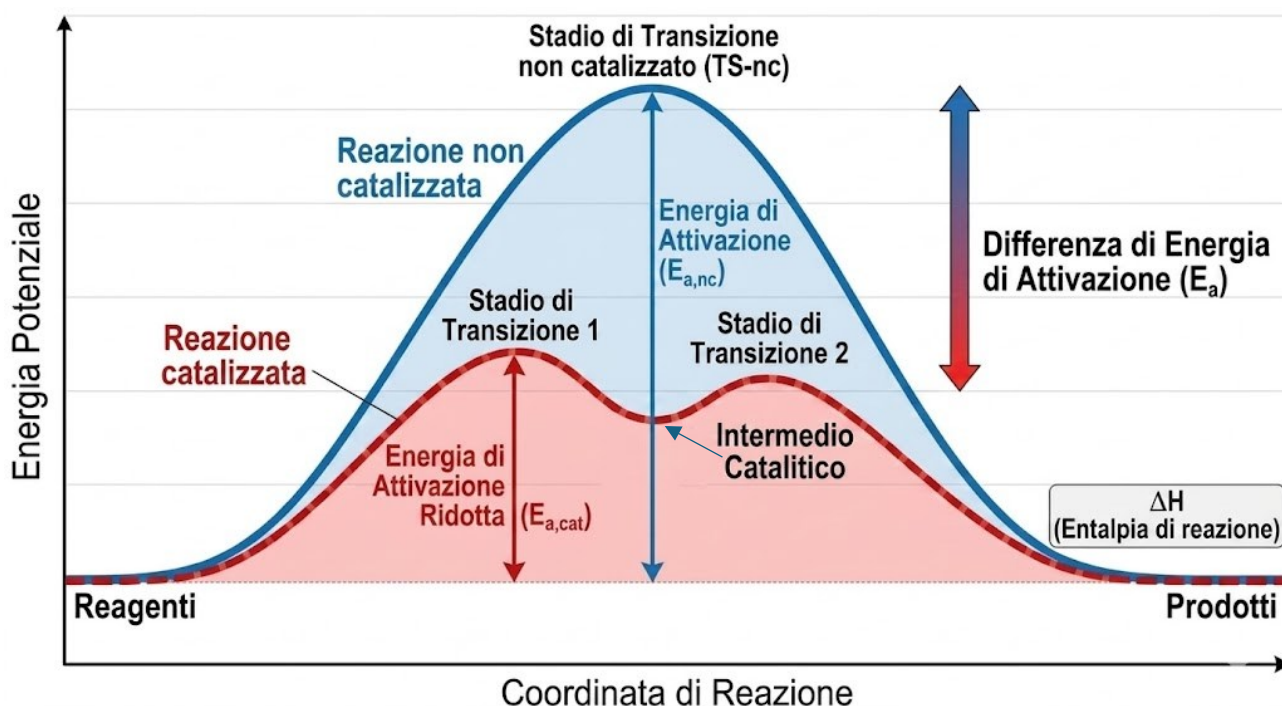


Figura 3: Confronto energie tra una reazione catalizzata e una non catalizzata

Per quantificare l’efficienza e l’attività di un sistema catalitico si ricorre a due parametri fondamentali: il Turnover Number (TON) e la Turnover Frequency (TOF). Il TON è un parametro adimensionale che esprime il numero di cicli catalitici completi che una singola mole di catalizzatore è in grado di

compiere prima di andare incontro a disattivazione irreversibile. Esso è definito dal seguente rapporto:

$$TON = \frac{\text{moli di substrato convertite (o di prodotto ottenuto)} [mol]}{\text{moli di catalizzatore impiegate} [mol]}$$

La massimizzazione del TON rappresenta un obiettivo cruciale nello sviluppo di un processo industriale, in quanto un valore elevato riflette una maggiore stabilità del catalizzatore e una minore incidenza dei costi di rinnovo dello stesso. La TOF descrive invece la frequenza del ciclo catalitico nell'unità di tempo ed è espressa come:

$$TOF = \frac{TON}{\text{tempo di reazione} [h]}$$

Questo parametro fornisce una misura diretta della velocità intrinseca della reazione catalizzata, consentendo di confrontare l'attività di sistemi differenti a parità di condizioni operative.

I sistemi catalitici possono essere classificati in varie categorie sulla base del loro meccanismo d'azione e della loro natura chimica. Le varianti più particolari, che stanno attirando maggiormente l'attenzione al momento, sono la catalisi enzimatica, la fotocatalisi e la catalisi bifasica.

- Catalisi enzimatica – si avvale del lavoro degli enzimi, proteine che catalizzano reazioni biochimiche con alti livelli di chemio-, regio- e stereoselettività nei confronti dei reagenti e dei prodotti. Essi dispongono di siti attivi, che riconoscono il substrato seguendo due modelli diversi: il meccanismo chiave-serratura (modello di Fisher), basato su una rigidità completamente geometrica che permette l'aggancio di un unico tipo di substrato sul sito attivo; il meccanismo di adattamento indotto (modello di Koshland), dove il sito attivo si modella in base al substrato al momento della formazione del legame [8]. L'attività enzimatica può essere coadiuvata da coenzimi, che fungono da supporti alla funzionalità strutturale, o da inibitori, capaci di disattivare il sito attivo agganciandosi ad esso oppure modificandone la forma. Nonostante l'elevata selettività geometrica ed enantiomerica renda i sistemi enzimatici altamente appetibili per l'industria chimica, i costi associati all'isolamento, alla stabilità e alla replicabilità su larga scala ne limitano ancora l'impiego massivo.

SCHEMA DI FUNZIONAMENTO DI UN ENZIMA: MECCANISMO E MODELLI

IL PROCESSO DI CATALISI ENZIMATICA

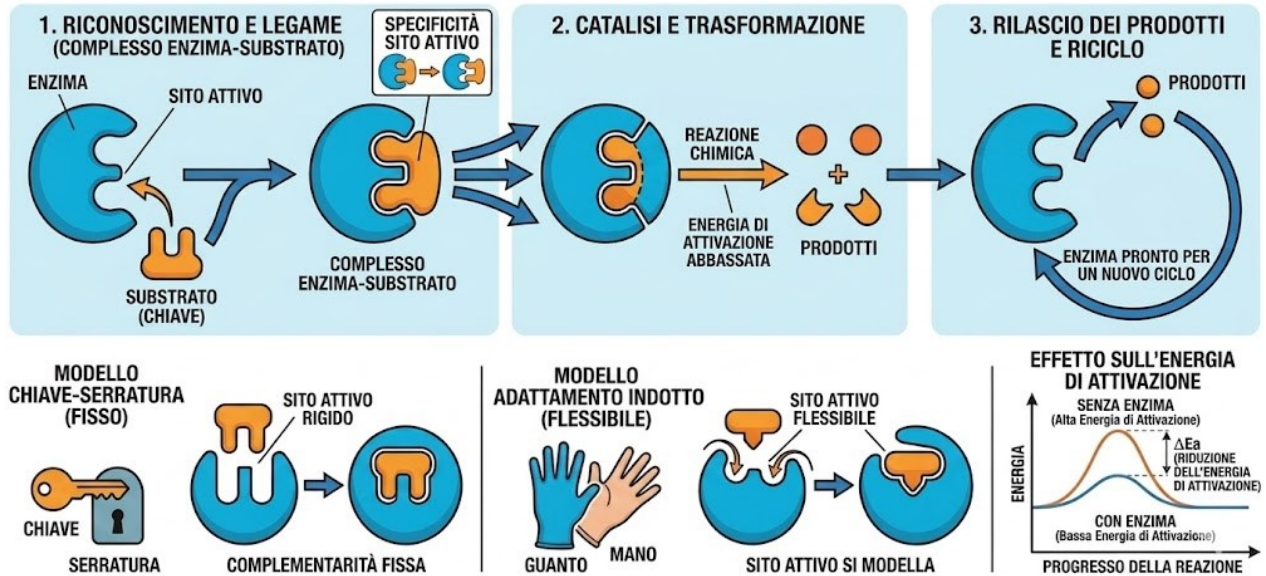


Figura 4: Schema funzionamento enzimi

- Fotocatalisi – si basa sull’assorbimento di radiazioni luminose da parte di un fotocatalizzatore, tipicamente un materiale semiconduttore solido. I semiconduttori sono dei materiali che presentano una banda proibita (band gap) tra la banda di valenza e la banda di conduzione, che può essere vinta dagli elettroni presenti nella banda di valenza tramite l’assorbimento di un fotone di energia della giusta frequenza ($h\nu$). Tramite il salto, si viene a formare una lacuna positiva nella banda di valenza. Le specie cariche così generate innescano reazioni di ossidoriduzione con i reagenti adsorbiti [9]. Questo genere di catalisi è utilizzato nei processi di water splitting per la produzione verde di idrogeno e ossigeno, nonché nella degradazione di composti inquinanti in condizioni di temperatura e pressione ambientali. Sono piuttosto economiche se comparate ad altri processi, ma risentono spesso di una limitata efficienza e della necessità di sintonizzare il band gap con lo spettro della luce solare visibile [9].

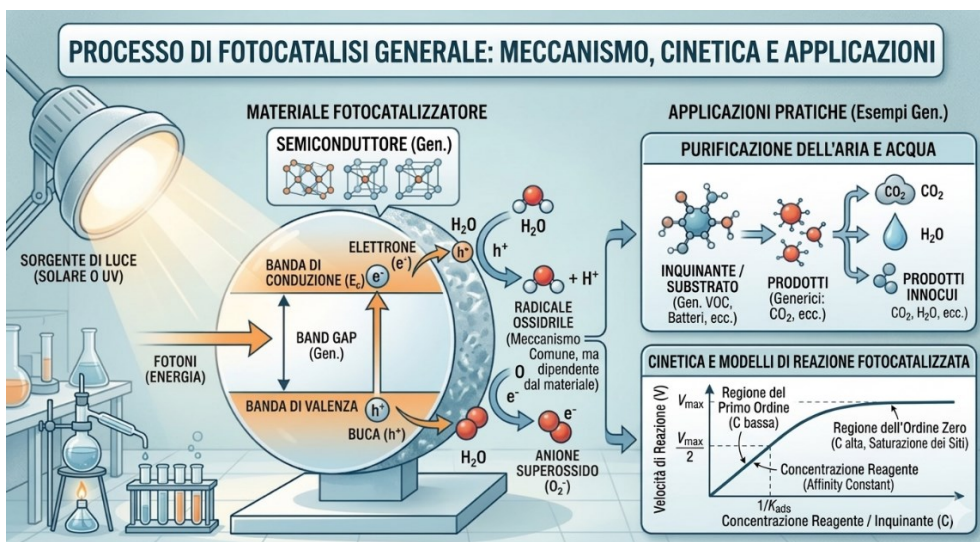


Figura 5: Schema reazione fotocatalitica + applicazioni possibili

- Catalisi bifasica – si fonda sull'impiego di un sistema a due fasi immiscibili. Il catalizzatore e i reagenti si trovano confinati in una fase (spesso polare o acquosa), mentre di prodotti della reazione si ripartiscono in una fase idrofobica separata, agevolando l'isolamento del target per semplice decantazione. Un esempio classico di rilevanza industriale che sfrutta la catalisi bifasica è il processo SHOP (Shell Higher Olefin Process) per l'oligomerizzazione dell'etilene ad α -olefine lineari destinate alla formulazione di detergenti [10]. Sebbene l'ingegnerizzazione di reattori bifasici risulti complessa, lo studio di questi sistemi offre notevoli prospettive di sviluppo.

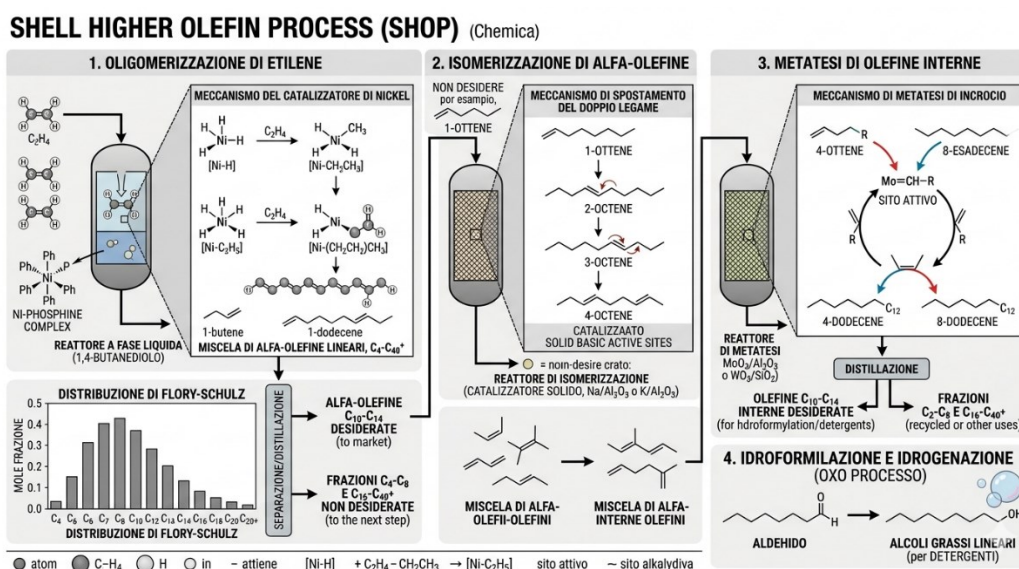


Figura 6: Schema processo SHOP

Se invece si considera lo stato fisico delle specie coinvolte, la classificazione della catalisi si può distinguere in omogenea ed eterogenea. Nella catalisi omogenea, i reagenti e i catalizzatori condividono la medesima fase (solitamente liquida o gassosa). Questo approccio comprende la catalisi acido-base e la catalisi con complessi di transizione. I sistemi omogenei garantiscono un'elevata selettività e rese eccellenti grazie all'accessibilità chimica di tutti i siti attivi (che coincidono con le singole molecole di catalizzatore); tuttavia, il recupero del catalizzatore dalla miscela di reazione risulta spesso difficoltoso e dispendioso, limitandone la sostenibilità.

A questa complessità separativa si associa un ulteriore e severo limite tecnologico noto come metal leaching (ovvero il rilascio o dilavamento del metallo che forma il catalizzatore). Nella catalisi omogenea, i complessi metallici, frequentemente basati su metalli pesanti e nobili come il palladio, permangono disciolti e coordinati all'interno della matrice del prodotto finale. La presenza di tracce metalliche residue è fortemente regolamentata e soggetta a restrizioni stringenti, in particolare nei comparti dell'industria farmaceutica e della chimica fine per ragioni di tossicologia [11], ma anche nel settore dei tecnopolimeri (come nella filiera di sintesi del DMT), dove i residui metallici possono catalizzare processi degradativi termo-ossidativi del materiale. La rimozione di tali contaminanti richiede pertanto laboriosi e costosi processi di purificazione a valle, quali cristallizzazioni frazionate ripetute o l'impiego di specifici agenti chelanti (metal scavengers), che vanno ad aggiungere ulteriori spese al processo [12].

Al contrario, la catalisi eterogenea prevede che il catalizzatore e i reagenti si trovino in fasi differenti (tipicamente un catalizzatore solido immerso in una fase liquida o lambito da un flusso gassoso). I catalizzatori eterogenei presentano degli indiscutibili vantaggi: possono essere rimossi facilmente dal sistema di reazione, resistono bene agli sbalzi termici e possono essere utilizzati in reattori industriali a flusso continuo. Queste proprietà consentono loro, ad esempio, di ridurre la probabilità di leaching rispetto a quella che si avrebbe tramite l'impiego di catalizzatori omogenei.

Questo genere di catalizzatori può presentare varie forme e dimensioni a seconda delle condizioni e dei requisiti fluidodinamici in cui si trova a operare, come pellet, sferette ed estrusi (Figura 7).

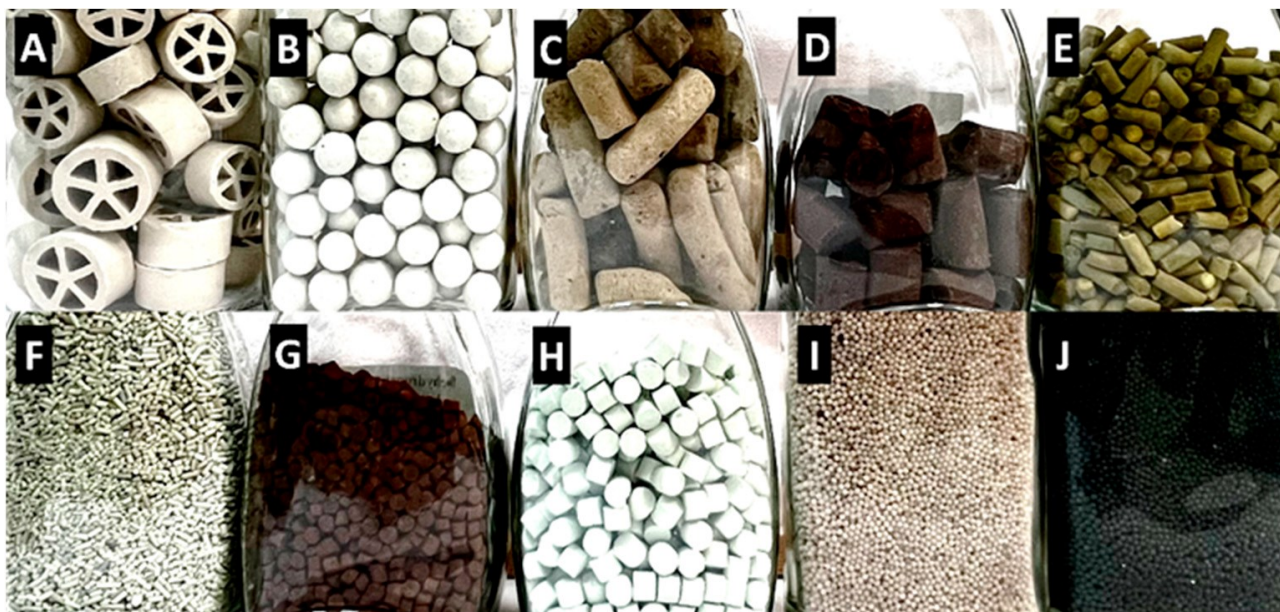


Figura 7: tipologie catalizzatori eterogenei [13]

A seconda delle loro caratteristiche, il recupero dei catalizzatori può essere eseguito in vari modi:

- Filtrazione – metodo classico, che si può effettuare semplicemente sfruttando la gravità o con sistemi più complessi assistiti a pressione/vuoto come i filtri a manica, i filtri candela o i filtri pressa.
- Centrifugazione – viene utilizzata quando le particelle solide sono troppo piccole per essere rimosse tramite filtrazione oppure hanno una densità simile a quella del liquido. Si usa in sistemi di tipo bulk.
- Sedimentazione: sistema semplice ed economico, ma in termini di tempo è piuttosto lungo. Si usa come pretrattamento per rimuovere la parte grossolana prima di utilizzare metodi più raffinati.
- Tecnologia a membrana: utile per separare catalizzatori di scala nanometrica, troppo piccoli per i filtri convenzionali.

Un sistema innovativo e di forte impatto nel panorama della green chemistry consiste nell'impiego di catalizzatori magnetici, i quali consentono una separazione selettiva ed efficiente tramite l'applicazione di un campo magnetico esterno.

2-2-1) CATALIZZATORI RECUPERABILI MAGNETICAMENTE

I catalizzatori magnetici rappresentano una frontiera tecnologica di grande rilievo, coniugando l'elevata attività tipica dei sistemi omogenei con la facilità di recupero dei sistemi eterogenei. Si stanno rivelando una grande risorsa sia nel campo della chimica verde che nel campo della catalisi,

dimostrandosi una soluzione ecocompatibile e sostenibile per la sintesi di molti composti chimici. Sono solitamente costituiti da una fase attiva (spesso costituita da complessi organometallici o cluster metallici) supportata o ancorata sulla superficie di nanoparticelle magnetiche, che ne consentono la separazione dall'ambiente di reazione tramite l'applicazione di un campo magnetico [14]. Questo sistema permette di evitare l'utilizzo di metodi di separazione classici come la filtrazione o la centrifugazione, permettendo quindi un sensibile risparmio energetico, una contrazione dei volumi di solvente necessari per il lavaggio e la riduzione degli scarti prodotti, in linea con i dodici principi della chimica verde.

I catalizzatori magnetici si sono dimostrati altamente riciclabili e possono essere riutilizzati per molteplici cicli catalitici senza perdere in maniera significativa l'attività e la selettività originaria [15]. Tale stabilità chimico-fisica accentua il loro carattere "verde" e massimizza il rapporto costo-efficacia, stimolando la ricerca verso lo sviluppo di supporti magnetici studiati in modo tale da migliorarne la stabilità e la selettività [16]. Ricerche recenti hanno permesso la sintesi di nanoparticelle magnetiche che possiedono proprietà e funzionalità superficiali su misura. Queste proprietà possono essere regolate con precisione per ottimizzare la loro efficacia per reazioni specifiche, ampliando così le loro potenziali applicazioni [17,18].

Un'ulteriore caratteristica dei catalizzatori magnetici sta nella possibilità di interferire attivamente nella cinetica e nella fluidodinamica delle reazioni per via del loro magnetismo [17]. Questo consente lo sviluppo e la ricerca di nuovi metodi di reazione, che potenzialmente possono portare a sistemi più efficienti e meno energeticamente dispendiosi. Un esempio lo si trova nell'utilizzo di campi magnetici per aumentare la resa della reazione in analisi, oppure nell'uso di reattori a letto fluidizzato stabilizzato magneticamente che consentono un miglior trasferimento di massa e calore [19].

Attualmente, i catalizzatori magnetici trovano impiego in molti ambiti industriali. Ad esempio, nell'industria farmaceutica, dove riuscire a ottenere composti tramite condizioni più blande e con rese maggiori consente di aumentare la produzione e di ottenere prodotti più puri [19], o nell'industria dei coloranti, dei plastificanti e dei materiali compositi [20], altro ambito dove è necessario che il prodotto di reazione non presenti impurità. Un altro campo dove vengono spesso utilizzati sta in reazioni di tipo più ecologico, come la già citata water splitting [21].

Tra i materiali d'elezione per la sintesi di questi supporti, la magnetite (Fe_3O_4) occupa un ruolo preminente, grazie alle sue spiccate proprietà superparamagnetiche, alla biocompatibilità e alla relativa facilità di sintesi chimica.

2-3) MAGNETITE

La magnetite (Fe_3O_4) prende il suo nome dal distretto di Magnesia, in Asia Minore. Si tratta di un minerale noto sin dall'antichità, ampiamente descritto nei trattati di civiltà storiche quali greci, cinesi, egizi e popoli precolombiani del Centroamerica [22]. Dal punto di vista chimico, è un ossido di ferro a valenza mista contenente cationi Fe^{2+} e Fe^{3+} in rapporto stechiometrico teorico pari a 0.5. Nella realtà cristallografica, tuttavia, tale stechiometria non viene rispettata a causa di difetti reticolari, che generano uno strato superficiale che presenta un deficit di ioni Fe^{3+} [23]. Macroscopicamente, si presenta come un solido opaco di colore grigio-nero, dalla lucentezza metallica.



Figura 8: Minerale di magnetite (Fe_3O_4)

I depositi naturali di questo minerale sono distribuiti in varie aree del globo, tra i quali spiccano i giacimenti di tipo Kiruna presenti in Svezia e in Cile [24]. Oltre alla presenza nella crosta terrestre, la magnetite può essere bio-sintetizzata in minime quantità anche da diverse specie viventi, tra cui api, molluschi, piccioni e particolari ceppi di batteri magnetotattici; all'interno di questi organismi, piccoli cristalli di magnetite fungono da veri e propri aghi bussola incorporati, essenziale per la magnetoricezione e l'orientamento spaziale sfruttando il campo magnetico terrestre [25].

Le prime analisi sulla struttura della magnetite derivano dagli studi di William Henry Bragg, compiuti nel 1915 tramite diffrazione dei raggi X. Tali studi dimostrano che la magnetite cristallizza in un sistema cubico con una struttura a spinello invertito. In questa cella unitaria, l'impalcatura portante è formata dagli anioni ossido (O^{2-}), i quali definiscono un reticolo cubico a facce centrate che racchiude due distinte posizioni cristallografiche per i cationi metallici: i siti ottaedrici e i siti tetraedrici. Nello specifico, tutti gli ioni Fe^{2+} e metà degli ioni Fe^{3+} occupano le cavità ottaedriche, coordinate da sei

atomi di ossigeno, mentre la restante metà dei cationi Fe^{3+} si dispone nei siti tetraedrici, circondata da quattro anioni ossido (Fig. 9) [23].

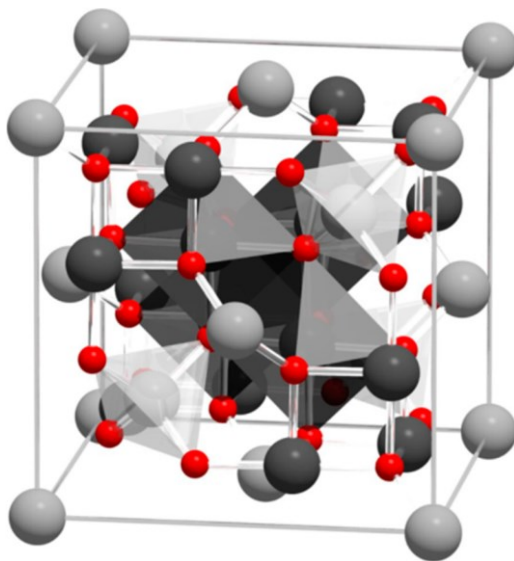


Figura 9: Struttura cristallina magnetite [23]

Questa peculiare struttura cristallina sta all'origine delle proprietà magnetiche del solido. All'interno del reticolo, gli elettroni spaiati dei gusci orbitalici 3d dei cationi metallici adiacenti danno luogo a forti interazioni di scambio mediate dagli anioni ossido, le quali impongono un ordinamento antiparallelo dei momenti magnetici dei siti ottaedrici rispetto a quelli tetraedrici. Poiché i momenti magnetici dei due sotto-reticoli non si cancellano a vicenda, essendovi un eccesso di momenti associati al sotto-reticolo ottaedrico a causa del Fe^{2+} , il materiale esibisce a temperatura ambiente un comportamento ferrimagnetico, con una temperatura di Curie insolitamente elevata, pari a 580 °C. L'ordinamento magnetico complessivo e la stabilità dei domini dipendono inoltre dall'anisotropia magnetocristallina (un fenomeno legato all'accoppiamento spin-orbita guidato dalla simmetria del cristallo) e dal continuo fenomeno di electron hopping (salto elettronico rapido) tra i centri adiacenti di Fe^{2+} e Fe^{3+} nei siti ottaedrici [23].

Un mutamento radicale delle proprietà fisiche si osserva tuttavia quando la magnetite viene ridotta a dimensioni nanometriche. Quando il diametro del nucleo cristallino scende al di sotto di una soglia critica (tipicamente intorno ai 15-20 nm), il comportamento del materiale passa da ferrimagnetico a superparamagnetico [23]. Questo fenomeno è di cruciale importanza per le applicazioni catalitiche. In regime superparamagnetico, l'energia termica ambientale è sufficiente a invertire spontaneamente e rapidamente la direzione di magnetizzazione dell'intera nanoparticella in assenza di un campo esterno. Di conseguenza, il materiale risponde con una magnetizzazione di saturazione estremamente elevata quando viene avvicinato a un magnete (permettendo un recupero quantitativo del solido dal mezzo di reazione), ma perde istantaneamente qualsiasi magnetismo residuo non appena il campo

esterno viene rimosso. Questo previene la coalescenza e l'agglomerazione irreversibile delle nanoparticelle all'interno del reattore, garantendo che il catalizzatore possa ridispersarsi perfettamente nel solvente mantenendo inalterata la sua elevata area superficiale specifica per i cicli successivi [27].

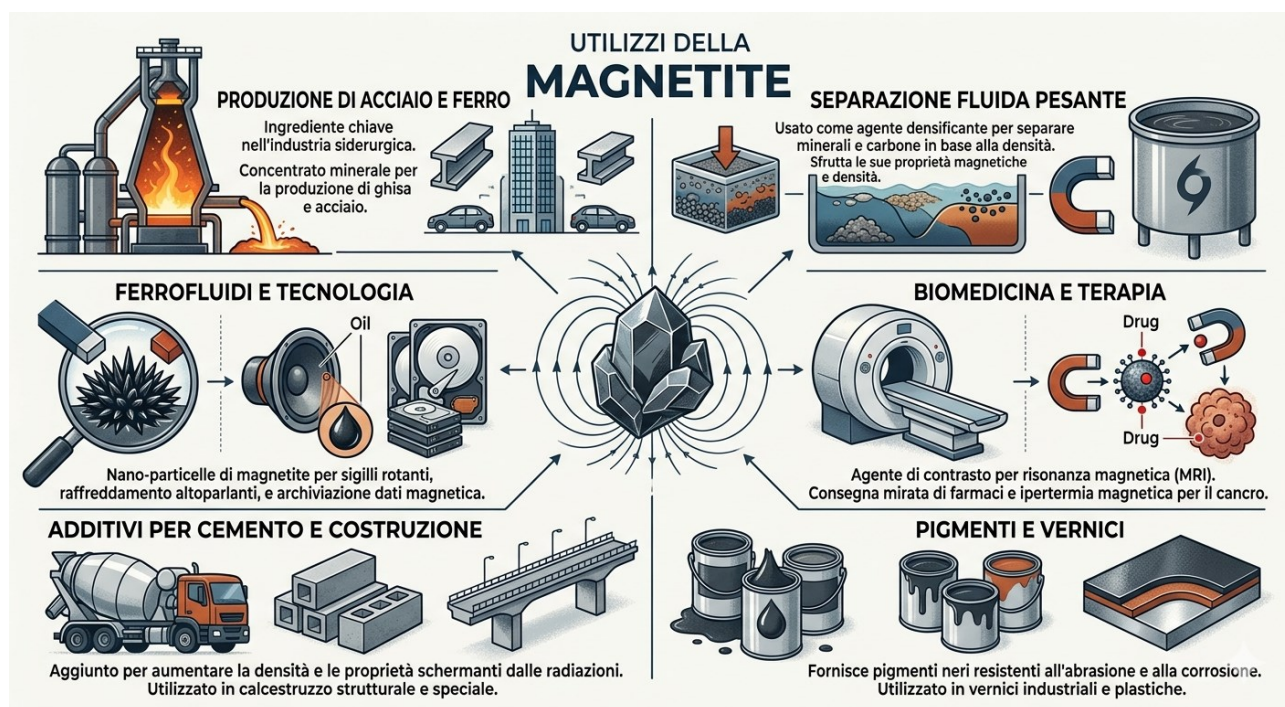


Figura 10: Utilizzi della magnetite

La combinazione di queste proprietà, insieme a un'eccellente stabilità chimico-fisica, un'elevata area superficiale e una tossicità intrinseca pressoché nulla conferisce alla magnetite una straordinaria versatilità in molteplici comparti tecnologici.

A livello industriale, viene impiegata per la produzione dell'acciaio dato che, insieme all'ematite, è uno dei due minerali che contengono più ferro in natura. In forma colloidale, viene impiegata per la formulazione di ferrofluidi magnetici, fluidi intelligenti ampiamente sfruttati per lo smorzamento adattivo delle vibrazioni nei motori ad alte prestazioni e nelle strutture ingegneristiche, nonché per l'ottimizzazione della conducibilità termica e della viscosità di sistemi lubrificanti avanzati [28].

Tuttavia, è nell'ambito nanotecnologico che le nanoparticelle di magnetite (MNPs) esprimono il maggior potenziale applicativo. La loro sintesi può essere condotta attraverso svariate strategie chimico-fisiche, ciascuna adatta a modulare la morfologia, la granulometria e la stabilità colloidale del core magnetico. Tra le metodologie più diffuse in letteratura si annoverano:

- Co-precipitazione chimica (metodo Massart).
- Ossidazione parziale di idrossido ferroso, $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

- Sintesi in microemulsione o in ambienti vincolati nanostrutturati.
- Sintesi idrotermale o solvotermale ad alta pressione e temperatura.
- Metodo dei polioli (ottimo per il controllo dimensionale).
- Processi sol-gel.
- Sintesi sonochimica (assistita da ultrasuoni).
- Sintesi biologica mediante l'ausilio di estratti vegetali, funghi o colonie batteriche.

Le nanoparticelle così ottenute trovano terreno fertile nel settore biomedico e biochimico. Grazie all'elevata biocompatibilità, sono impiegate come vettori avanzati per il rilascio mirato di farmaci (drug delivery) guidato da campi magnetici esterni, nell'ipertermia magnetica per l'ablazione termica localizzata di tessuti tumorali e come agenti di contrasto superparamagnetici (T2-contrast agents) nella diagnostica per risonanza magnetica (MRI) [29]. In ambito biologico, le MNPs consentono l'isolamento e la purificazione selettiva di biomacromolecole (quali acidi nucleici RNA/DNA o proteine ricombinanti) da matrici cellulari complesse, e si rivelano supporti d'elezione per l'immobilizzazione enzimatica, aumentandone la stabilità operativa e la riciclabilità [28]. Non meno rilevante è l'impiego nel risanamento ambientale, dove le particelle agiscono come adsorbenti ad alta affinità per metalli pesanti e microinquinanti organici nelle acque reflue, venendo poi separate magneticamente dal flusso bulk; un esempio applicativo si ritrova nei processi di tipo Advanced Oxidation Processes (AOPs), come i sistemi Fenton eterogenei per l'abbattimento del carico organico industriale [30].

Infine, nell'ambito della sintesi chimica organica, la magnetite viene correntemente utilizzata sia come catalizzatore intrinseco sia, più frequentemente, come supporto ingegnerizzato per l'eterogenizzazione di specie catalitiche omogenee. Al fine di accoppiare la facilità di separazione magnetica con un'elevata attività e selettività, la superficie delle MNPs viene opportunamente funzionalizzata (spesso tramite coating di silice o leganti organici) per ancorare cluster o complessi di metalli di transizione nobili, quali platino (Pt), oro (Au), rutenio (Ru) e, in particolare, palladio (Pd). I catalizzatori magnetici così costituiti si dimostrano eccezionalmente performanti in un ampio spettro di trasformazioni chimiche [30,31]:

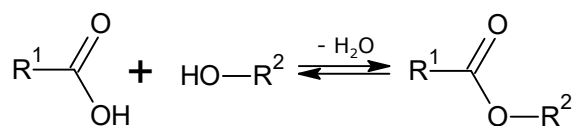
- Reazioni di trasferimento di idrogeno (es. Idrogenazione catalitica di composti carbonilici e furfurilici) [30].
- Reazioni di ossidazione (es. Conversione dello stirene ad acido benzoico) [30].
- Reazioni di epossidazione di alcheni [30].

- Reazioni di coupling C-C (Suzuki, Heck, Sonogashira) [30].
- Reazioni di eterificazione (es. Valorizzazione del 5-idrossimetilfurfurale a bio-eteri) [30].
- Reazioni di esterificazione e transesterificazioni [31].

Gli esteri, in particolare, sono una classe di composti molto importante in ambito industriale, data dalla loro versatilità.

2-4) GLI ESTERI

Istituendo una delle classi più rilevanti di derivati dei composti carbossilici, gli esteri sono caratterizzati dal gruppo funzionale -COO-. Formalmente, essi possono essere sintetizzati attraverso la reazione di condensazione intermolecolare tra un acido carbossilico e un alcool, un processo reversibile catalizzato in ambiente acido noto come esterificazione di Fischer (Fig. 11).



Estere Generico

Figura 11: Sintesi di un estere tramite esterificazione di Fischer

Il legame carbonilico, unito alla presenza dell'ossigeno alcossilico, conferisce a queste molecole un'elevata polarità netta [32]. Tale asimmetria elettronica determina proprietà chimico-fisiche peculiari, le quali variano sensibilmente in funzione della lunghezza della catena idrocarburica e del grado di insaturazione:

- Pressione di vapore e volatilità – a causa del momento di dipolo permanente, le molecole di estere esercitano forze di attrazione reciproca (interazioni dipolo-dipolo) più intense rispetto agli alcani di analogo peso molecolare. Tuttavia, l'assenza di atomi di idrogeno direttamente legati all'ossigeno impedisce la formazione di legami a idrogeno intermolecolari. Di conseguenza, gli esteri a catena corta esibiscono una volatilità e una pressione di vapore relativamente elevate (sebbene inferiori a quelle degli idrocarburi corrispondenti), le quali tendono a contrarsi drasticamente all'allungarsi delle catene e all'aumentare del grado di insaturazione [32].
- Potere solvatante – la spiccata polarità del gruppo funzionale, unita alla capacità dell'ossigeno carbonilico di agire come accettore di legami a idrogeno, conferisce agli esteri ottime proprietà solventi nei confronti di un ampio spettro di resine, polimeri e composti organici polari [32].

- Punto di ebollizione – a parità di peso molecolare, le temperature di ebollizione degli esteri risultano significativamente inferiori a quelle degli alcoli e degli acidi carbossilici di partenza, proprio a causa dell'impossibilità di stabilire reti di legami a idrogeno nel bulk liquido.
- Proprietà igroscopiche e idrofiliche – i termini a corta catena (fino a 3-4 atomi di carbonio) mostrano una parziale o totale solubilità in acqua, in quanto capaci di ospitare legami a idrogeno con le molecole del solvente. All'allungarsi della porzione idrofobica della catena alchilica, la solubilità acquosa decade rapidamente a favore della lipofilia [32].
- Proprietà lubrificanti – la natura polare del gruppo estereo permette a queste molecole di adsorbire chimicamente sulle superfici metalliche, interagendo con gli ossidi superficiali e formando un film monomolecolare protettivo che riduce drasticamente l'attrito. Catene idrocarburiche lunghe o ramificate incrementano la resistenza meccanica e la viscosità di tale velo lubrificante [32].
- Stabilità termica e idrolitica – la resistenza alla degradazione termica degli esteri è strettamente legata alla loro struttura molecolare e, nello specifico, alla presenza e al numero di atomi di idrogeno sul carbonio in posizione β rispetto all'ossigeno alcolico. A temperature elevate, gli esteri che possiedono idrogeni in β vanno incontro a un processo di eliminazione intramolecolare termica (noto come β -eliminazione termica), che evolve attraverso uno stato di transizione ciclico a sei membri e conduce alla scissione dell'estere in un acido carbossilico e un alchene. Di conseguenza, le strutture prive di idrogeni in posizione β (o strutturalmente impediti) esibiscono una stabilità termica eccezionalmente superiore [33].

Dal punto di vista sistematico, gli esteri possono essere suddivisi in tre macrocategorie:

- Esteri organici – derivati dalla condensazione di acidi organici e alcoli. Le molecole a corta catena possiedono proprietà organolettiche marcate, costituendo le note fruttate e floreali di oli essenziali e frutti. Quelli a lunga catena comprendono i trigliceridi (triesteri del glicerolo con acidi grassi), i quali rappresentano la principale riserva energetica lipidica negli organismi animali (sotto forma di grassi solidi) e vegetali (oli liquidi).
- Esteri inorganici – composti ottenuti formalmente dalla reazione di un alcool con un ossiacido inorganico. Si articolano principalmente in:
 - Esteri fosforici: derivanti dall'acido ortofosforico (H_3PO_4), costituiscono i ponti fosfodiesterici strutturali del DNA e dell'RNA, nonché il nucleo energetico dell'ATP, elementi quindi essenziali per la vita [34,35].

- Esteri nitrici: prodotti dall'interazione con l'acido nitrico (HNO_3). Un esempio celebre è la nitroglicerina, sostanza ad alto potenziale esplosivo che trova al contempo applicazione in ambito cardiologico come potente principio attivo vasodilatatore [36].
- Esteri solforici: derivanti dall'acido solforico (H_2SO_4), ampiamente impiegati come tensioattivi anionici nella formulazione di detergenti industriali e domestici [37].
- Esteri ciclici (lattoni) – derivanti dall'esterificazione intramolecolare di idrossiacidi. Oltre a possedere spiccate proprietà aromatiche [38], i lattoni sono monomeri d'elezione per la sintesi di polimeri biodegradabili mediante polimerizzazione a ciclo aperto (ROP, Ring-Opening Polymerization), come nel caso della sintesi dell'acido polilattico (PLA).

Storicamente, l'impiego degli esteri sotto forma di grassi naturali come lubrificanti era una pratica già consolidata nel 1400 a.C., quando gli aurighi greci li utilizzavano per ridurre l'attrito sui mozzi dei carri da guerra [32]. La moderna sintesi industriale su larga scala ha subito tuttavia un'accelerazione nel corso del XX secolo, spinta in particolare dalle necessità logistiche della Seconda Guerra Mondiale. Durante la campagna di Russia, le forze armate tedesche e italiane si trovarono a dover fronteggiare il congelamento dei lubrificanti minerali convenzionali dovuto al rigido inverno sovietico; ciò impose lo sviluppo accelerato di esteri sintetici d'ingegneria, caratterizzati da bassissimi punti di scorrimento, capaci di mantenere fluidità anche a temperature estreme [32].

Oggi, il mercato globale suddivide l'utilizzo degli esteri in base alla loro architettura molecolare:

- Esteri a catena corta (C2-C8) – dominano il settore della profumeria, delle fragranze sintetiche e della cosmetica [39] agendo come sostituti sostenibili di estratti naturali rari o costosi. Basti pensare che per isolare un singolo chilogrammo di essenza assoluta di gelsomino occorrono circa sette milioni di fiori. Tra i termini industriali più diffusi spiccano l'acetato di butile (BA), dal caratteristico sentore di mela/banana, e l'acetato di propile (PA), dall'aroma di pera. Entrambi operano estesamente come solventi di processo: il BA viene impiegato nell'estrazione e purificazione di antibiotici quali la penicillina e la lovastatina [40], mentre il PA trova impiego nei comparti dei pigmenti organici ad alte prestazioni [40] e, grazie alla sua elevata volatilità, è attualmente studiato come potenziale componente per biocarburanti avanzati [41].
- Esteri a catena media (C8-C18) – trovano massivo impiego come agenti plastificanti (specialmente ftalati e adipati) per modulare la flessibilità di polimeri rigidi come il polivinilcloruro (PVC) [42]. Nel settore dermo-cosmetico operano come emollienti per ottimizzare la spalmabilità delle emulsioni [43]. Un termine preminente è il miristato di

isopropile, investigato in studi galenici recenti come promotore di assorbimento transdermico per la somministrazione topica di farmaci [44].

- Esteri a catena lunga (>C18) – impiegati come oli lubrificanti sintetici speciali ad alte prestazioni (diesteri e poliolesteri). Esibiscono una ridotta tossicità acquosa, eccellente biodegradabilità, elevato indice di viscosità e una superiore stabilità termomeccanica alle alte temperature [32].
- Poliesteri – macromolecole caratterizzate dalla ripetizione del legame estereo lungo la catena principale, rinomate per l'elevata resistenza meccanica e versatilità termica. Il termine commercialmente più celebre è il polietilen tereftalato (PET), pilastro nel packaging delle bevande e nelle fibre tessili. Altri esponenti fondamentali includono il polibutilen tereftalato (PBT), il PLA, il policarbonato (PC) e le resine poliestere insature rinforzate con fibra di vetro, note comunemente come vetroresina (GRP) [45].

Sotto il profilo prettamente sintetico, l'approccio classico e storicamente più diffuso per l'ottenimento di questi composti rimane la già citata esterificazione di Fischer tra un acido carbossilico e un alcool. Tuttavia, la sua applicazione su scala industriale deve fare i conti con severe limitazioni termodinamiche e ingegneristiche. Trattandosi di una reazione di equilibrio reversibile, il raggiungimento di conversioni e rese elevate richiede necessariamente il ricorso a strategie di perturbazione dell'equilibrio, secondo il principio di Le Châtelier. Ciò si traduce nell'impiego di un massiccio eccesso di uno dei reagenti (generalmente l'alcool, qualora sia economico e facilmente allontanabile) o, alternativamente, nella rimozione continua dell'acqua generata come sottoprodotto del processo. Quest'ultima opzione impone l'integrazione nell'impianto di costosi sistemi di purificazione accoppiati, quali distillazioni azeotropiche reattive o l'utilizzo di trappole a setacci molecolari. Inoltre, la necessità di operare in presenza di acidi forti omogenei (quali l'acido solforico o l'acido para-toluensolfonico (p-TSA)) comporta gravose problematiche di corrosione dei reattori, richiede laboriose fasi di neutralizzazione e lavaggio a valle e genera un considerevole volume di reflui salini da smaltire.

Altre vie di sintesi consolidate includono l'alcolisi degli alogenuri acilici (soprattutto di quelli clorurati), nota come reazione di Schotten-Baumann, e l'alcolisi delle anidridi derivanti dagli acidi carbossilici, processo storicamente sfruttato per la sintesi dell'acido acetilsalicilico (aspirina) [46]. Sebbene l'impiego di questi precursori attivati consenta di superare i limiti dell'equilibrio termodinamico di Fischer, essi risultano fortemente corrosivi, costosi e portano alla co-produzione di acidi alogenidrici o carbossilici residui, richiedendo spesso l'aggiunta di basi stechiometriche (come la trietilammina) per il loro intrappolamento.

Per ovviare a tali svantaggi strutturali, l'industria chimica moderna e la ricerca orientata alla chimica verde si stanno indirizzando verso metodologie di sintesi alternative, più efficienti e caratterizzate da una atom economy ideale. In questo scenario, un sistema innovativo di assoluto rilievo che consente di ottenere esteri riducendo drasticamente i sottoprodotti e operando in condizioni altamente selettive è rappresentato dai processi di carbonilazione.

2-5) LA CARBONILAZIONE

Il termine “carbonilazione” venne coniato nel 1944 dal chimico tedesco Walter Julius Reppe e serve a identificare in maniera generica le reazioni che prevedono l’inserzione del monossido di carbonio (CO) all’interno di un substrato organico. Tali trasformazioni, generalmente coadiuvate da un co-reagente nucleofilo, aprono la via alla sintesi di un vasto spettro di composti funzionalizzati, quali aldeidi, chetoni, esteri, ammidi e acidi carbossilici.

Il monossido di carbonio rappresenta una delle specie chimiche più diffuse, stimata contenere circa il 10% del carbonio complessivo presente nel cosmo [47]. Si tratta di un gas incolore, inodore e insapore, la cui esistenza venne documentata per la prima volta da Aristotele nel 300 a.C. a seguito di reazioni di combustione incomplete. La sua prima sintesi chimica controllata venne compiuta per mano di Joseph-Marie-François de Lassone nel 1776, mentre la sua corretta identificazione si deve al chimico svedese Cruikshank nel 1800 [47]. Come è stato già citato, il monossido di carbonio si ottiene dalla combustione incompleta del carbone, ma sotto il profilo biologico viene prodotto in tracce anche dall'organismo umano mediante l'enzima eme-ossigenasi, coinvolto nei processi di degradazione dell'eme e nella risposta cellulare ai traumi dei tessuti [47]. Il CO viene rimosso tramite i polmoni, ma anche attraverso la pelle o tramite ossidazione ad anidride carbonica tramite citocromi e microbioti. A livello tossicologico, l'estrema pericolosità del gas è legata alla sua elevata affinità per il ferro presente nell'emoglobina, sensibilmente superiore a quella dell'ossigeno. La formazione stabile di carbossiemoglobina (COHb) inibisce il trasporto di O₂ ai tessuti, inducendo ipossia sistemica che si manifesta con cefalea, vertigini, nausea e, nei casi di severa intossicazione, stati comatosi [47].

Nonostante la sua marcata tossicità, il CO costituisce uno dei pilastri dell’industria chimica e metallurgica, trovando impiego massivo nelle reazioni di water-gas shift, nelle sintesi di Fischer-Tropsch e Koch, nella sintesi del metanolo e nei processi di riduzione d’altoforno per la siderurgia dell’acciaio. Viene anche utilizzato nell’industria alimentare per gli imballaggi e, più recentemente, la ricerca farmaceutica ha investigato il monossido di carbonio come agente terapeutico [47]. Alcuni esempi specifici del suo utilizzo si possono trovare nella cura di problemi gastrointestinali e di malattie infettive, come anestetico e analgesico a bassissime concentrazioni [47]. Si stanno inoltre

sviluppando complessi metallici di coordinazione noti come CORMs (Carbon Monoxide-Releasing Molecules) progettati per il rilascio controllato e specifico del gas [47].

Il CO possiede una struttura elettronica che gli conferisce tre strutture di risonanza che ne governano l'elevata reattività e la capacità di coordinazione con centri metallici cationici, anionici o neutri. Quando si trova a interagire con i metalli di transizione, si stabilisce un'interazione sinergica tra gli orbitali del metallo e della molecola.

- σ -donazione tra l'orbitale molecolare legante a più alta energia del CO (l'orbitale 5σ , principalmente localizzato sull'atomo di carbonio) e un orbitale d vuoto del metallo avente simmetria idonea [48].
- π -retrodonazione tra gli orbitali d pieni del centro metallico e gli orbitali di anticontatto vuoti π^* (LUMO) del monossido di carbonio [48].

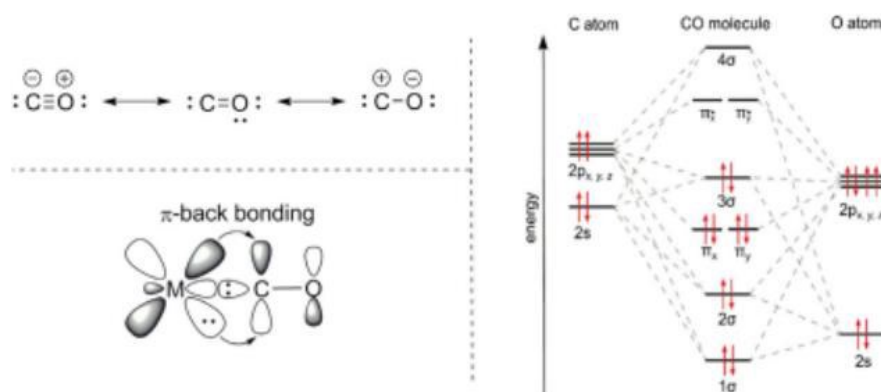


Figura 12: Schema interazione orbitale del monossido di carbonio [48]

Questo genere di legame sinergico stabilizza il complesso metallo-CO e, al contempo, indebolisce il legame C≡O tramite la retrodonazione, attivando la molecola verso l'attacco nucleofilo. Sebbene i catalizzatori d'elezione per queste trasformazioni siano storicamente basati su metalli nobili del gruppo del platino, quali palladio, rodio e iridio, la ricerca moderna sta validando con successo l'impiego di metalli di transizione non nobili e più abbondanti.

Le reazioni di carbonilazione si possono suddividere in quattro macro-classi principali:

- Carbonilazione di composti insaturi (alcheni e alchini) – la reazione consiste nell'inserzione del CO sul doppio o triplo legame in presenza di un co-reagente protico. In base alla natura del nucleofilo si distinguono tre sottoclassi:
 - Idroformilazione (oxo-sintesi) – condotta in presenza di idrogeno (H_2) per la sintesi di aldeidi lineari e ramificate (Fig. 13). Il prodotto principale a livello industriale è il

butanale, che viene usato come precursore di 1-butanol e 2-etilesanolo utili alla produzione di un'ampia gamma di prodotti.

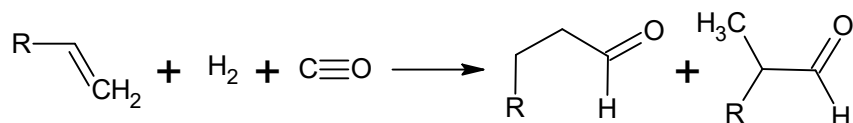


Figura 13: Reazione di idroformilazione generica

- Idrocarbossilazione – impiega l'acqua (H_2O) per generare acidi carbossilici (Fig. 14), come l'acido propionico usato come conservante antimuffa.

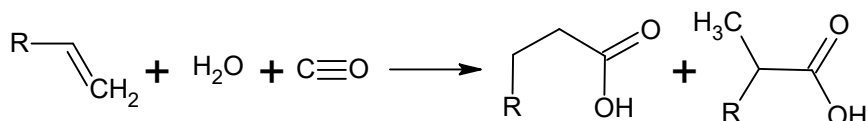


Figura 14: Reazione di idrocarbossilazione generica

- Idroesterificazione – utilizza un alcool ($\text{R}^2\text{-OH}$) per la sintesi diretta di esteri lineari o ramificati (Fig. 15).

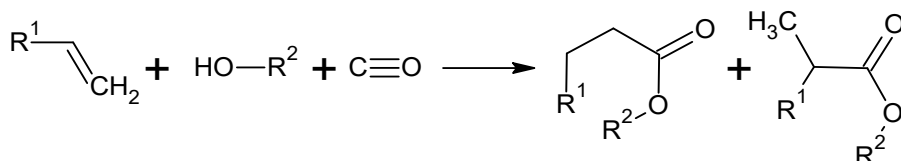


Figura 15: Reazione di idroesterificazione generica

- Carbonilazione di alcoli – incentrata sull'inserzione di CO nel legame C-O dell'alcool. Il processo industriale più celebre è la sintesi dell'acido acetico a partire dal metanolo (processo Monsanto e Cativa) (Fig. 16).

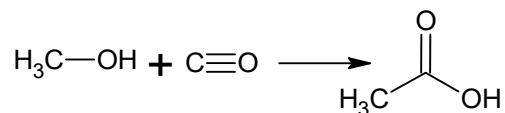


Figura 16: Reazione di sintesi di CH_3COOH

- Carbonilazione ossidativa – condotta in presenza di un ossidante (tipicamente O_2) per promuovere la sintesi di carbonati organici come il dimetil carbonato (DMC) (Fig. 17) o urea, evitando la co-produzione di idrogeno [49].

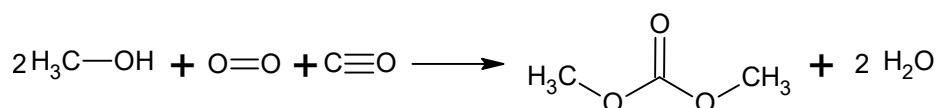


Figura 17: Reazione di carbonilazione ossidativa generica

- Carbonilazione di derivati alchilici, arilici o vinilici attivati – coinvolge l’inserzione di CO in substrati recanti un gruppo uscente, quali alogenuri, tosilati o mesilati per approdare ad acidi carbossilici, esteri (alcossicarbonilazione) (Fig. 18) o ammidi (amminocarbonilazione) (Fig. 19).

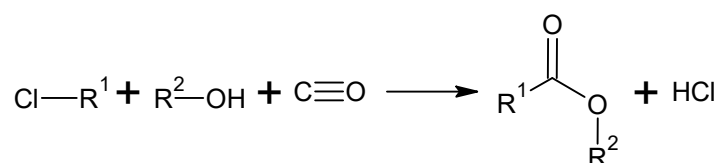


Figura 18: Reazione di alcossicarbonilazione per sintesi di esteri

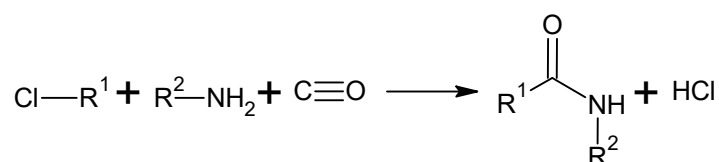


Figura 19: Reazione di amminocarbonilazione per sintesi di ammidi

In particolare, l’ultima variante sta attirando l’interesse accademico negli ultimi tempi. Un esempio lo si trova negli studi di amminocarbonilazione stereoselettiva di alchil-tosilati per la sintesi di ammidi enantioarricchite mediante l’uso di complessi di cobalto carbonile ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$) [50].

Nel caso specifico della carbonilazione di alogenuri arilici, l’oggetto di indagine del presente lavoro sperimentale, la reazione può essere eseguita sia mediante catalisi omogenea sia attraverso sistemi eterogenei supportati. Quando si impiegano catalizzatori eterogenei, la natura intima del meccanismo diventa sensibilmente più complessa. Evidenze scientifiche consolidate supportano l’ipotesi che tali sistemi operino attraverso un meccanismo dinamico noto come leaching-deposition [51]. Secondo questo modello, il supporto solido funge da serbatoio: specie solubili di palladio molecolare o cluster altamente reattivi lasciano temporaneamente la matrice solida (leaching) migrando nella fase liquida per guidare il ciclo catalitico omogeneo, per poi ridepositarsi sulla superficie del supporto (deposition) una volta esaurito il processo. L’effettivo verificarsi di tale dinamica e la quantificazione dell’eventuale perdita permanente di metallo attivo richiedono accurate indagini analitiche a valle mediante spettrometria di massa al plasma accoppiata induttivamente (ICP-OES/ICP-MS). Il ciclo catalitico standard dell’alcossicarbonilazione arilica mediata da palladio segue un cammino reattivo ben definito (Fig. 20).

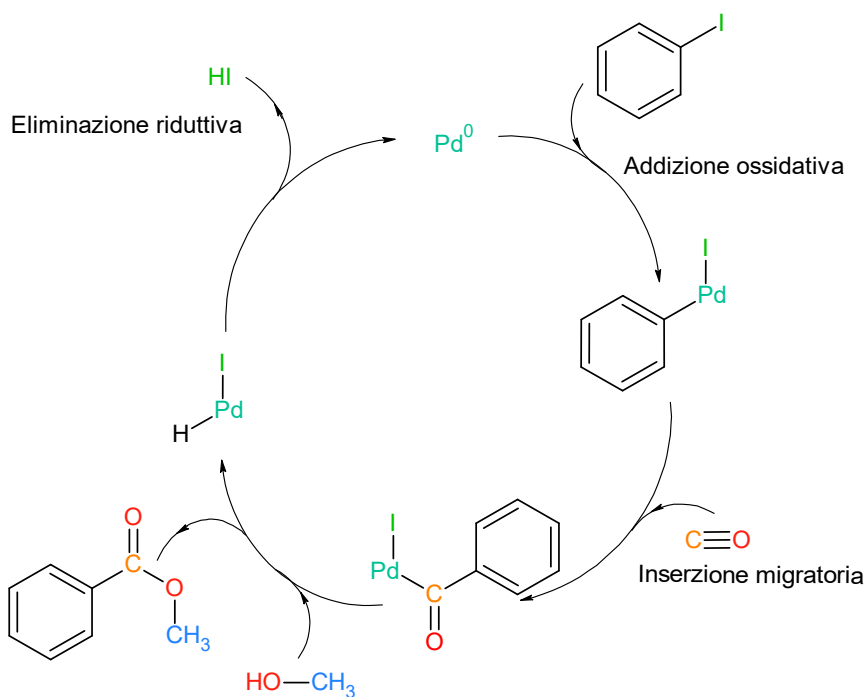


Figura 20: Ciclo catalitico reazione di alcoxycarbonylation – sintesi metil benzoato (MB)

1. Attivazione e leaching – distacco preliminare di specie attive di $\text{Pd}(0)$ dalla fase solida alla soluzione
2. Ciclo catalitico –
 1. Addizione ossidativa – l'alogenuro arilico (Ar-X) si addiziona formalmente al complesso di $\text{Pd}(0)$ per generare un intermedio stazionario di $\text{Pd}(\text{II})$ a geometria planare quadrata $[\text{Ar-Pd}(\text{II})-\text{X}]$. Questa fase costituisce generalmente lo stadio cineticamente determinante del ciclo.
 2. Inserzione migratoria – una molecola di CO si coordina al centro metallico e subisce un'inserzione migratoria del legame σ (Pd-C), portando alla formazione di un complesso acil-palladio $[\text{ArCO-Pd}(\text{II})-\text{X}]$.
 3. Attacco nucleofilo – il co-reagente nucleofilo (l'alcool $\text{R}'\text{-OH}$ o l'ammina $\text{R}'\text{-NH}_2$) attacca il carbonio acilico coordinato, determinando la de-coordinazione del prodotto finale (un estere nel caso dell'alcool (ArCOOR') e un'ammina nel caso dell'ammina ($\text{ArCONHR}'$)).
 4. Eliminazione riduttiva – l'allontanamento formale dell'acido alogenidrico (HX), assistito da una base avente la funzione di neutralizzante (come la trietilammina), rigenera il $\text{Pd}(0)$.
3. Deposizione – una volta riformatosi il $\text{Pd}(0)$, esso si riagglomera depositandosi nuovamente sul supporto solido eterogeneo.

L'estensione di questo approccio sintetico a substrati aromatici di-alogenati (come il para-diiodobenzene) schiude la via alla sintesi diretta e sostenibile di diesteri aromatici ad alto valore

aggiunto, tra i quali spicca il dimetil tereftalato (DMT), intermedio e monomero cardine nella filiera chimica di produzione del polietilen tereftalato (PET).

2-6) DIMETIL TEREFTALATO

Il dimetil tereftalato rappresenta un intermedio chimico fondamentale per una molteplicità di processi industriali su larga scala. Trova la sua principale collocazione macroscopica nell'industria dei tecnopolimeri come monomero d'elezione per la sintesi del polietilen tereftalato (PET) e del polibutilen tereftalato (PBT). Oltre alla filiera delle macromolecole da estrusione e filatura, il DMT opera estesamente come plastificante specializzato in formulazioni di rivestimenti protettivi e vernici, comparto in cui conferisce ai film polimerici flessibilità, resistenza agli agenti atmosferici e una superiore adesione chimico-meccanica ai substrati [52].

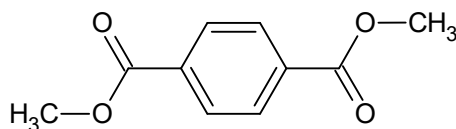


Figura 21: Struttura Dimetil Terftalato (DMT)

A livello industriale, la produzione globale di DMT si articola principalmente attraverso due vie sintetiche consolidate. Il primo e storicamente più diffuso approccio è basato sull'ossidazione in fase liquida seguita da esterificazione del para-xilene mediante sistemi catalitici omogenei a base di acetato di cobalto e manganese, secondo il noto processo Dynamit Nobel (noto anche come processo Witten) [53]. Sotto il profilo chimico, la trasformazione si sviluppa in quattro stadi sequenziali alternati: una prima ossidazione controllata del para-xilene converte un singolo gruppo metilico in acido para-toluico. Poiché il forte effetto elettron-attrattore del gruppo carbossilico disattiva il nucleo aromatico ostacolando l'ossidazione del secondo metile, l'intermedio viene convertito mediante esterificazione con metanolo in para-toluato di metile. L'introduzione del gruppo estereo ripristina parzialmente la densità elettronica dell'anello, permettendo una seconda ossidazione termica che porta al monometil tereftalato (MMT); quest'ultimo subisce l'esterificazione finale con metanolo per dare il dimetil tereftalato (Fig. 22) [53].

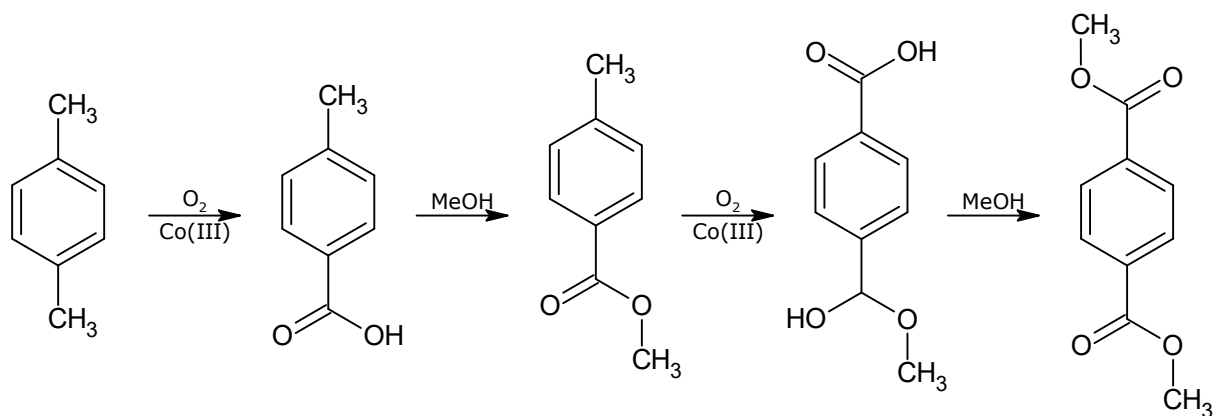


Figura 22: Schema di reazione del processo Witten

I parametri operativi del processo Witten prevedono che gli stadi di ossidazione siano condotti a temperature comprese tra i 140 °C e i 180 °C, sotto una pressione di ossigeno (o aria compressa) variabile tra i 5 e gli 8 bar; le reazioni di esterificazione molecolare richiedono invece condizioni più severe, operando a circa 250 °C e 25 bar. Al fine di spostare l'equilibrio termodinamico verso i prodotti, il sistema lavora in netto eccesso stechiometrico di metanolo (successivamente recuperato e riciclato a monte). Al termine del ciclo reattivo, il DMT grezzo viene isolato e purificato mediante una successione di due stadi controllati di cristallizzazione frazionata.

Il secondo approccio industriale consolidato consiste nell'esterificazione diretta dell'acido tereftalico (PTA – acido tereftalico purificato) con metanolo (Fig. 23). Il processo avviene a temperature comprese tra i 220 e i 260 °C, in presenza di aria alla pressione di 2.7-5.5 bar. Per questa trasformazione si ricorre tradizionalmente all'impiego di catalizzatori acidi forti omogenei, come l'acido solforico o acidi di Lewis solubili (AlCl_3 e ZnCl_2), in virtù della loro elevata efficienza. Tuttavia, le moderne linee di ricerca orientate alla sostenibilità dei processi stanno investigando intensamente l'applicazione di catalizzatori eterogenei acidi, con particolare focus sulle zeoliti ingegnerizzate, al fine di azzerare i reflui acidi, semplificare i layout di separazione e incrementare l'ecosostenibilità complessiva del ciclo [52].

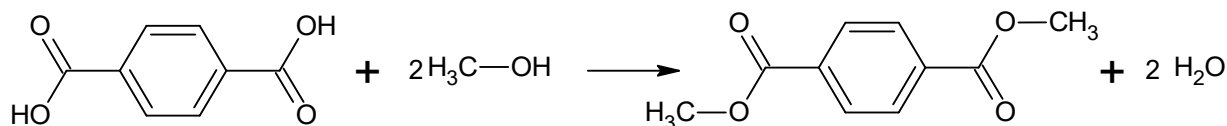


Figura 23: Sintesi del DMT da acido tereftalico (TFA)

In questo scenario tecnologico si inserisce la via alternativa oggetto del presente lavoro di tesi: la sintesi di DMT mediante alcossicarbonilazione catalitica di un composto aromatico para-dialogenato (nello specifico, il para-diiodobenzene) condotta in presenza di metanolo e di un sistema catalitico a base di palladio (Fig. 24).

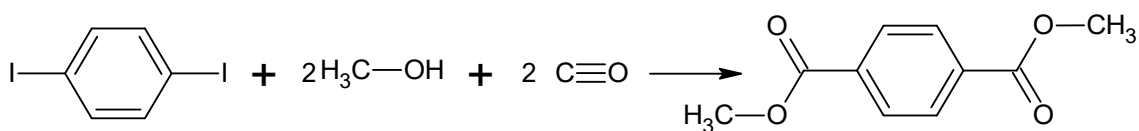


Figura 24: Sintesi del DMT da reazione di alcossicarbonilazione

Sotto il profilo strettamente chimico-reattivo, questa metodologia si rivela straordinariamente efficace ed elegante. Essa consente infatti di operare in condizioni di temperatura e pressione sensibilmente più blande rispetto ai severi standard dei processi Witten o PTA. Inoltre, l'elevata attività intrinseca dei complessi di palladio permette di minimizzare la quantità di catalizzatore nel reattore. La versatilità di questa via consente di modulare la selettività agendo sulla natura dei leganti o del supporto, spianando la via alla sintesi diretta del DMT in un unico stadio reattivo (one-pot), senza la necessità di isolare intermedi chimici disattivati o instabili.

Nonostante gli evidenti vantaggi cinetici e operativi, il processo presenta tuttora diverse limitazioni e problemi di natura economica e ingegneristica che ne frenano la competitività su scala massiva. La principale criticità risiede nel costo delle materie prime: i substrati aromatici para-dialogenati possiedono un valore di mercato significativamente superiore rispetto al para-xilene, fattore a cui si somma l'elevato costo intrinseco del palladio metallico. Una seconda e non trascurabile problematica investe la natura dei sottoprodotti chimici. Mentre il processo convenzionale basato sul para-xilene genera esclusivamente acqua come scarto, l'alcossicarbonilazione comporta la co-produzione stechiometrica di un acido alogenidrico (HX). All'interno dell'ambiente reattivo, tale acido deve essere rimosso mediante neutralizzazione con una base opportuna (generalmente ammine terziarie), portando alla formazione di ingenti quantità di sali d'ammonio residui che richiedono complessi stadi di separazione, lavaggio e ideali cicli di rigenerazione a valle.

Ciononostante, l'ottimizzazione di questa via sintetica rimane un traguardo tecnologico di primissimo piano, ponendosi come tassello fondamentale per lo sviluppo di processi di carbon capture volti alla valorizzazione del monossido di carbonio all'interno della macro-filiera di sintesi dei poliesteri (PET e PBT).

2-7) POLIETILEN TEREFTALATO (PET)

Il polietilen tereftalato è una resina termoplastica semicristallina appartenente alla famiglia dei poliesteri aromatici. Trova la sua principale collocazione commerciale e tecnologica nel settore del packaging alimentare, delle bottiglie per bevande gassate e delle fibre tessili (note commercialmente come pile o terylene). Sviluppato storicamente nel 1941 da John Rex Whinfield e James Tennant Dickson, i quali ne brevettarono la sintesi ottimizzando le pionieristiche ricerche sui polimeri lineari

condotte da Wallace Carothers (inventore del Nylon), il PET ha registrato una crescita di mercato imponente, superando una produzione globale di 31 milioni di tonnellate annue.

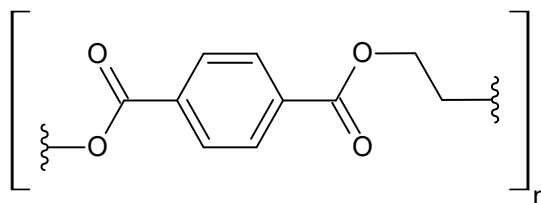


Figura 25: Polietilen Tereftalato (PET)

Dal punto di vista delle proprietà massive, il PET esibisce un'elevata rigidità, durezza superficiale, stabilità dimensionale e un'eccellente resistenza ai carichi meccanici e allo sforzo di trazione. La sua marcata inerzia chimica nei confronti di matrici alimentari sia acquose sia acide, unita alla sua straordinaria trasparenza in forma amorfa, lo rende il materiale d'elezione per la soffiatura di contenitori e bottiglie.

La sintesi industriale del PET si articola convenzionalmente in un processo a due stadi sequenziali. Il primo stadio prevede l'ottenimento del monomero intermedio, il bis(2-idrossietil) tereftalato (BHET), che può essere approcciato attraverso due vie distinte:

- Via del DMT – una reazione di transesterificazione catalizzata tra il dimetil tereftalato e un lieve eccesso stechiometrico di etilen glicole (EG) (Figura 26).
- Via del PTA – una reazione di esterificazione diretta tra l'acido tereftalico purificato (PTA) e l'etilen glicole (Figura 27).

Il secondo stadio consiste nella vera e propria policondensazione termica del BHET in fase fusa, che porta all'accrescimento della catena macromolecolare con contestuale estrusione e allontanamento dell'etilen glicole residuo.

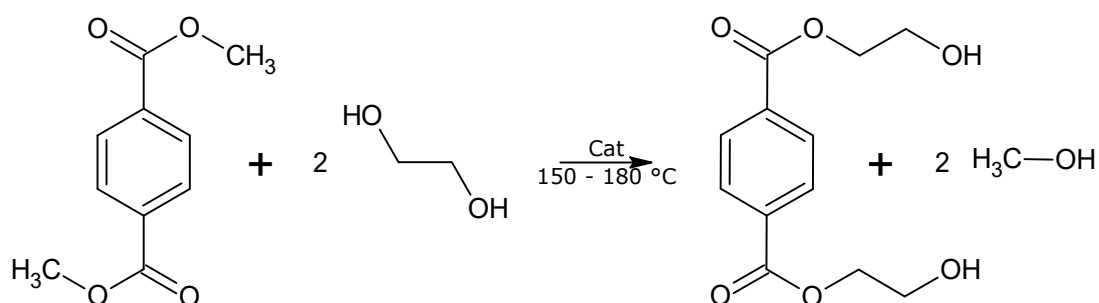


Figura 26: Sintesi bis-2-idrossietil tereftalato (BHET) da DMT

Nel processo condotto a partire dal DMT, la transesterificazione viene operata a temperature comprese tra i 150 °C e i 180 °C in presenza di catalizzatori omogenei coordinativi, quali alcossidi di

titanio o acetati metallici di cobalto, zinco, manganese, calcio o stagno. La reazione richiede un leggero eccesso di EG poiché una frazione del diolo co-distilla inevitabilmente insieme al metanolo, il quale viene rimosso continuamente dal reattore per spostare l'equilibrio termodinamico.

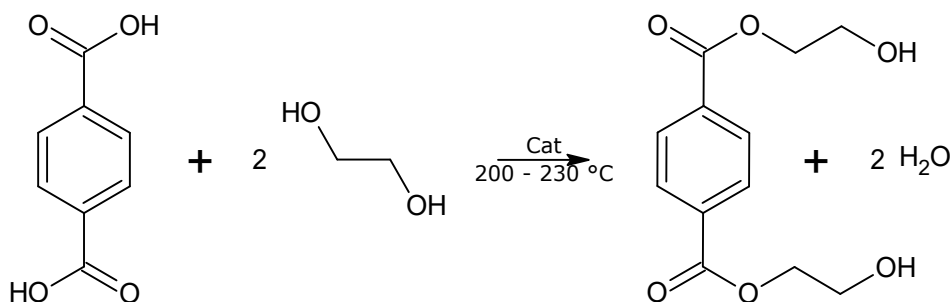


Figura 27: Sintesi bis-2-idrossietil tereftalato (BHET) da PTA

Nella via che impiega il PTA, l'esterificazione diretta richiede temperature operative superiori, tipicamente comprese tra i 200 °C e i 230 °C, e si conduce in presenza di un eccesso di EG. I sistemi catalitici d'elezione includono alcossidi di titanio, ossidi di germanio (GeO₂) o triossido di antimonio (Sb₂O₃). Poiché tali specie chimiche rimangono attive anche nelle condizioni del secondo stadio, esse fungono da catalizzatori per la successiva fase di polimerizzazione.

La natura del centro metallico impiegato influenza drammaticamente le cinetiche di reazione e le proprietà ottico-meccaniche del polimero finale. Gli alcossidi di titanio, pur esibendo un'attività catalitica eccezionalmente elevata, mostrano una scarsa selettività, promuovendo reazioni secondarie di degradazione che riducono la qualità del materiale. L'impiego di ossidi di germanio consente di ottenere un polimero dotato di una straordinaria brillantezza e trasparenza ottica, una tecnologia diffusa prevalentemente nel mercato manifatturiero giapponese. Di contro, il triossido di antimonio garantisce le migliori prestazioni industriali in termini di pesi molecolari, ma l'appartenenza dell'antimonio alla classe dei metalli pesanti comporta severe restrizioni normative e problematiche di impatto ambientale, limitandone la percentuale che può essere presente nei manufatti finiti.

La reazione di policondensazione (Secondo Stadio) viene condotta a temperature elevate (250–285 °C) sottovuoto spinto per facilitare la rimozione dell'etilen glicole (EG) libero, il quale viene allontanato per distillazione. A tali temperature, la massa polimerica si presenta come un fluido fuso ad altissima viscosità. Il sistema viene mantenuto sotto vigorosa agitazione all'interno di reattori speciali; gli agitatori sono asserviti a un wattometro di processo, il quale misura la potenza elettrica assorbita per vincere la resistenza idrodinamica del fuso. Poiché la viscosità del mezzo è direttamente proporzionale alla lunghezza delle catene, la misura dello sforzo torsionale permette di monitorare in tempo reale il raggiungimento del peso molecolare medio numerico ($\bar{M}_n$) target per le successive lavorazioni meccaniche.

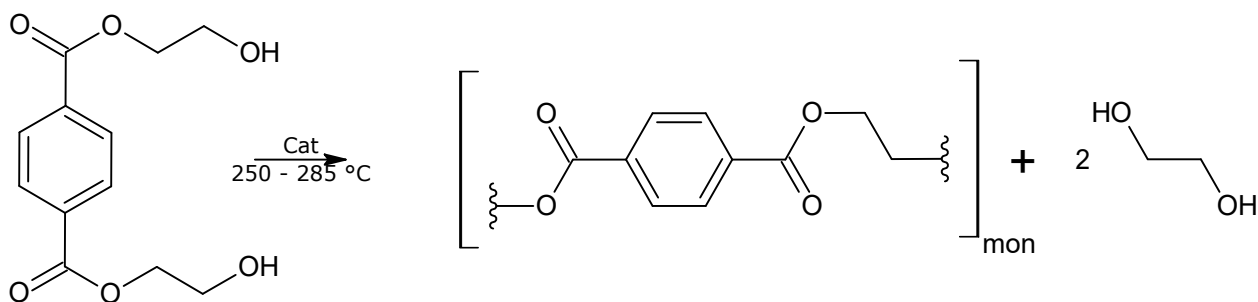


Figura 28: Rappresentazione complessiva della policondensazione del PET

Al raggiungimento del valore di $\bar{M}_n$ desiderato, il polimero fuso viene estruso attraverso una filiera in forma di spaghetti o nastri continui, immediatamente raffreddato in vasche ad acqua e ridotto in pellet sferoidali o cilindrici (2.5–3.5 mm) mediante taglierine meccaniche. I pellet così ottenuti vengono sottoposti a un flusso di azoto caldo secco; questa fase di essiccamento è tassativa per eliminare ogni traccia di umidità adsorbita nelle regioni amorfe del solido, prevenendo fenomeni di idrolisi chimica del legame estereo che causerebbero la scissione delle catene e il crollo del peso molecolare durante la successiva termo-formatura.

Nonostante l'efficienza degli impianti continui, la sintesi del PET risente di alcune reazioni secondarie parassite. Durante la sintesi del monomero BHET è frequente la comparsa di frazioni oligomeriche (specialmente nella via dal PTA), mentre durante la polimerizzazione ad alta temperatura possono instaurarsi i seguenti cammini degradativi:

- Ingiallimento termo-ossidativo – è guidato da fenomeni di degradazione termica radicalica, che generano strutture polieniche coniugate cromofore.
- Formazione di glicole dietilenico (DEG) – generato dall'auto-condensazione intermolecolare di due molecole di EG. L'incorporazione del DEG nella struttura portante del PET ne riduce la cristallinità, abbassando la temperatura di fusione e influenzando la stabilità termica, sebbene ne migliori l'affinità verso i coloranti.
- Generazione di acetaldeide – derivante dalla scissione termica dei legami esterei termolabili. La presenza di tracce di acetaldeide intrappolata nel polimero è critica nel packaging delle acque minerali, in quanto ne altera le proprietà organolettiche.
- Ciclizzazione – si possono formare oligomeri ciclici (principalmente trimeri), che possono migrare sulla superficie del manufatto.

Al fine di ovviare a tali limiti e incrementare ulteriormente il peso molecolare per impieghi gravosi (come la produzione di bottiglie ad alta resistenza), il PET standard da sintesi in fuso viene sottoposto a un processo di polimerizzazione allo stato solido (SSP). In questo stadio secondario, i pellet

cristallizzati vengono riscaldati in un reattore a temperature inferiori di circa 20 °C rispetto al punto di rammollimento molecolare, operando sotto un flusso controcorrente di gas inerte (tipicamente N₂). Il flusso gassoso provvede all'allontanamento continuo dei volatili residui e dei sottoprodotti cinetici dell'equilibrio, innescando un ulteriore accrescimento selettivo delle catene macromolecolari esclusivamente all'interno delle regioni amorfe del solido.

2-8) POLIBUTILEN TEREF TALATO (PBT)

Il polibutilen tereftalato (PBT) è un polimero termoplastico semicristallino ad alte prestazioni appartenente, al pari del PET, alla famiglia dei poliesteri aromatici. Sebbene i primi studi di fattibilità sui poliesteri lineari derivanti dall'acido tereftalico risalgano ai lavori fondamentali di John Rex Whinfield e James Tennant Dickson del 1941 [54], il PBT ha trovato la sua reale e massiva affermazione sul mercato chimico-industriale a partire dagli anni '70, affermandosi come uno dei più importanti tecnopolimeri da ingegneria per lo stampaggio a iniezione e per la formulazione di materiali compositi strutturali [54]. Di contro, il PBT esibisce una resistenza all'impatto intrinsecamente modesta e una spiccata sensibilità all'intaglio; per tale ragione, le resine commerciali vengono sistematicamente additivate con agenti modificanti dell'impatto o rinforzate con fibre di vetro per incrementarne la tenacità meccanica [54].

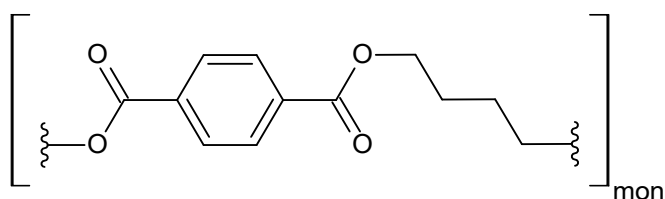


Figura 29: Polibutilen Tereftalato (PBT)

La sintesi del PBT segue i medesimi cammini reattivi del PET, potendo essere condotta sia per transesterificazione del dimetil tereftalato sia per esterificazione diretta dell'acido tereftalico. Nello stadio preliminare, la reazione prevede il legame del diacido o del diestere con l'1,4-butandiolo (BDO) in leggero eccesso stechiometrico per generare l'intermedio bis(4-idrossibutil) tereftalato (BHBT). Il sistema catalitico d'elezione è costituito da alcossidi di titanio, come il titanio tetrabutoossido (Ti(OBu)₄) [54]. Sotto il profilo termodinamico, la conduzione di questa fase richiede un controllo rigoroso: l'1,4-butandiolo in presenza di acidi e alte temperature tende infatti a subire una reazione parassita di disidratazione intramolecolare che porta alla formazione di tetraidrofurano (THF), con conseguente perdita di materia prima e alterazione del bilancio stechiometrico. Al fine di mitigare questo fenomeno e prevenire fenomeni di degradazione termica e ingiallimento durante la successiva policondensazione ad alta temperatura, alla massa fusa vengono addizionati composti stabilizzanti a

base di fosforo (quali acido fosforico, fosfati o fosfiti), i quali agiscono coordinando e disattivando parzialmente i residui catalitici del titanio .

Una volta completata la policondensazione e isolato il polimero, le proprietà del PBT puro vengono comunemente modificate mediante processi di compounding in estrusori bivate. Questa tecnologia consente la formulazione di leghe polimeriche mediante miscelazione a caldo con altre matrici termoplastiche, quali il PET, il policarbonato (PC), il polipropilene (PP) o il terpolimero acrilonitrile-butadiene-stirene (ABS) [54].

I blend strutturali e i compositi a base di PBT trovano una vastissima gamma di applicazioni nei settori industriali a elevato valore aggiunto. Nell'industria automobilistica, le leghe PBT/PC e PBT/PET vengono impiegate per la produzione di componenti del vano motore, connettori per l'impianto elettrico, scatole portafusibili, proiettori anteriori e rivestimenti estetici interni ed esterni, grazie alla loro stabilità dimensionale e resistenza ai fluidi idraulici e ai carburanti. Nel comparto dell'ingegneria elettrica ed elettronica, il PBT opera come materiale isolante d'elezione per la realizzazione di alloggiamenti di sensori, prese di corrente industriali, interruttori di sicurezza, bobine per trasformatori e, non da ultimo, come rivestimento protettivo estruso per i cavi a fibra ottica, comparto in cui previene i danneggiamenti da macro- e micro-curvatura delle fibre grazie al suo basso coefficiente di attrito e stabilità all'umidità [54].

2-9) SCOPO DELLA TESI

Il presente lavoro di tesi si propone come obiettivo di investigare e ottimizzare la sintesi di esteri tramite reazioni di alcossicarbonilazione di substrati arilici alogenati, impiegando sistemi catalitici eterogenei a base di palladio supportato.

Sebbene i processi di carbonilazione che impiegano intermedi alogenati presentino delle limitazioni intrinseche che ne impediscono l'utilizzo per produzioni industriali di largo consumo, legate principalmente al costo dei reagenti e alla gestione in sicurezza del monossido di carbonio, essi rivestono un ruolo di importanza fondamentale nella sintesi di fine chemicals e nella ricerca accademica. Tali processi si inseriscono pienamente nei principi della chimica verde, in quanto operano con un'elevata atom economy e generano quantità ridotte di sottoprodotti, con ampie prospettive di recupero e riciclo dei componenti del sistema.

Coerentemente con i vantaggi ambientali della catalisi eterogenea descritti nei capitoli precedenti, l'attenzione di questo studio è stata focalizzata sull'impiego di due specifiche tipologie di sistemi supportati:

- Palladio supportato su carbone (Pd/C): caratterizzato da un'elevata area superficiale e ampiamente consolidato nella prassi sintetica.
- Palladio supportato su magnetite (Pd/Fe₃O₄): un sistema che sfrutta le proprietà magnetiche del supporto per semplificare drasticamente la fase di separazione e rimozione del catalizzatore dalla miscela di reazione mediante l'applicazione di un campo magnetico esterno.

Dal punto di vista reattivo, lo studio si è concentrato principalmente sull'utilizzo di un substrato bifunzionale come il para-diiodobenzene (p-diI-Ph) per la sintesi di dimetil tereftalato utilizzando metanolo come solvente e nucleofilo.

Alla luce di queste premesse, l'attività sperimentale si è articolata attraverso le seguenti fasi:

- Ottimizzazione dei parametri di reazione – lo studio si è concentrato inizialmente sulla ricerca delle condizioni operative ottimali (pressione di CO, temperatura, tempo di reazione).
- Studio dell'efficienza catalitica – una volta stabilite le condizioni ottimali, è stata valutata l'influenza del rapporto substrato/palladio sulla conversione chimica e sulla selettività verso i prodotti target, determinando i valori di TON.
- Versatilità del sistema – è stata verificata l'efficacia dei catalizzatori supportati (su carbone e su un supporto di magnetite) al variare del substrato arilico tramite l'utilizzo di iodobenzene e del nucleofilo, estendendo la reazione variando il nucleofilo impiegato (fenolo, para-idrochinone, para-amminofenolo). È stata fatta una prova anche utilizzando cicloesilammina per verificare l'impiego del sistema anche per la sintesi di ammidi.
- Stabilità del catalizzatore e studi di leaching – in ultimo, per testare l'eterogeneità del processo e l'eventuale rilascio di specie attive di palladio in soluzione, i prodotti finali sono stati sottoposti ad analisi specifiche per quantificare l'entità del fenomeno di leaching.

3) PARTE SPERIMENTALE

3-1) MATERIALI E METODI

3-1-1) REAGENTI e SOLVENTI – Reazione di alcossicarbonilazione

Composto (ruolo)	Purezza (%)	Pittogrammi	N° CAS	Hazard	Produttore
1,4- diiodobenzene (reagente)	99	GHS07	624-38-4	H315 H319 H335	Sigma Aldrich
Iodobenzene (reagente)	98	GHS07	591-50-4	H302 H319 H335	Sigma Aldrich
Metanolo (reagente- solvente)	>= 99.8	GHS02 GHS06 GHS08	67-56-1	H225 H301 H311 H331 H370	Sigma Aldrich
Fenolo (reagente)	99	GHS05 GHS06 GHS08	108-95-2	H301 H311 H314 H331 H341 H373	Acros
1,4-idrochinone (reagente)	ignota	GHS07 GHS08 GHS09	123-31-9	H302 H317 H318 H341 H351 H400 H410	Sintetizzato in laboratorio
1,4- amminofenolo (reagente)	>= 98	GHS07 GHS08 GHS09	123-30-8	H302 H332 H341 H400 H410	Sigma Aldrich
Cicloesilammina (reagente)	99	GHS02 GHS05 GHS06 GHS08	108-91-8	H226 H302 H312 H314 H361fd	Sigma Aldrich
Trietil ammina (base)	>= 99	GHS02 GHS05 GHS06	121-44-8	H225 H301 H311 H314 H318 H331	Sigma Aldrich
Toluene (solvente)	100	GHS02 GHS07 GHS08	108-88-3	H225 H304 H315 H336 H361d H373	AnalaR Normapur

1,4-diossano (solvente)	99.8	GHS02 GHS07 GHS08	123-91-1	H225 H319 H335 H350	Sigma Aldrich
Diclorometano (solvente)	>= 99.9	GHS08	75-09-2	H351	Sigma Aldrich
N,N-Dimetil formammide (solvente)	99.5	GHS07 GHS08	68-12-2	H312 H319 H332 H360D	Analitics
Nitroetano (solvente)	96	GHS02 GHS06 GHS08	79-24-3	H226 H301 H311 H331 H370	Sigma Aldrich

Tab. 1 – Lista composti utilizzati nelle reazioni di alcossicarbonilazione

3-1-2) REAGENTI e SOLVENTI – Sintesi catalizzatori

Composto (ruolo)	Purezza (%)	Pittogrammi	N° CAS	Hazard	Produttore
Palladio Acetato (reagente)	99	GHS07	624-38-4	H315 H319 H335	Sigma Aldrich
Magnetite (supporto)	Ignota	Criteri non soddisfatti	1317-61-9	Criteri non soddisfatti	Sintetizzato in laboratorio
Carbone attivo (supporto)	Ignota	Criteri non soddisfatti	7440-44-0	Criteri non soddisfatti	Ignoto
Metanolo (solvente)	>= 99.8	GHS02 GHS06 GHS08	67-56-1	H225 H301 H311 H331 H370	Sigma Aldrich
Diclorometano (solvente)	>= 99.9	GHS08	75-09-2	H351	Sigma Aldrich
Acqua (solvente)	100	Criteri non soddisfatti	7732-18-5	Criteri non soddisfatti	Sintetizzato in laboratorio

Tab. 2 – Lista composti utilizzati per la sintesi dei catalizzatori

3-1-3) REAGENTI e SOLVENTI – Catalizzatori utilizzati

- Bis(trifenilfosfina) palladio (II) diacetato $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2]$ – prodotto commerciale Sigma Aldrich
- Palladio su carbone attivo all'1% in peso (Pd/C-1) – sintetizzato in laboratorio
- Palladio su carbone attivo al 5% in peso (Pd/C-5) – prodotto commerciale Sigma Aldrich
- Palladio su carbone attivo al 10 in peso (Pd/C-10) – prodotto commerciale Sigma Aldrich
- Palladio su magnetite all'1% in peso (Pd/Fe₃O₄-1) – sintetizzato in laboratorio
- Palladio su magnetite al 5% in peso (Pd/Fe₃O₄-5) – sintetizzato in laboratorio
- Magnetite nuda (Fe₃O₄) – sintetizzata in laboratorio

3-1-4) STRUMENTAZIONE - Reazione

- Bilancia analitica METTLER AT261 DeltaRange - sensibilità (± 0.00001 g).



Figura 30: Bilancia Analitica METTLER AT261

- Reattore di tipo batch (autoclave) in acciaio inossidabile da 50 mL. La testa del reattore è sigillata mediante flangia a vite ed è equipaggiata con una linea di ingresso per il monossido di carbonio, una valvola di sfiato e un manometro digitale per il monitoraggio in continuo della pressione interna.



Figura 31: Sistema di reazione

- Bicchieri in vetro pirex sagomato per autoclavi.
- Tappo in teflon forato.
- Ancoretta magnetica.
- Piastra magnetica con agitatore.
- Termoregolatore a circolazione esterna *Thermo-Haake DC 30* funzionante con bagno a glicole etilenico pompato nell'intercapedine esterna dell'autoclave.

3-1-5) STRUMENTAZIONE – Sintesi catalizzatori

- Pallone a due colli da 100 mL.
- Refrigerante a bolle montato a ricadere.
- Piastra riscaldante con agitatore incorporato.
- Ancoretta magnetica.

3-1-6) STRUMENTAZIONE – Analisi

- Gascromatografo (GC-FID) Agilent 6890 (GC1540A) equipaggiato con colonna capillare HP-5.



Figura 32: Gascromatografo Agilent

- Gascromatografo - spettrometro di massa (GC-MS) Agilent Technologies 7720A interfacciato con spettrometro di massa a impatto elettronico (EI) Agilent 5977B MSD. Colonna capillare HP-5MS (30m * 0.250 mm * 0.25 μ m).



Figura 33: Gascromatografo - Spettrometro di massa Agilent

- Spettrometro FT - IR Perkin Elmer Precisely – Spectrum One



Figura 34: Spettrometro FT-IR

- Spettrometro ATR FT - IR Perkin Elmer Precisely – Spectrum Two



Figura 35: Spettrometro ATR FT-IR

- Spettrometro MP-AES Spettrometro a emissione atomica al plasma a microonde Agilent Technologies 4210 (utilizzato per la determinazione quantitativa del leaching metallico).



Figura 36: Spettrometro MP-AES

- Micromeritics ASAP 2000 per analisi dell'area superficiale e della porosità dei catalizzatori impiegati.



Figura 37: Fisisorbimento

3-2) REAZIONI e CONDIZIONI

3-2-1) SINTESI CATALIZZATORI

I catalizzatori sintetizzati in laboratorio sono quattro: palladio su carbone all'uno per cento in massa (Pd/C-1), magnetite (Fe_3O_4), palladio su magnetite all'uno per cento in massa (Pd/ Fe_3O_4 -1) e palladio su magnetite al cinque per cento in massa (Pd/ Fe_3O_4 -5). Il primo è stato sintetizzato con l'intento di ridurre i quantitativi di catalizzatore e soprattutto di palladio da utilizzare nelle reazioni di alcossicarbonilazione, mentre gli altri tre sono stati prodotti per fare confronti tra le attività dei catalizzatori.

Per la sintesi di Pd/C-1, di Pd/ Fe_3O_4 -1 e di Pd/ Fe_3O_4 -5, è stato usato il metodo dell'impregnazione. In un pallone a due colli da 100 mL provvisto di refrigerante a ricadere e ancoretta magnetica, sono stati introdotti 2 mL di diclorometano, 25 mL di metanolo e l'opportuno quantitativo di precursore metallico ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$). Nello specifico, per la preparazione dei catalizzatore Pd/C-1 e Pd/ Fe_3O_4 -1 sono stati pesati 10.55 mg di acetato di palladio, mentre per il sistema Pd/ Fe_3O_4 -5 sono stati impiegati 52.74 mg di precursore, riferiti a 500 mg di supporto solido.

La soluzione risultante è stata termostata sotto agitazione a circa 60 °C (temperatura di riflusso della miscela solvente). Il viraggio cromatico della soluzione verso una colorazione bruna ha evidenziato l'avvenuta riduzione/coordinazione del centro metallico. A questo punto sono stati addizionati 500 mg del rispettivo supporto (carbone attivo o magnetite) unitamente a una seconda aliquota di 20 mL di metanolo. Al comparire dell'anello di riflusso sul condensatore, il sistema è stato mantenuto nelle medesime condizioni per 2 ore. Al termine del processo, la miscela è stata addizionata con acqua distillata per disattivare le specie di palladio ridotte, potenzialmente piroforiche a contatto con l'ossigeno atmosferico. Il solido è stato isolato per filtrazione su imbuto Büchner, lavato ripetutamente con acqua distillata e infine essiccato in stufa da vuoto prima del suo utilizzo.

La magnetite nuda Fe_3O_4 è stata invece preparata tramite il metodo classico della co-precipitazione salina a partire da sali di Fe(II) e Fe(III) in ambiente alcalino per aggiunta controllata di idrossido di ammonio.

3-2-2) ALCOSSICARBONILAZIONE CON PARA-DIIODOBENZENE

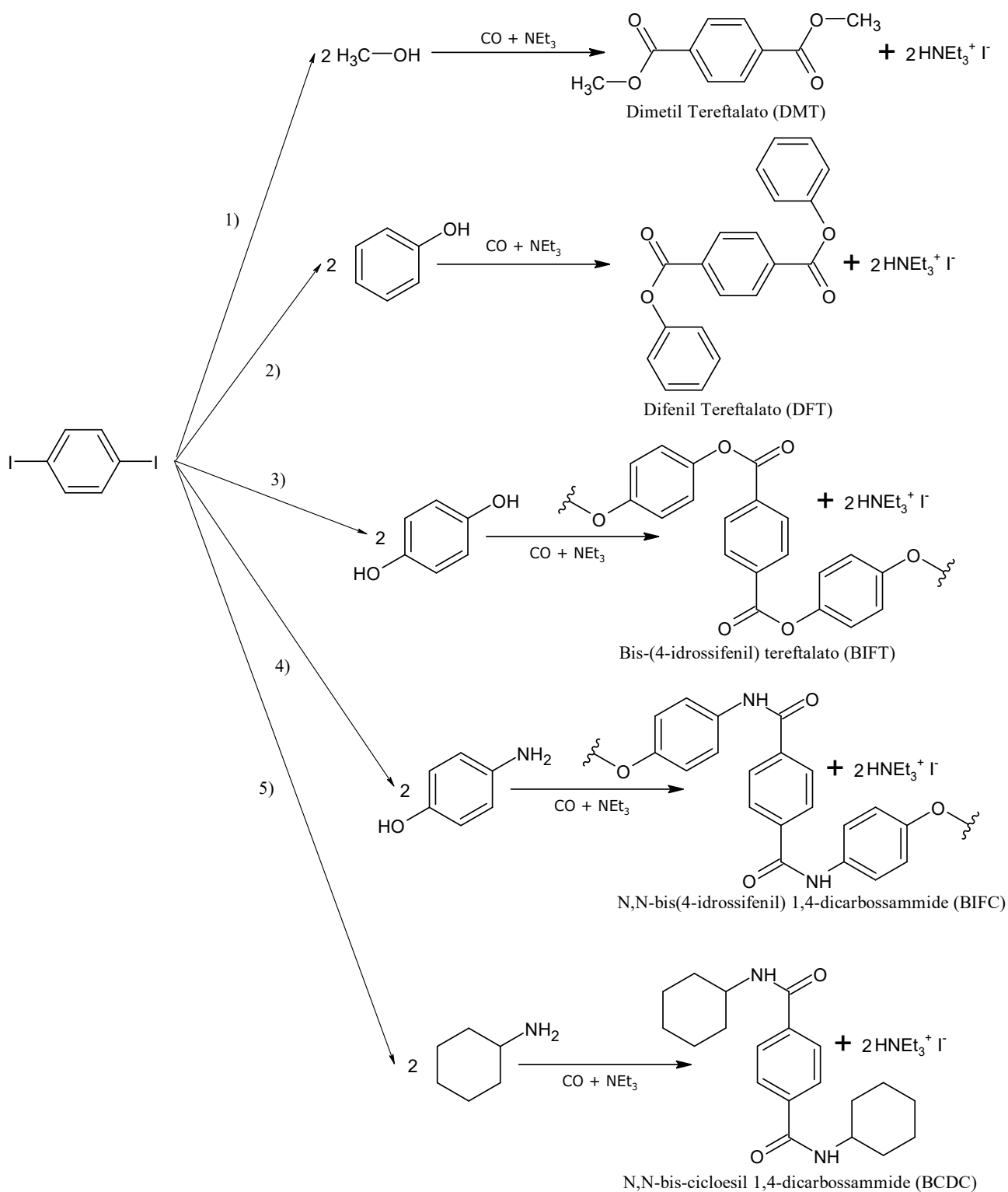


Figura 38: Schema reazione di carbonilazione con p-diI-Ph

Le reazioni di carbonilazione bidirezionale sono state condotte all'interno della camicia in Pyrex dell'autoclave introducendo sequenzialmente il catalizzatore di palladio, il para-diiodobenzene (p-diI-Ph), il rispettivo nucleofilo co-reagente (metanolo, fenolo, para-idrochinone, para-amminofenolo o cicloesilammina) e la trietilammina (NEt₃) con funzione di scambiatore d'acidi. Il p-diI-Ph è stato

impiegato come reagente limitante. La funzione della base azotata è la cattura dell'acido iodidrico (HI) generato dal ciclo catalitico, con conseguente precipitazione del sale di trietilammonio ioduro (NHEt_3I).

I rapporti molari standardizzati impostati per lo screening (salvo ove diversamente specificato) sono i seguenti:

- Rapporto p-diI-Ph / NEt_3 = 1 : 2
- Rapporto p-diI-Ph / co-reagente = 1 : 2

Nelle prove di sintesi del dimetil tereftalato, il metanolo ha operato contemporaneamente come nucleofilo e come solvente, venendo impiegato in volume fisso pari a 10 mL. La stessa cosa vale anche per la reazione di amminocarbonilazione tra il para-diiodobenzene e la cicloesilammina.

Per i co-reagenti solidi (fenolo, idrochinone, amminofenolo), il solvente d'elezione è stato il nitroetano (10 mL), utilizzato in un precedente lavoro di tesi con risultati considerevoli.

La miscela reattiva è stata inserita nel corpo dell'autoclave e isolata superiormente con un coperchio forato in Teflon. Il reattore è stato sigillato, flussato e successivamente pressurizzato con monossido di carbonio, per poi attivare il profilo di riscaldamento sotto agitazione magnetica costante. Raggiunto il tempo di reazione prestabilito, l'autoclave è stata raffreddata fino a temperatura ambiente per minimizzare la tensione di vapore dei solventi prima di procedere allo sfiato controllato dei gas residui.

La sospensione finale è stata filtrata per allontanare il catalizzatore eterogeneo. Nel caso specifico della sintesi del DMT (reazione 1), la massiccia precipitazione di cristalli di prodotto ha richiesto l'aggiunta di un volume supplementare di 10 mL di diclorometano prima della filtrazione per garantire la completa solubilizzazione dei soluti organici.

Le prove parametriche di ottimizzazione (temperatura, pressione di CO, rapporto p-diI-Ph / palladio e tipologia di supporto) sono state condotte prendendo come reazione modello la sintesi del DMT.

Al termine delle reazioni, sono state verificate la conversione del reagente limitante e la selettività verso i due prodotti ottenibili, ovvero il prodotto di monosostituzione e il prodotto di sostituzione completa.

3-2-3) ALCOSSICARBONILAZIONI CON IODOBENZENE

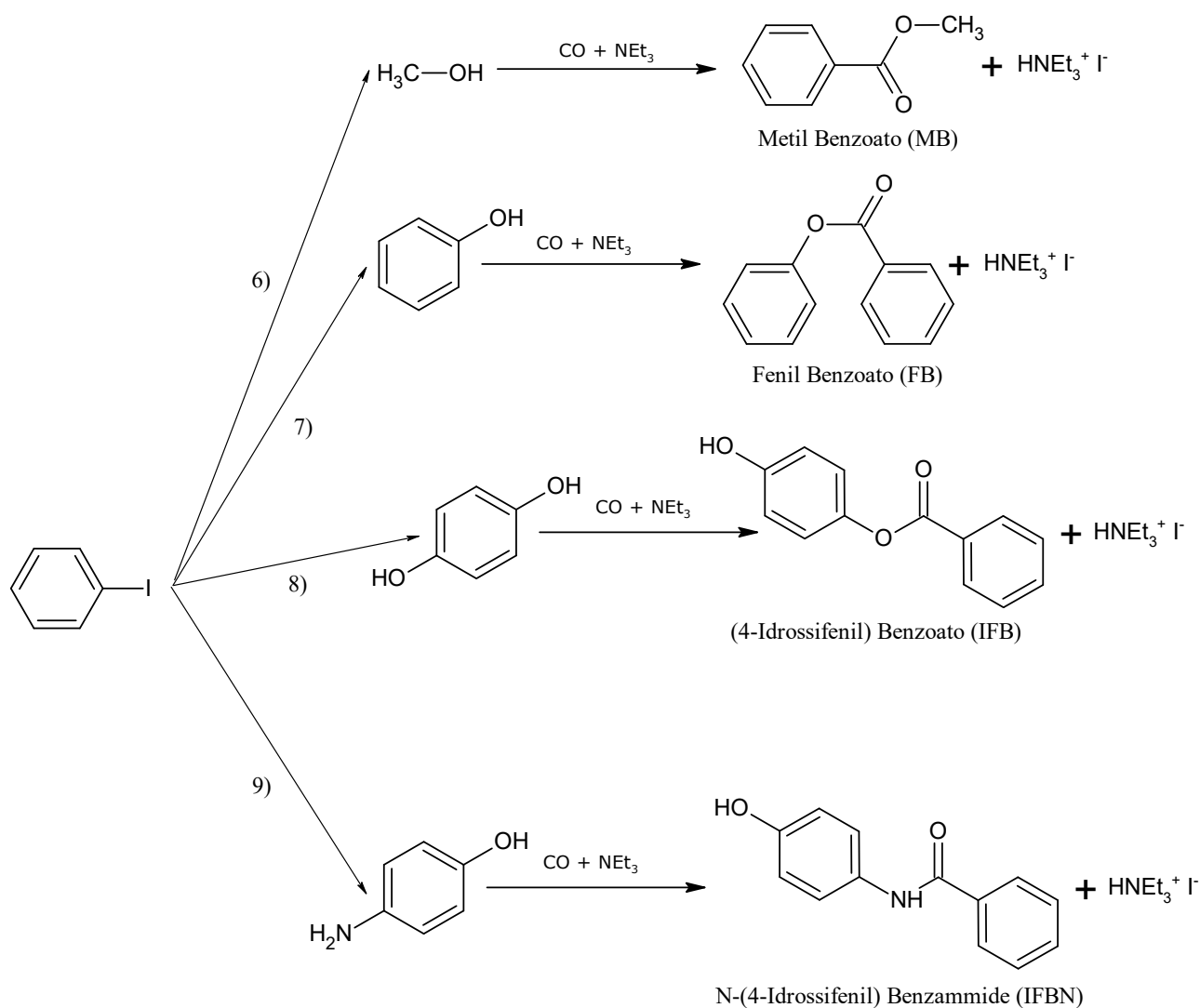


Figura 39: Schema reazione di carbonilazione con I-Ph

Le prove di carbonilazione monofunzionale con iodobenzene (I-Ph) sono state eseguite seguendo la medesima procedura operativa e i medesimi rapporti stechiometrici descritti nel paragrafo 3.2.2.

Nello screening dei nucleofili accoppiati allo iodobenzene, la scelta del solvente reattivo ha previsto l'impiego del nitroetano o della N,N-dimetil formammide (DMF) in volume pari a 10 mL per le reazioni condotte con nucleofili solidi. Il primo viene dallo stesso lavoro di tesi visto in precedenza, mentre il secondo viene da uno studio sulla sintesi del fenil benzoato tramite alcossicarbonilazione di iodobenzene e fenolo [55].

Come base per verificare le condizioni da utilizzare anche nelle reazioni successive è stata usata la sintesi del DMT. Nelle reazioni con metanolo sono stati verificati i tempi di reazione e l'attività del catalizzatore, mentre nelle reazioni seguenti è stata verificata solamente l'attività del catalizzatore.

Al termine delle reazioni, è stata verificata la conversione dello iodobenzene al prodotto designato.

4) CARATTERIZZAZIONE

4-1) CARATTERIZZAZIONE – Reagenti e Prodotti

4-1-1) Analisi GC e GC-MS

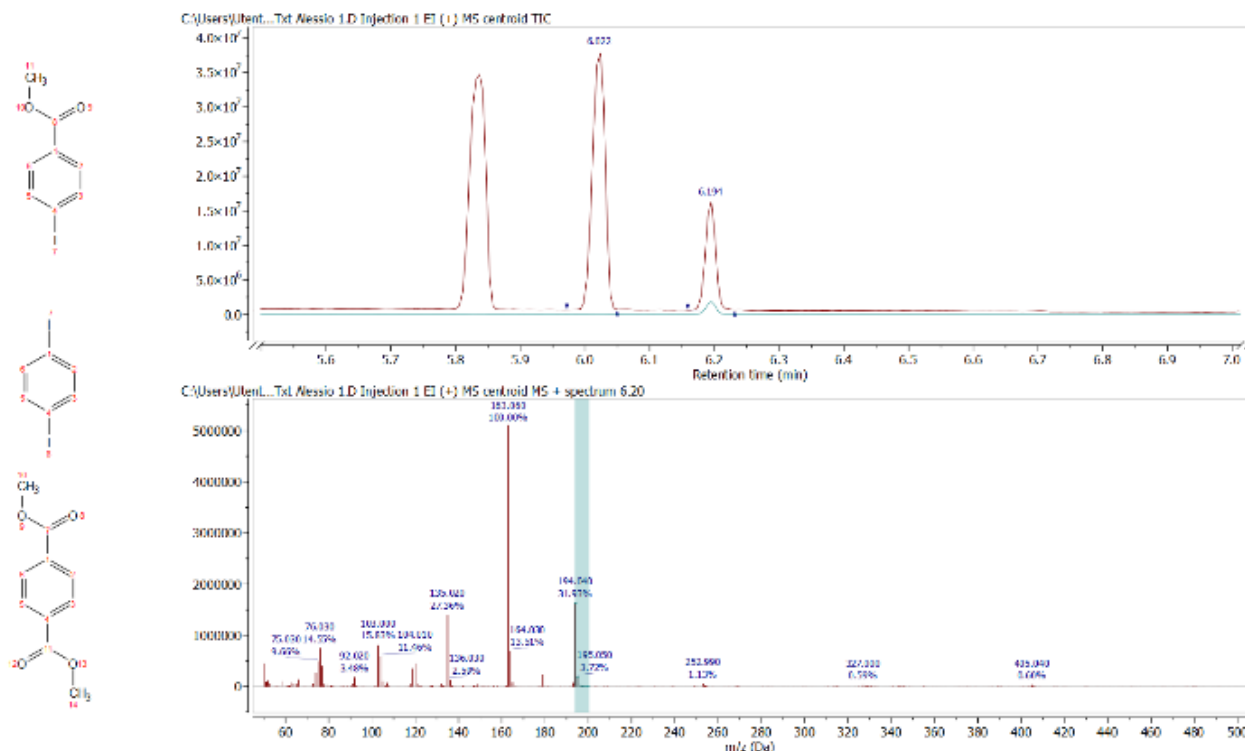


Figura 40: Cromatogramma + spettro di massa Campione 1 - reazione p-diiodobenzene + metanolo

La Fig. 40 mostra il cromatogramma e lo spettro di massa di uno dei campioni, relativo alla sintesi del DMT. Nella seguente analisi, l'attenzione è stata rivolta verso i tre picchi presenti tra i 5 e i 7 minuti. Essi sono relativi al para-diiodobenzene, al prodotto di mono-sostituzione (metil 4-iodobenzoato) e alla DMT (in questo ordine, da sinistra verso destra).

Il profilo termico impostato per la separazione gascromatografica prevede una temperatura iniziale di 100 °C, seguita da una rampa lineare di 10°C/min fino al raggiungimento di un plateau finale a 250 °C.

Lo spettro di massa illustrato nella Fig. 40 è relativo al DMT. In seguito, la descrizione dei frammenti principali:

- Frammento 194.04 m/c – Picco dello ione molecolare, corrispondente alla massa molecolare teorica del dimetil tereftalato, che ne conferma l'integrità strutturale prima della frammentazione.
- Frammento 163.60 m/c – Associato alla perdita radicalica di un frammento alcossilico -OCH₃. Questo taglio rappresenta la classica scissione α rispetto al carbonile estereo, con formazione di uno ione acilio stabilizzato per risonanza.
- Frammento 135.02 m/c – Dovuto alla successiva eliminazione endocatenata di monossido di carbonio a partire dallo ione acilio, o alla perdita netta dell'intero gruppo estereo -COOCH₃.

- Frammento 76.03 m/c – Corrispondente al catione deidrobenezene o frammento deidrobenzenico. Questo segnale indica la completa demolizione di entrambe le catene estere laterali, lasciando come nucleo stabile esclusivamente il residuo aromatico disostituito.

Dall'analisi del cromatogramma e dello spettro, risulta che la conversione del para-diiodobenzene a dimetil tereftalato è avvenuta, ma non completamente. Parte del reagente si è fermato alla monosostituzione.

4-1-2) Analisi IR - ATR

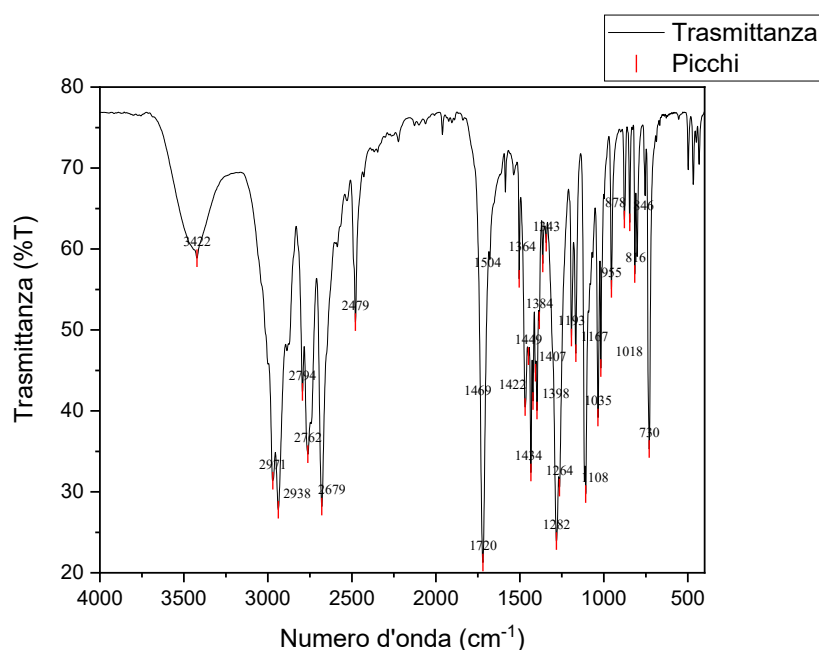


Figura 41: Spettro IR Campione 31 - reazione para-diiodobenzene + metanolo

La fig. 41 mostra lo spettro FTIR di un campione relativo alla sintesi del DMT. In seguito, l'identificazione dei picchi principali:

- Banda a circa 3420 cm⁻¹ – Si osserva una banda di media intensità associata allo stretching dei legami O-H. Questo segnale rivela la presenza di tracce residue di metanolo adsorbito o umidità intracristallina intrappolata nel solido. Contribuisce alla forma di questa banda anche la debole componente di stiramento di NHET₃I e della trietilammina.
- Doppietto intenso tra 3000 cm⁻¹ e 2850 cm⁻¹ (con picchi netti a circa 2971 e 2938 cm⁻¹) – Questo gruppo di bande è altamente diagnostico ed è associato allo stretching simmetrico e asimmetrico dei legami C-H alifatici ibridati sp³ appartenenti ai gruppi metilici CH₃ inseriti tramite l'attacco nucleofilo del metanolo. I piccoli picchi vicini a 3000 cm⁻¹ riflettono invece lo stretching dei legami C-H aromatici dell'anello benzenico centrale.

- Picco a 2479 cm^{-1} – Questo segnale netto è indice della presenza del sottoprodotto salino, lo ioduro di trietilammonio, generato dalla cattura dell'acido iodidrico (HI) da parte della base azotata.
- Picco acuto, profondo e isolato a 1720 cm^{-1} – Rappresenta il segnale associato allo stretching del gruppo carbonilico (C=O). La caduta del segnale a questa esatta frequenza è una prova inequivocabile della formazione di un estere aromatico coniugato. Ciò dimostra che l'inserzione del CO è avvenuta con successo.
- Segnali a 1504 cm^{-1} e 1434 cm^{-1} – Bande associate agli stiramenti dello scheletro carbonioso del nucleo aromatico (C=C), a conferma dell'integrità del benzene disostituito.
- Picco molto intenso a 1282 cm^{-1} e doppietto a 1108 cm^{-1} – Rappresentano le bande di stretching asimmetrico e simmetrico del legame C-O-C dell'estere. Negli esteri aromatici come i tereftalati, il legame C(Ar)-O acquisisce un parziale carattere di doppio legame per risonanza, traducendosi in un assorbimento eccezionalmente intenso che domina la regione delle impronte digitali.
- Picco netto a 730 cm^{-1} (e banda satellite a 878 cm^{-1}) – Questo segnale corrisponde al movimento di piegamento fuori dal piano dei legami C-H dell'anello benzenico. La posizione è strettamente caratteristica della disostituzione in posizione para (1,4), confermando che la geometria simmetrica del reagente di partenza è stata preservata nel prodotto finale (DMT).

L'incrocio dei dati FTIR con i profili gascromatografici convalida la completa conversione del para-diiodobenzene a dimetil tereftalato.

4-2) CARATTERIZZAZIONE – Catalizzatori

4-2-1) Analisi BET/BJH

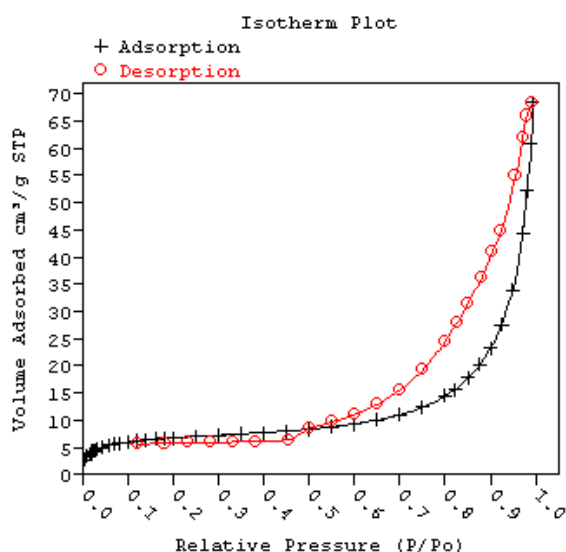


Figura 42: Isoterma di adsorbimento Pd/Fe₃O₄-5

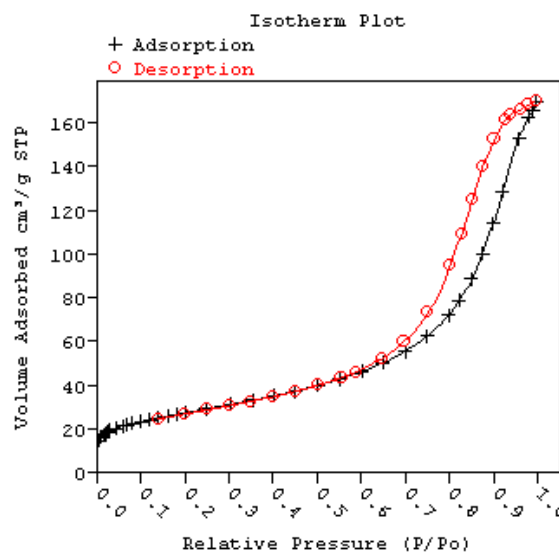


Figura 43: Isoterma di assorbimento magnetite nuda

Catalizzatore	S_{BET} (m ² /g)	D_{BJH} (Å)
Pd/C-1	664.00	23
Magnetite nuda	98.36	102
Pd/Fe ₃ O ₄ -5	24.20	243

Tab. 3 – Misure ottenute dalle analisi di fisisorbimento con N₂

Le Fig. 42 e Fig. 43 mostrano le isoterme di adsorbimento del campione Pd/Fe₃O₄-5 e della magnetite nuda. In entrambe si può osservare un'isoterma del quarto tipo, ma nella Fig. 43 è presente un'isteresi del terzo, mentre nella Fig. 44 è del primo tipo.

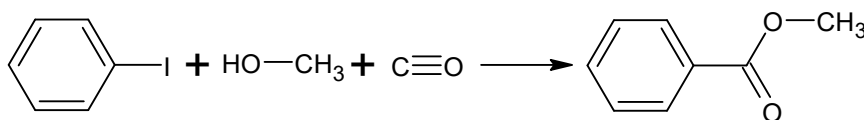
Dall'analisi dei dati, risulta che il catalizzatore Pd/Fe₃O₄-5 presenta una struttura mesoporosa e disordinata, costituita da aggregati di particelle o pori a fessura. La magnetite nuda, al contrario, presenta una struttura mesoporosa più uniforme, con pori cilindrici.

In Tab. 3 sono riportati i dati quantitativi ottenuti dalle analisi BET/BJH dei diversi campioni. Dal confronto emerge una netta discrepanza in termini di area superficiale specifica tra i sistemi a base di magnetite e il catalizzatore su carbone attivo, con quest'ultimo che presenta un'estensione superficiale decisamente superiore. Di contro, il diametro medio dei pori del supporto carbonioso risulta sensibilmente ridotto rispetto a quello della magnetite, confermando la natura prevalentemente micro-mesoporosa del carbone attivo.

5) RISULTATI E DISCUSSIONE

5-1) Carbonilazione di iodobenzene a metil benzoato

Sono stati testati diversi tipi di catalizzatori eterogenei per la reazione di carbonilazione di iodobenzene a metil benzoato.



La Fig.44 mostra i valori di conversione ottenuti.

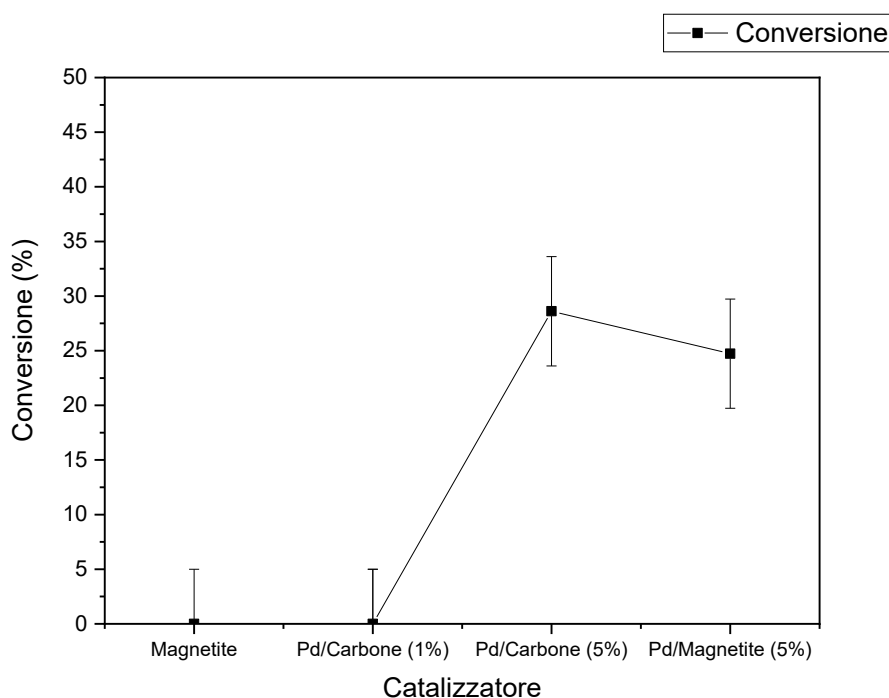


Figura 44: Verifica attività catalizzatori nella sintesi di MB

Condizioni di reazione: 4.7 mmol di I-Ph in 10 mL di MeOH, in presenza di 55 mg di catalizzatore e NEt_3 in rapporto $\text{NEt}_3/\text{I-Ph}$ pari a 2. La temperatura media è di 120 °C, la pressione di CO è di 5.0 atm. Il tempo di reazione è di 2 ore.

Nel confronto diretto, il catalizzatore Pd/C-5 mostra un'attività catalitica leggermente superiore a Pd/ Fe_3O_4 -5, che è coerente con i dati di letteratura e con il fatto che il carbone attivo presenta un'area superficiale specifica superiore rispetto alla magnetite, che porta a una maggiore dispersione di siti attivi sulla superficie.

Con lo scopo di ottimizzare un catalizzatore recuperabile magneticamente, abbiamo studiato più in dettaglio Pd/ Fe_3O_4 -5.

La Fig. 45 mostra i valori di conversione dello iodobenzene (I-Ph) a metil benzoato (MB) al variare del tempo di reazione.

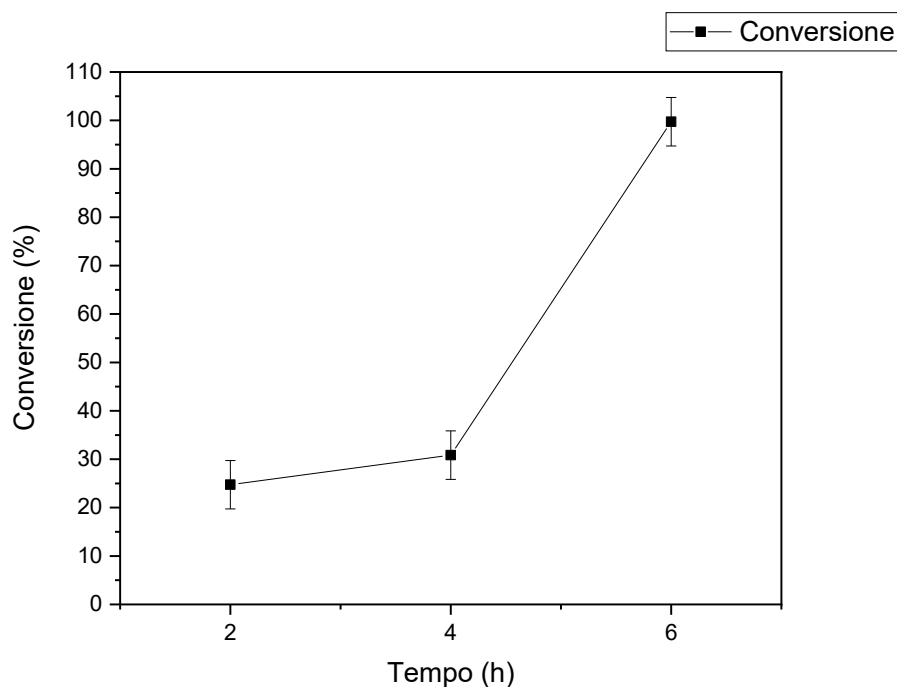


Figura 45: Variazione conversione a MB variando il tempo di reazione

Condizioni di reazione: 4.7 mmol di I-Ph in 10 mL di MeOH, in presenza di Pd/Fe₃O₄-5 in rapporto I-Ph/Pd pari a 100 e NEt₃ in rapporto NEt₃/I-Ph pari a 2. La temperatura è di 120 °C, la pressione di CO è di 5.0 atm.

La conversione risulta totale per i tempi di reazione superiori a 6 ore.

Al termine della reazione, il catalizzatore è stato rimosso tramite l'utilizzo di un'ancoretta magnetica, la stessa impiegata per mantenere il sistema sotto agitazione. Tale ancoretta è stata in seguito lavata per rimuovere il catalizzatore, che dove possibile è stato recuperato. Tuttavia, viste le quantità ridotte utilizzate, spesso è andato perduto, per cui non è stato possibile verificarne il riutilizzo.

Abbiamo studiato anche la reazione di carbonilazione di iodobenzene a formare il benzoato di fenile e altri esteri utilizzando fenolo, para-idrochinone e para-amminofenolo al posto del metanolo.

5-2) Carbonilazione di iodobenzene con nucleofili alternativi

5-2-1) Carbonilazione di iodobenzene a benzoato di fenile

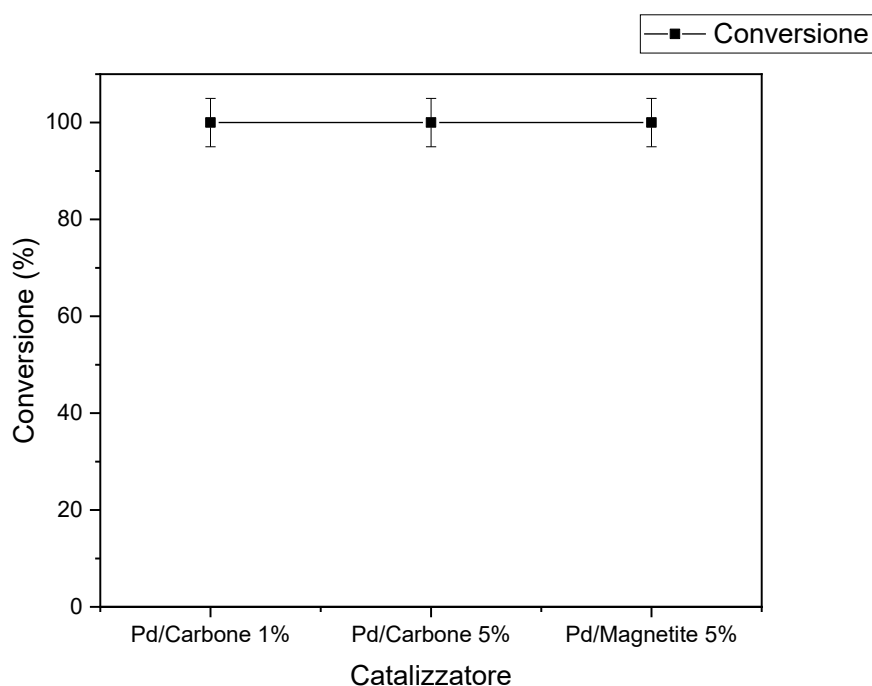
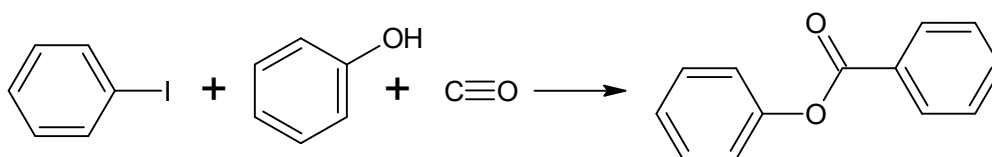


Figura 46: Attività catalizzatori nella alcossicarbonilazione di iodobenzene e fenolo

Condizioni di reazione: 4.7 mmol di I-Ph + 9.4 mmol di fenolo + 55 mg di catalizzatore, in 10 mL di DMF e NEt₃ in rapporto NEt₃/I-Ph pari a 2. La temperatura è di 120 °C, la pressione di CO è di 5.0 atm. Il tempo di reazione è di 2 ore.

La Fig. 46 mostra che nelle condizioni di reazione adottate si ottiene, già in 2 ore, la totale conversione del substrato verso il prodotto finale con tutti e tre i catalizzatori eterogenei esaminati.

Visti i risultati positivi, gli stessi catalizzatori sono stati studiati nella reazione di carbonilazione di iodobenzene in presenza di para-idrochinone.

5-2-2) Carbonilazione di iodobenzene a para-idrossibenzoato di fenile

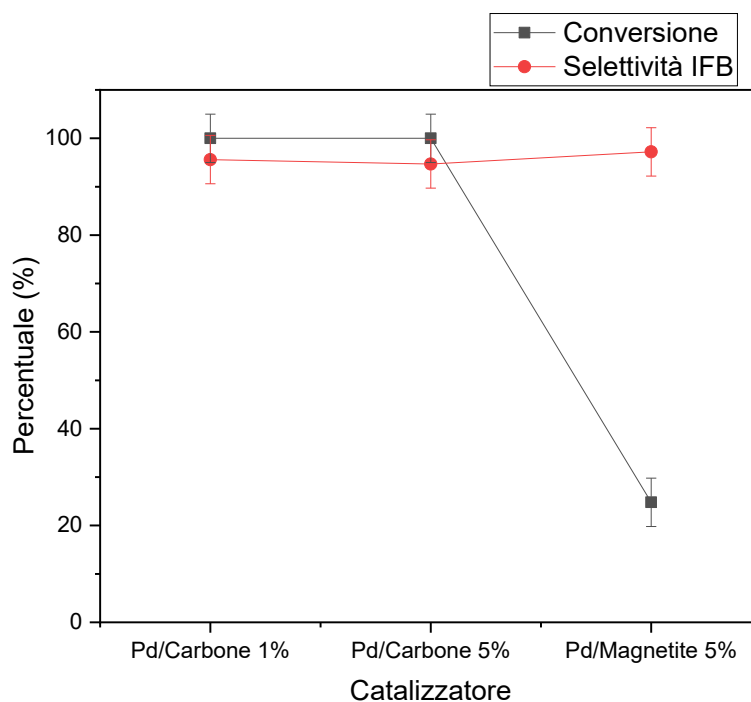
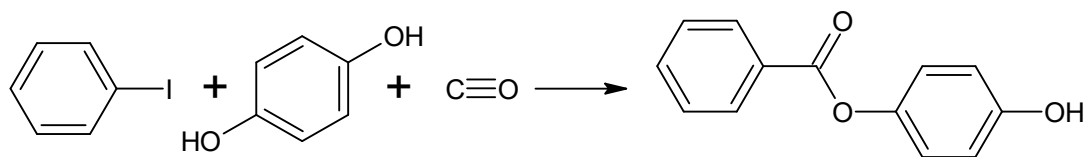


Figura 47: Attività catalizzatori nella alcossicarbonilazione di iodobenzene e para-idrochinone

Condizioni di reazione: 4.7 mmol di I-Ph + 9.4 mmol di p-idrochinone + 55 mg di catalizzatore, in 10 mL di DMF e NEt_3 in rapporto $\text{NEt}_3/\text{I-Ph}$ pari a 2. La temperatura media è di 120 °C, la pressione di CO è di 5.0 atm. Il tempo di reazione è di 2 ore.

I profili di conversione del substrato e la relativa selettività verso i prodotti di carbonilazione sono illustrati graficamente in Fig. 47. L'impiego del catalizzatore di palladio su carbone ha permesso di raggiungere una conversione quantitativa dello iodobenzene. Al contrario, la fase catalitica supportata su magnetite ha mostrato limitazioni cinetiche significative, non superando una conversione del 30%.

Si rileva una selettività non totale a causa della formazione concomitante di acido benzoico. La genesi di questo sottoprodotto è riconducibile a un processo competitivo di idrossicarbonilazione, innescato da tracce di umidità residua all'interno dell'autoclave. L'acqua ha agito come nucleofilo alternativo attaccando l'intermedio acil-palladio; tuttavia, l'insorgenza di questa via parassita non ha influenzato la stabilità del ciclo catalitico principale, confermando l'elevata tolleranza all'umidità dei sistemi eterogenei impiegati.

Stando ai reagenti impiegati, non era da escludere la possibilità di formazione di un diestere, il difenil benzoato (DFB), ma stando alle analisi effettuate tale prodotto non è stato ottenuto.

Con gli stessi catalizzatori eterogenei, sono state effettuate delle prove con para-amminofenolo, ma non è stato ottenuto nulla, a parte una minima percentuale di acido benzoico.

5-3) Sintesi di terftalati

5-3-1) Carbonilazione di para-diiodobenzene a dimetil tereftalato

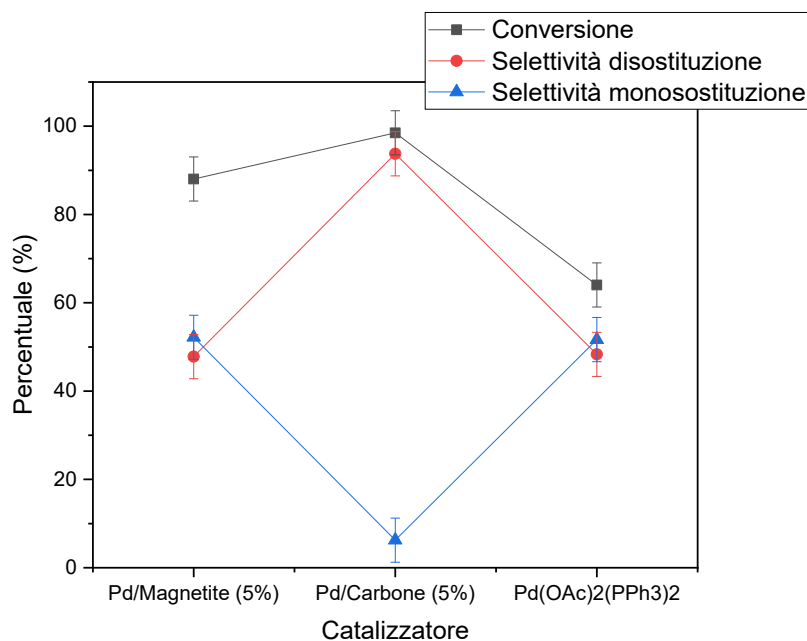
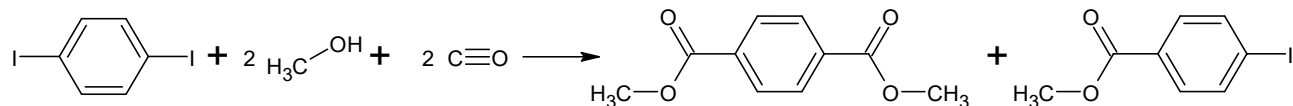


Figura 48: Confronto attività catalizzatori reazioni con metanolo

Condizioni di reazione: 4.7 mmol di p-diI-Ph in 10 mL di MeOH, in presenza di catalizzatori di Pd in rapporto p-diI-Ph/Pd pari a 500 e NEt₃ in rapporto NEt₃/p-diI-Ph pari a 2. La temperatura media è di 120 °C, la pressione di CO è di 5 atm. Tempo di reazione pari a 2 ore.

In Fig. 48 viene proposto un confronto tra le tre diverse tipologie di catalizzatori testati nelle medesime condizioni sperimentali. In termini di conversione, i risultati migliori sono stati registrati con il palladio supportato su carbone (Pd/C-5), seguito dalla controparte su magnetite (Pd/Fe₃O₄-5) e, infine, dal catalizzatore omogeneo.

Per quanto riguarda la selettività, si osserva una netta propensione del catalizzatore su carbone verso la formazione del dimetil tereftalato (doppia sostituzione), mentre gli altri due sistemi deviano verso il prodotto di mono-sostituzione. Tale comportamento evidenzia come il palladio su carbone non solo sia altamente attivo nella prima fase del processo, ma risulti anche decisamente più efficace nel promuovere il secondo step di carbonilazione sull'intermedio parzialmente funzionalizzato.

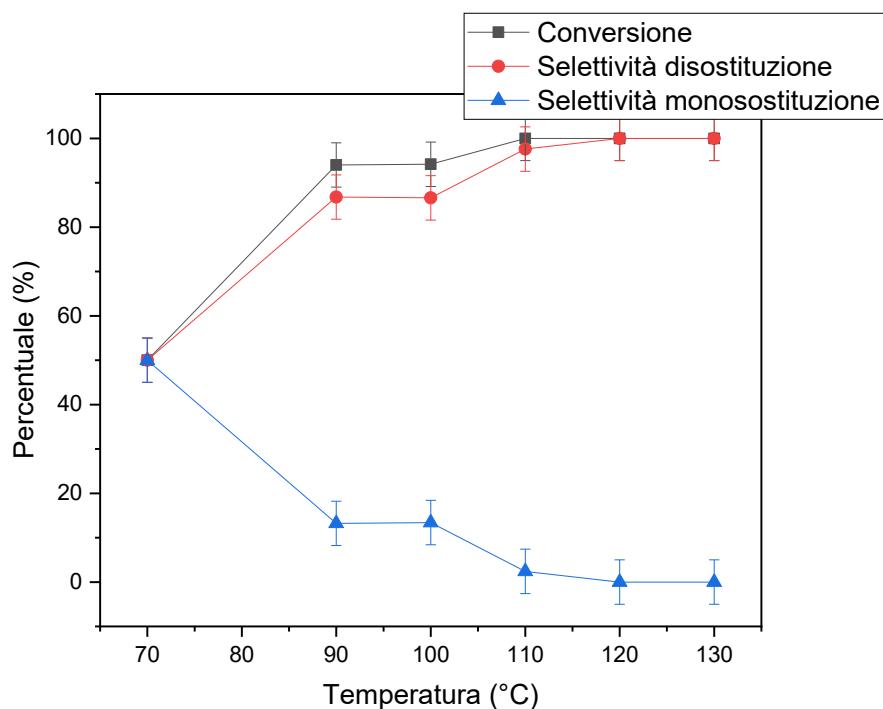


Figura 49: Variazioni di conversione e selettività al variare della temperatura

Condizioni di reazione: 4.7 mmol di p-diI-Ph in 10 mL di MeOH, in presenza di Pd/C-10 in rapporto p-diI-Ph/Pd pari a 500 e NEt_3 in rapporto NEt_3 /p-diI-Ph pari a 2. La pressione di CO è di 5.0 atm. Tempo di reazione pari a 2 ore.

In Fig. 49 vengono mostrati i risultati della reazione di sintesi del DMT compiute a temperature differenti. Si nota che, all'aumentare della temperatura, si ha un aumento generale di conversione e selettività, fino ad arrivare al 100% a 120 e 130 °C.

Sotto il profilo della selettività, l'aumento termico stabilizza l'intermedio bis-esterificato (DMT) rispetto al derivato mono-carbonilato, minimizzando l'accumulo di sottoprodotti.

Una volta effettuate le prove sulla temperatura, è stata valutata la conversione e la selettività del sistema al variare della pressione di CO.

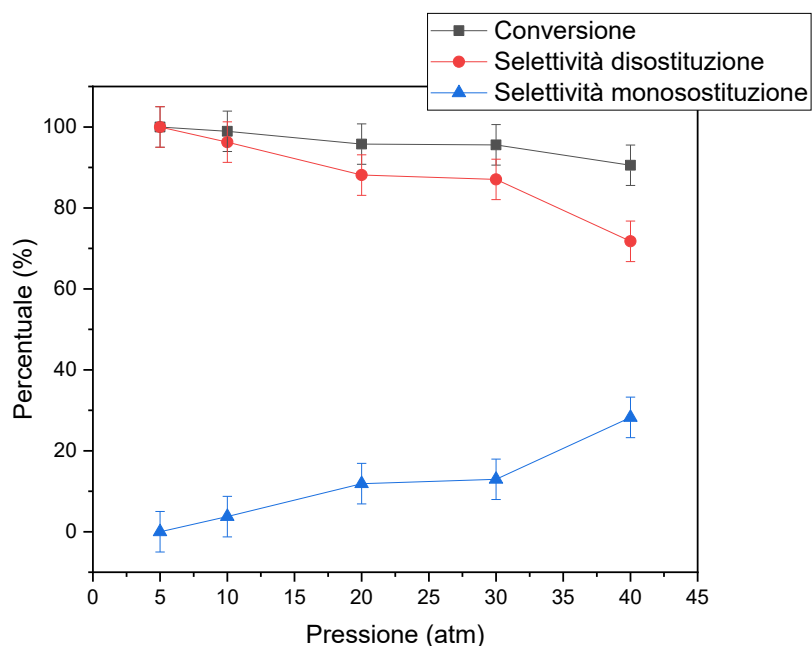


Figura 50: Variazione di conversione e selettività al variare della pressione

Condizioni di reazione: 4.7 mmol di p-diI-Ph in 10 mL di MeOH, in presenza di Pd/C-10 in rapporto p-diI-Ph/Pd pari a 500 e NEt_3 in rapporto $\text{NEt}_3/\text{p-diI-Ph}$ pari a 2. La temperatura media è di 120 °C. Tempo di reazione pari a 2 ore.

In Fig. 50 vengono mostrati i risultati della reazione di sintesi del DMT compiute a pressioni differenti. Si nota che, al diminuire della pressione, si ha un aumento generale di conversione e selettività, fino ad arrivare al 100% a $P = 5$ atm.

Le diminuzioni di prestazione registrate a pressioni superiori sono riconducibili a un fenomeno di saturazione del centro attivo del palladio da parte del monossido di carbonio. Un eccesso di pressione parziale di CO favorisce la coordinazione multipla del gas sul metallo, saturandone i siti di coordinazione stabili e inibendo reversibilmente il catalizzatore.

Per confronto abbiamo analizzato anche il comportamento, in funzione della pressione di monossido di carbonio, di un catalizzatore omogeneo solitamente utilizzato in questa reazione, di $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2]$.

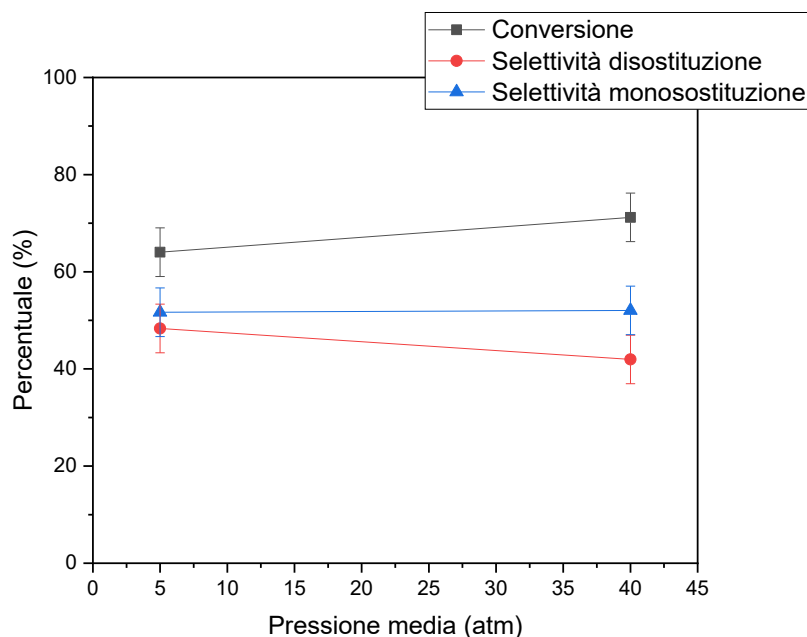


Figura 51: Variazione di conversione e selettività al variare della pressione

Condizioni di reazione: 4.7 mmol di p-diI-Ph in 10 mL di MeOH, in presenza di $[\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{PPh}_3)_2]$ in rapporto p-diI-Ph/Pd pari a 500 e NEt_3 in rapporto $\text{NEt}_3/\text{p-diI-Ph}$ pari a 2. La temperatura media è di 120 °C. Tempo di reazione pari a 2 ore.

In Fig. 51 sono riportati i risultati relativi alla reazione di alcossicarbonilazione del para-diiodobenzene a dimetil tereftalato, condotta con un catalizzatore omogeneo di palladio a due differenti pressioni di monossido di carbonio (5 atm e 40 atm). Come si può osservare, la conversione aumenta progressivamente con la pressione di CO. Tuttavia, la catalisi eterogenea porta a conversioni più elevate probabilmente a causa della possibile decomposizione parziale del catalizzatore omogeneo a queste temperature.

Per quanto riguarda la selettività, non si evidenziano variazioni rilevanti; tuttavia, a 40 atm si nota una parziale flessione a favore della mono-sostituzione.

Ottenute le condizioni di reazione che permettevano una totale conversione del substrato a dimetil tereftalato, è stato aumentato il rapporto para-diiodobenzene/palladio al fine di aumentare il TON.

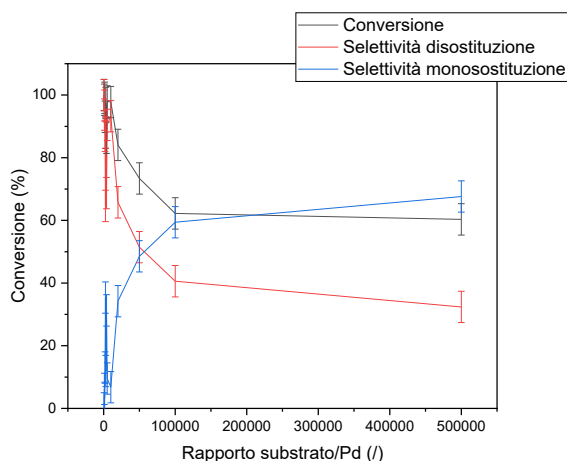


Figura 52: Variazione conversione e selettività al variare del rapporto para-diiodobenzene/palladio

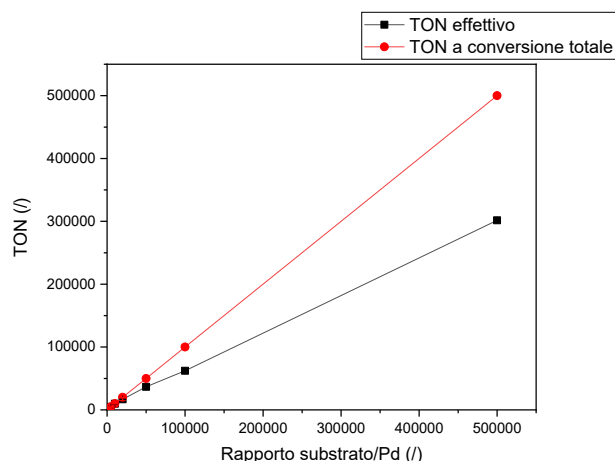


Figura 53: Variazione TON al variare del rapporto palladio/para-diiodobenzene + confronto

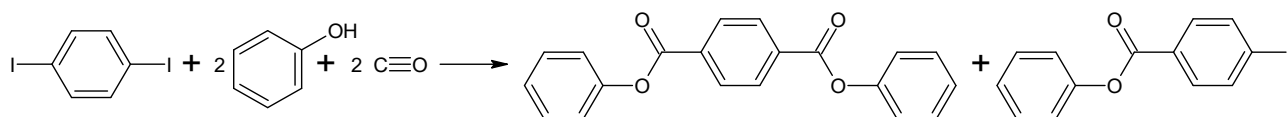
Condizioni di reazione: 4.7 mmol di p-diI-Ph in 10 mL di MeOH, in presenza di Pd/C in rapporto p-diI-Ph/Pd variabile e NEt_3 in rapporto $\text{NEt}_3/\text{p-diI-Ph}$ pari a 2. La temperatura media è di 120 °C, la pressione di CO è di 5.0 atm. Tempo di reazione pari a 2 ore.

Nelle Fig. 52 e 53 vengono mostrati i risultati della reazione di sintesi del DMT compiute variando il rapporto p-diI-Ph/Pd, in termini di conversione e selettività (Fig. 52) e in termini di TON (Fig. 53).

È di grande interesse notare come, anche a valori di TON estremamente elevati (bassi quantitativi di palladio), la conversione e la selettività siano stabilmente sopra il 50%. Questo indica che, estendendo i tempi di reazione, il sistema è in grado di convertire efficacemente il substrato pur operando in condizioni in cui il catalizzatore è presente in tracce, garantendo l'isolamento di un DMT a elevato grado di purezza.

Sono state effettuate prove di carbonilazione del para-diiodobenzene variando il nucleofilo utilizzato. Come reagenti sono stati impiegati fenolo, para-idrochinone e para-amminofenolo. Inoltre, il sistema è stato testato per la sintesi di un'amide utilizzando cicloesilammina.

5-3-2) Carbonilazione di para-diiodobenzene a difenil tereftalato



Nel caso delle reazioni con fenolo, il sistema non ha fornito i risultati attesi con nessuno dei catalizzatori eterogenei impiegati nelle reazioni precedenti, registrando una totale assenza sia del difenil tereftalato sia del 4-iodofenil benzoato (prodotto di mono-sostituzione). Questa inattività è verosimilmente riconducibile a fattori di natura elettronica e competitiva: la ridotta nucleofilia del fenolo rispetto agli alcoli alifatici, unita a una sua possibile coordinazione inibitoria sui siti attivi del palladio, ha ostacolato i passaggi chiave del ciclo catalitico, impedendo l'avanzamento della reazione.

5-3-3) Carbonilazione di para-diiodobenzene a poli(1,4-fenilen tereftalato)

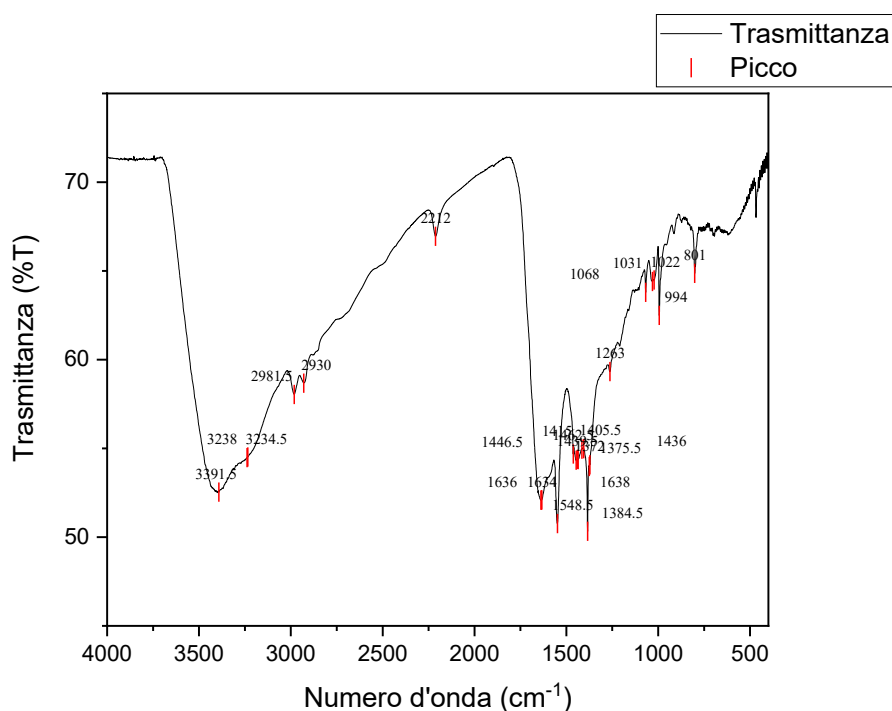
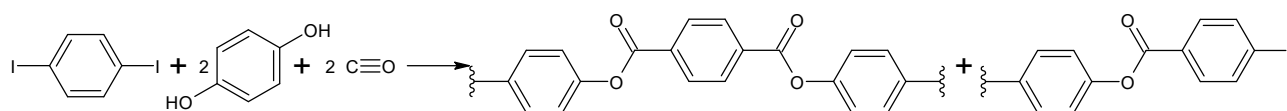


Figura 54: Spettro IR prodotti carbonilazione para-diiodobenzene + p-idrochinone

Condizioni di reazione: 4.7 mmol di p-diI-Ph + 9.4 mmol di p-idrochinone in 10 mL di nitroetano, in presenza di catalizzatori di palladio in rapporto p-diI-Ph/Pd pari a 2500 e NEt_3 in rapporto $\text{NEt}_3/\text{p-diI-Ph}$ pari a 2. La temperatura media è di 120 °C, la pressione di CO è di 5 atm. Tempo di reazione pari a 2 ore.

I tentativi di accoppiamento tra p-diI-Ph e para-idrochinone in nitroetano hanno portato alla formazione massiva di una frazione solida insolubile, rendendo impossibile la classica quantificazione via GC/GC-MS. Il solido è stato analizzato tramite spettroscopia FTIR per verificare l'effettiva reattività del sistema nei confronti del monossido di carbonio (Fig. 54).

Lo spettro mostra un assorbimento allargato tra 3750 e 3200 cm^{-1} (correlato alle funzioni ossidriliche fenoliche dell'idrochinone libero, umidità e segnali del sale di ammonio) e una banda a circa 1630 cm^{-1} . Quest'ultimo segnale, pur confermando l'avvenuta inserzione del CO all'interno della struttura, risiede a frequenze tipiche di stiramenti carbonilici di natura aldeidica o chetonica, escludendo la formazione del legame di tipo estereo atteso. Il sistema ha subito vie di reazione alternative o di riduzione parziale.

5-3-4) Carbonilazione di para-diiodobenzene a 1,4-dicicloesil tereftalamide

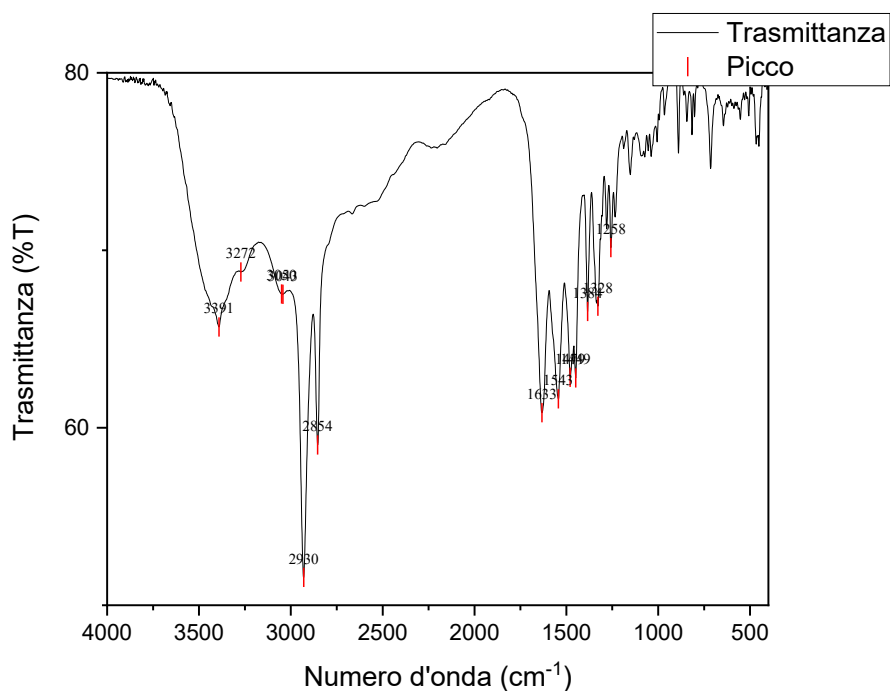
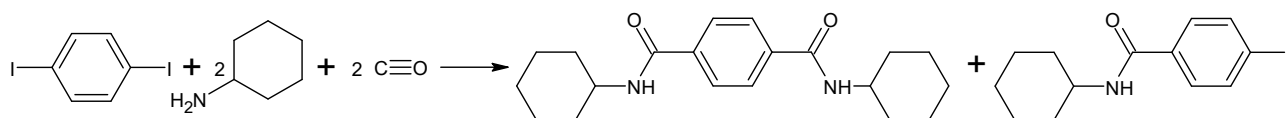


Figura 55: Spettro IR campioni carbonilazione para-diiodobenzene + cicloesilammina

Condizioni di reazione: 4.7 mmol di p-diI-Ph in 10 mL di cicloesilammina, in presenza di catalizzatori di palladio in rapporto p-diI-Ph/Pd pari a 2500 e NEt_3 in rapporto NEt_3 /p-diI-Ph pari a 2. La temperatura media è di 120 $^{\circ}\text{C}$, la pressione di CO è di 5 atm. Tempo di reazione pari a 2 ore.

Per i motivi citati in precedenza, non è stato possibile ottenere l'analisi tramite GC/GC-MS, per cui si è fatto uso dell'IR per verificare l'immissione di CO nel substrato (Fig. 55).

Si osservano una banda a 3991 cm^{-1} , caratteristica dello stretching del legame N-H di un'amide secondaria. La forma e la posizione indicano che i gruppi ammidici sono coinvolti in legami a idrogeno intermolecolari, mentre il picco a 1633 cm^{-1} indica lo stretching del doppio legame C=O coniugato con l'anello aromatico centrale. La coniugazione con l'anello benzenico sposta questa frequenza leggermente più in basso rispetto a un'amide alifatica standard. Successivamente, si osserva un secondo picco a 1543 cm^{-1} che deriva dalla combinazione del bending nel piano del legame N-H e dello stretching del legame C-N. Questo picco è diagnostico per le amidi secondarie.

In conclusione, lo spettro mostra in modo chiaro la scomparsa delle bande tipiche dell'ammina primaria libera e la comparsa delle bande pulite e intense del sistema ammidico coniugato (C=O e N-H singolo), a dimostrazione che la reazione di inserzione di monossido di carbonio (carbonilazione) assistita dal palladio è avvenuta con successo.

La reazione di carbonilazione con para-amminofenolo avrebbe dovuto portare alla formazione di un poli-ammido-estere, ma dall'analisi dello spettro IR del composto ottenuto, non risulta sia avvenuta la conversione.

5-4) Analisi ICP

Numero Campione	Catalizzatore impiegato + massa (mg)	Rapporto palladio/reagente	Condizioni di reazione	Percentuale leaching (%)
22	Pd/Carbone (5%) – 10.1	1/500	T = $130\text{ }^{\circ}\text{C}$; t = 2h; $P_{\text{media}} = 7.3\text{ atm}$	Pd 636 = / Pd 340 = /
31	Pd/Carbone (1%) – 10.0	1/5000	T = $120\text{ }^{\circ}\text{C}$; t = 2h; $P_{\text{media}} = 7.7\text{ atm}$	Pd 636 = / Pd 340 = /
34	Pd/Carbone (1%) – 1.0	1/50000	T = $120\text{ }^{\circ}\text{C}$; t = 2h; $P_{\text{media}} = 7.4\text{ atm}$	Pd 636 = / Pd 340 = /
36	Pd/Carbone (1%) – 0.1	1/500000	T = $120\text{ }^{\circ}\text{C}$; t = 2h; $P_{\text{media}} = 8.4\text{ atm}$	Pd 636 = / Pd 340 = /
40	Pd/Carbone (5%) – 25.0	1/100	T = $120\text{ }^{\circ}\text{C}$; t = 2h; $P_{\text{media}} = 7.7\text{ atm}$	Pd 636 = 12.78 Pd 340 = 12.13

Tab. 4 – Tabella risultati verifica di leaching

Dall'analisi della Tabella 4 emerge che per tutti i campioni a basso contenuto di metallo (dal 22 al 36) il rilascio di palladio in soluzione si colloca al di sotto del limite di rilevabilità strumentale, indicando un solido ancoraggio della fase attiva sul supporto carbonioso. Di contro, nel campione 40 (caratterizzato da un rapporto substrato/palladio pari a 1:100), si assiste a un leaching significativo superiore al 12%. Questo andamento suggerisce che il contenimento del quantitativo di palladio non solo riduca i costi di processo, ma prevenga i fenomeni di solubilizzazione e disattivazione del catalizzatore, limitando la contaminazione metallica dei prodotti (requisito fondamentale per la sintesi di monomeri destinati al PET).

6) STUDI FUTURI

Le evidenze sperimentali e analitiche raccolte in questo lavoro di tesi pongono le basi per ulteriori approfondimenti scientifici, focalizzati principalmente sull'ottimizzazione dei sistemi catalitici eterogenei e sull'estensione dello screening macromolecolare. Vengono di seguito delineati i principali filoni di ricerca per i futuri sviluppi del progetto:

1) Risoluzione della reattività con nucleofili bifunzionali

Poiché l'impiego di nitroetano e DMF ha condotto alla precipitazione di solidi complessi a nucleo carbonilico non estereo (banda FTIR a 1640 cm^{-1}), studi futuri dovranno prevedere lo screening di solventi che possano solubilizzare il prodotto e permettere di ottenere l'estere desiderato anziché il composto carbonilico ottenuto. Una possibile soluzione è quella di usare solventi a elevata costante dielettrica e coordinabilità (es. Liquidi ionici o miscele di solventi polari aprotici). Si può anche fare un confronto tra i catalizzatori di palladio omogenei ed eterogenei, e verificare se variando il centro metallico si potranno ottenere risultati migliori. Un'altra idea sarebbe verificare se un cambio di base possa influenzare in maniera positiva la reazione, consentendo anche una rimozione più semplice del sottoprodotto.

2) Ingegnerizzazione e riciclabilità del catalizzatore eterogeneo

Sfruttando il dato d'eccellenza ottenuto via MP-AES (che ha mostrato un leaching inferiore al limite di rilevabilità per le basse percentuali di palladio) e i risultati ottenuti in termini di TON, il catalizzatore Pd/C dovrà essere sottoposto a cicli ripetuti di reazione (almeno 5-10 cicli consecutivi). Questo permetterà di quantificare la perdita di attività catalitica nel tempo e valutare la stabilità del legame metallo-supperto.

Inoltre, approfondire l'utilizzo del sistema Pd/Fe₃O₄ per renderlo più attivo o invertire la sua ossidazione a maghemite potrebbe coniugare l'alta efficienza catalitica del palladio con la facilità di separazione magnetica su scala industriale.

3) Miglioramento del processo e polimerizzazione One-Pot

Valutare il trasferimento del processo da un reattore di tipo batch a un sistema in flusso continuo. L'obiettivo a lungo termine è l'integrazione in un unico impianto della fase di alcossicarbonilazione per la produzione del monomero e della successiva fase di poliaddizione/policondensazione termica per l'ottenimento diretto delle macromolecole PET e PBT a elevato peso molecolare, includendo un sistema che consenta di rimuovere il sale che si viene a formare senza intaccare i prodotti.

7) CONCLUSIONI

Il presente lavoro di tesi si è focalizzato sullo studio e sullo sviluppo di processi sostenibili di alcossicarbonilazione bidirezionale e monofunzionale per la sintesi di esteri e ammidi aromatiche di alto interesse industriale, con particolare attenzione alla produzione di monomeri destinati alla filiera dei poliesteri termoplastici (PET e PBT). L'approccio combinato tra l'ottimizzazione dei parametri di reazione e l'ingegnerizzazione di sistemi catalitici eterogenei ha permesso di trarre importanti conclusioni:

1) La reazione di dicarbonilazione del para-diiodobenzene con metanolo per l'ottenimento del dimetil tereftalato è stata validata con successo come modello di screening. Lo studio parametrico ha dimostrato che il sistema risente fortemente delle condizioni termiche e pressorie:

- La temperatura ottimale di 120 °C garantisce il superamento delle barriere cinetiche, portando a conversioni e selettività quantitative verso il prodotto bis-esterificato.
- L'indagine sulla pressione di CO ha svelato un limite critico a 5 atm, oltre il quale si innescano fenomeni di disattivazione reversibile del catalizzatore per saturazione dei siti attivi delineando un parametro operativo fondamentale per l'efficienza energetica del processo.

2) Le analisi spettroscopiche MP-AES condotte sui fluidi di processo hanno dimostrato che lavorando a valori elevati di TON, il fenomeno del leaching del palladio in soluzione si attesta al di sotto del limite di rilevabilità strumentale. Questo traguardo non solo riduce drasticamente l'impatto economico legato alla perdita di metallo prezioso, ma previene la contaminazione metallica dei prodotti intermedi, soddisfacendo i severi requisiti di purezza richiesti per le successive fasi di polimerizzazione industriale.

3) L'estensione dello screening a nucleofili aromatici e bifunzionali (fenolo, para-idrochinone, para-amminofenolo) ha tracciato i confini di reattività del sistema. In alcuni casi i prodotti attesi non sono stati ottenuti, portando a conversioni nulle o alla formazione di ridotte quantità di acido benzoico. Si rende quindi necessario indagare sui motivi di questo e investigare sulle condizioni e sui catalizzatori più adatti a tali trasformazioni. Nei campioni sottoposti alle indagini spettroscopiche FTIR/ATR-FTIR è stata confermata l'avvenuta inserzione del monossido di carbonio nella matrice solida (evidenziata dalla banda a 1640 cm^{-1}), ma è stata contestualmente rivelata la formazione di specie carboniliche al posto degli attesi esteri e la precipitazione di oligomeri insolubili. Tale comportamento evidenzia la necessità di calibrare la polarità del solvente e la densità elettronica dei nucleofili per governare la chemioselettività del ciclo catalitico.

4) Il confronto tra i diversi supporti eterogenei ha confermato la superiorità del carbone attivo rispetto alla magnetite. L'inerzia della magnetite ha confermato il ruolo insostituibile dei centri coordinativi di palladio pur indicando, per il futuro, la necessità di modificare la morfologia dei supporti magnetici per coniugare l'attività superficiale con la facilità di separazione fisica.

In sintesi, i risultati ottenuti dimostrano la fattibilità di una transizione verso vie sintetiche più pulite ed economiche per la produzione di intermedi polimerici, offrendo una metodologia solida per lo sviluppo di processi industriali guidati da criteri di efficienza, riduzione dei cascami chimici e stabilità catalitica.

8) BIBLIOGRAFIA

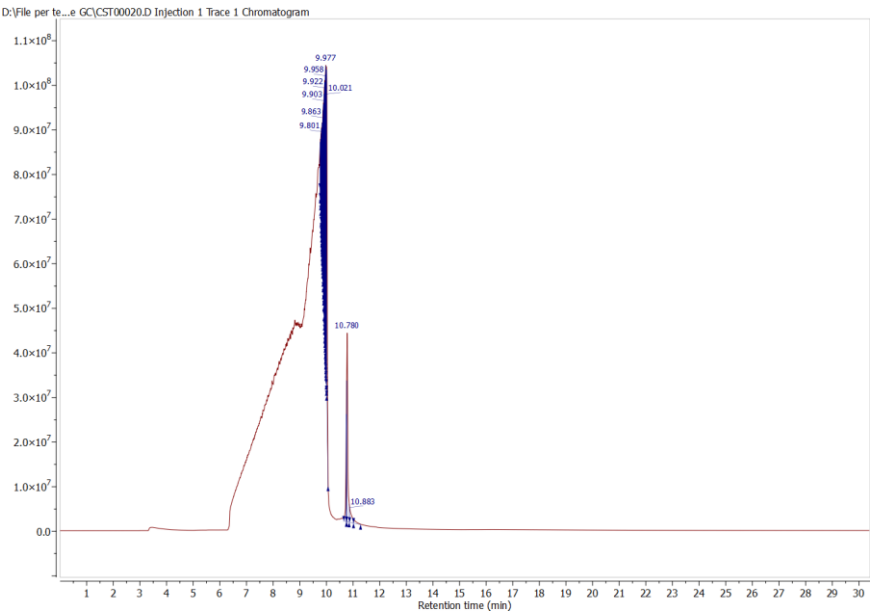
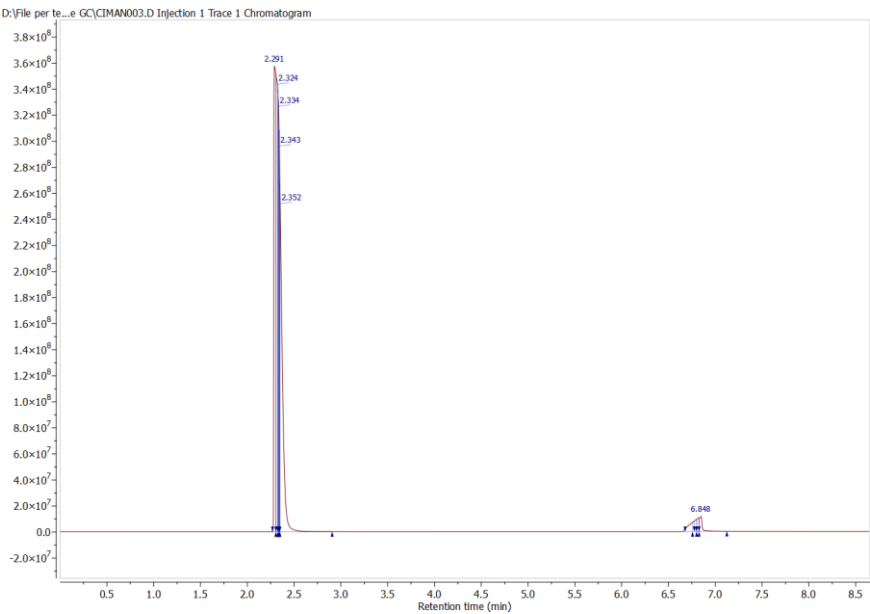
- [1] Z. Liu, Z. Deng, S. Davis, P. Ciais, *Nat Rev Earth Environ* 4 (2023) 205–206.
- [2] P.M. Forster, C.J. Smith, T. Walsh, W.F. Lamb, R. Lamboll, M. Hauser, A. Ribes, D. Rosen, N. Gillett, M.D. Palmer, J. Rogelj, K. von Schuckmann, S.I. Seneviratne, B. Trewin, X. Zhang, M. Allen, R. Andrew, A. Birt, A. Borger, T. Boyer, J.A. Broersma, L. Cheng, F. Dentener, P. Friedlingstein, J.M. Gutiérrez, J. Gütschow, B. Hall, M. Ishii, S. Jenkins, X. Lan, J.-Y. Lee, C. Morice, C. Kadow, J. Kennedy, R. Killick, J.C. Minx, V. Naik, G.P. Peters, A. Pirani, J. Pongratz, C.-F. Schleussner, S. Szopa, P. Thorne, R. Rohde, M. Rojas Corradi, D. Schumacher, R. Vose, K. Zickfeld, V. Masson-Delmotte, P. Zhai, *Earth System Science Data* 15 (2023) 2295–2327.
- [3] W.R. Stahel, *The Circular Economy: A User's Guide*, Routledge, 2019.
- [4] S.D. Karlen, V.I. Timokhin, C. Sener, J.K. Mobley, T. Runge, J. Ralph, *ChemSusChem* 17 (2024) e202400234.
- [5] F. Medici, G. Tosato, in: *Trattato Italiano Di Medicina d'ambiente. Secondo Volume.*, Società Editrice Universo, 2023, pp. 103–110.
- [6] J.N. Armor, *Catalysis Today* 163 (2011) 3–9.
- [7] E. Roduner, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 8226–8239.
- [8] D. Herschlag, *Bioorganic Chemistry* 16 (1988) 62–96.
- [9] J. Zhang, B. Tian, L. Wang, M. Xing, J. Lei, *Photocatalysis: Fundamentals, Materials and Applications*, Springer Singapore, Singapore, 2018.
- [10] B. Reuben, H. Wittcoff, *Journal of Chemical Education* 65 (1988) 605–7.
- [11] M. Economidou, N. Mistry, K.M.P. Wheelhouse, D.M. Lindsay, *Org. Process Res. Dev.* 27 (2023) 1585–1615.
- [12] M. Pagliaro, V. Pandarus, R. Ciriminna, F. Béland, P. Demma Carà, *ChemCatChem* 4 (2012) 432–445.
- [13] M. Králik, P. Koóš, M. Markovič, P. Lopatka, *Molecules* 30 (2025) 3279.
- [14] W. Li, J. Yan, W. Xu, L.Y. Zhang, *RSC Adv.* 13 (2023) 28964–28974.
- [15] A.M. Abu-Dief, S.M. Abdel-Fatah, *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences* 7 (2018) 55–67.
- [16] J. Govan, Y.K. Gun'ko, *Nanomaterials* 4 (2014) 222–241.
- [17] F. Faez Sead, V. Jain, A. Kumar, R.M. M, M. Kundlas, S. Gupta, M. Kumari, M. Kazemi, R. Javahershenas, *RSC Advances* 15 (2025) 3928–3953.
- [18] J. Dadashi, M. Khaleghian, B. Mirtamizdoust, Y. Hanifehpour, S.W. Joo, *Crystals* 12 (2022) 862.

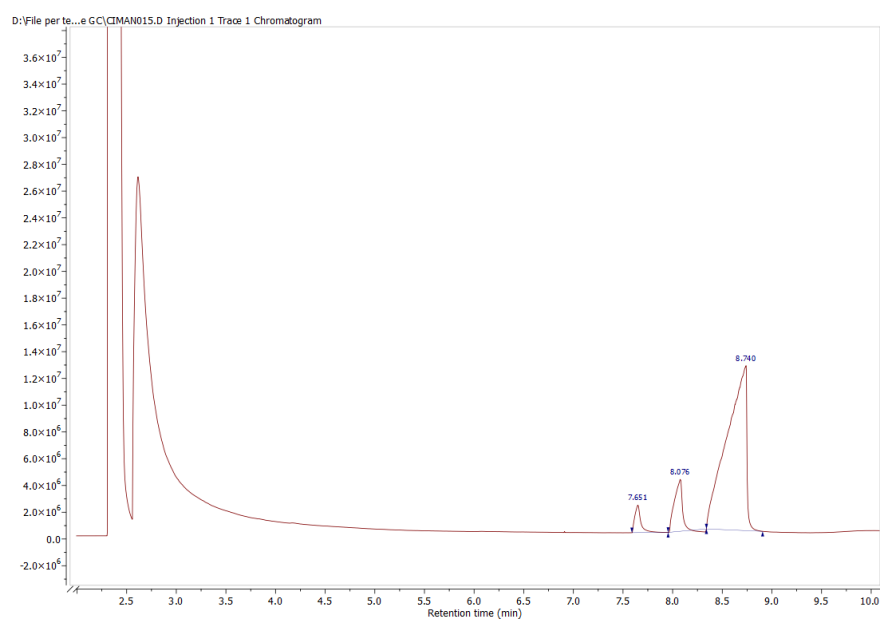
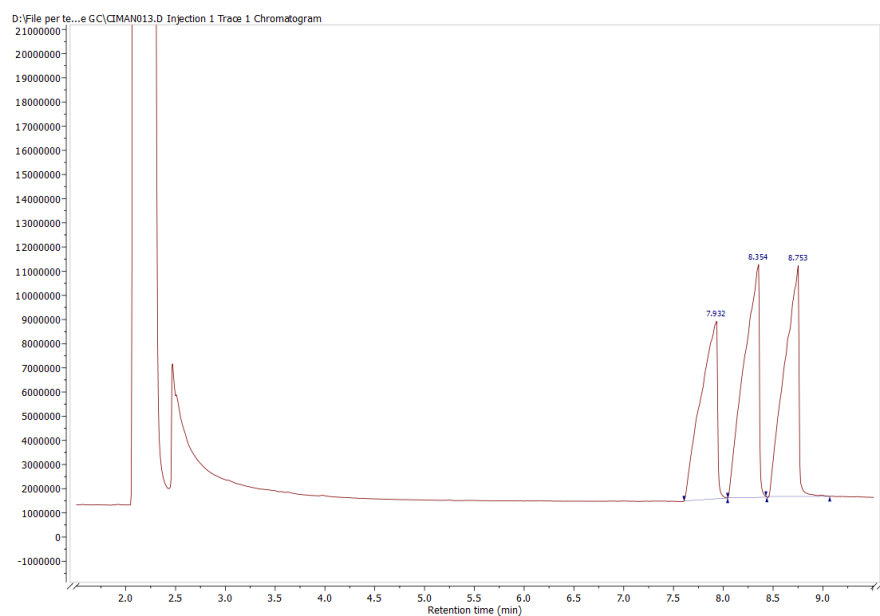
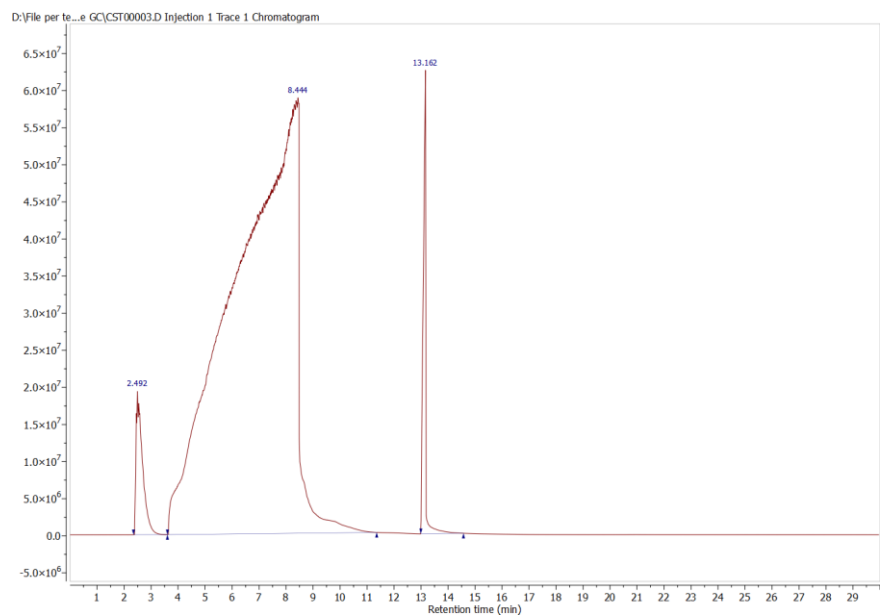
- [19] S. Sheikh, M.A. Nasser, A. Allahresani, R.S. Varma, *Sci Rep* 12 (2022) 17986.
- [20] Y. Riadi, M. M. Kadhim, S. Jawad Shoja, M. Hussein Ali, Y. Fakri Mustafa, A. Sajjadi, *Synthetic Communications* 52 (2022) 875–887.
- [21] M. Ma, P. Hou, P. Zhang, J. Cao, H. Liu, H. Yue, G. Tian, S. Feng, *Applied Catalysis A: General* 602 (2020) 117709.
- [22] R. Hudson, Y. Feng, R.S. Varma, A. Moores, *Green Chem.* 16 (2014) 4493–4505.
- [23] J.M.D. Coey, F. Mazaleyrat, *History of Magnetism*, Elsevier, 2023.
- [24] N. Dudchenko, S. Pawar, I. Perelshtein, D. Fixler, *Materials* 15 (2022) 2601.
- [25] P.A. Rojas, F. Barra, A. Deditius, M. Reich, A. Simon, M. Roberts, M. Rojo, *Ore Geology Reviews* 93 (2018) 413–435.
- [26] M. Winklhofer, *Physik in unserer Zeit* 35 (2004) 120–127.
- [27] V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara, J.-M. Basset, *Chem. Rev.* 111 (2011) 3036–3075.
- [28] O. Oehlsen, S.I. Cervantes-Ramírez, P. Cervantes-Avilés, I.A. Medina-Velo, *ACS Omega* 7 (2022) 3134–3150.
- [29] H. Al-Madhagi, V. Yazbik, W. Abdelwahed, L. Alchab, *BioNanoSci.* 13 (2023) 853–859.
- [30] M. Liu, Y. Ye, J. Ye, T. Gao, D. Wang, G. Chen, Z. Song, *Magnetochemistry* 9 (2023) 110.
- [31] V.C. Dos Santos-Durndell, T. Machado Peruzzolo, G.M. Ucoski, L.P. Ramos, S. Nakagaki, *Biofuel Research Journal* 5 (2018) 806–812.
- [32] S.J. Randles, in: *Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants*, CRC Press, 2005.
- [33] P. Woliński, E. Dresler, R. Jasiński, *Materials* 18 (2025) 5312.
- [34] F.H. Westheimer, *Science* 235 (1987) 1173–1178.
- [35] P.D. Boyer, *Annu. Rev. Biochem.* 66 (1997) 717–749.
- [36] N. Marsh, A. Marsh, *Clinical and Experimental Pharmacology and Physiology* 27 (2000) 313–319.
- [37] C.A.M. Bondi, J.L. Marks, L.B. Wroblewski, H.S. Raatikainen, S.R. Lenox, K.E. Gebhardt, *Environ Health Insights* 9 (2015) EHI.S31765.
- [38] C. Romero-Guido, I. Belo, T.M.N. Ta, L. Cao-Hoang, M. Alchihab, N. Gomes, P. Thonart, J.A. Teixeira, J. Destain, Y. Waché, *Appl Microbiol Biotechnol* 89 (2011) 535–547.
- [39] B. Babayan, T. Yesayan, M. Melkumyan, G. Mikaelyan, S. Bagdasaryan, S. Elbakyan, A. Avanesyan, A. Yesayan, G. Sevoyan, *Functional Food Science - Online* ISSN: 2767-3146 5 (2025) 621–632.

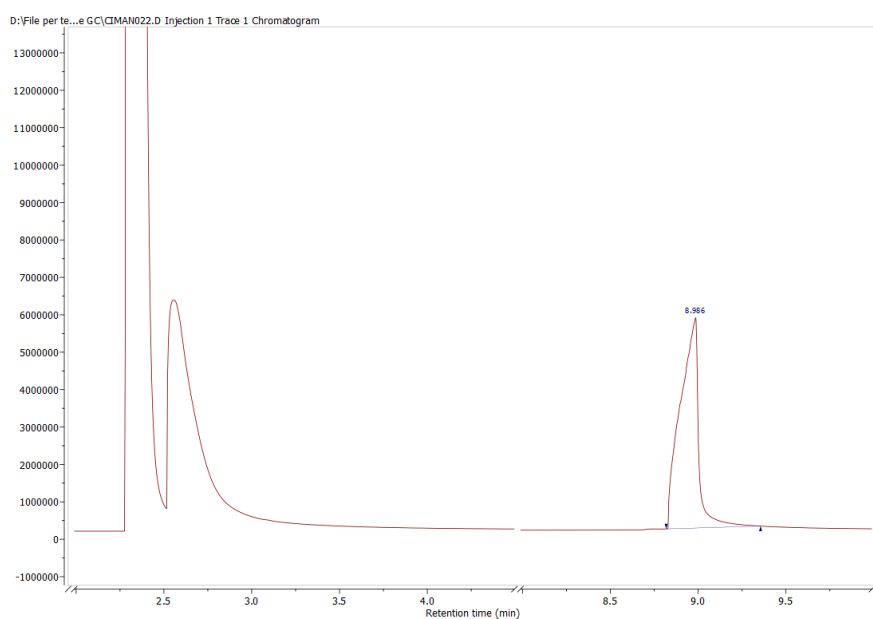
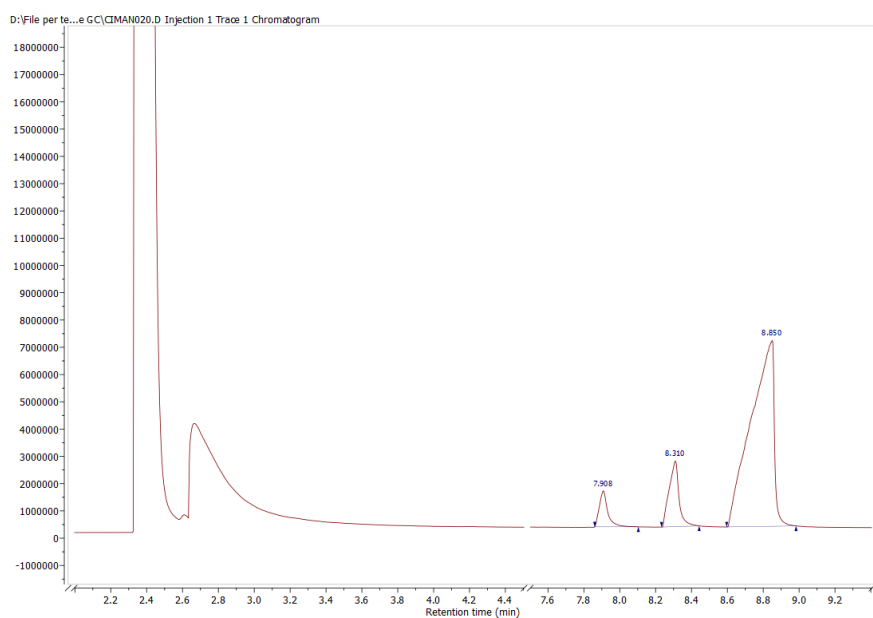
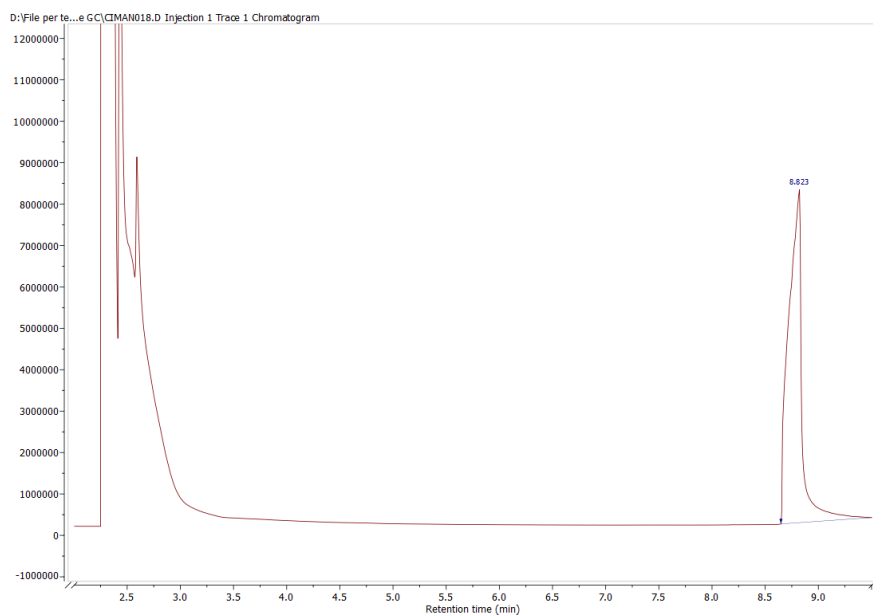
- [40] Z. Su, X. Liu, J. Xing, Y. Jiao, Z. Zhu, J. Qi, Y. Wang, *Journal of Molecular Liquids* 379 (2023) 121699.
- [41] F. Oppong, Y. Liu, X. Li, C. Xu, Y. Li, *Fuel* 375 (2024) 132600.
- [42] In: *Applied Plastics Engineering Handbook*, William Andrew Publishing, 2024, pp. 595–618.
- [43] N. Azmi, S.M. Radzi, M.M. Rehan, N.A.M. Amin, *Malaysian Journal of Science Health & Technology* 8 (2022) 38–45.
- [44] J. Ruan, S. Liao, J. Tang, L. Fang, *AAPS PharmSciTech* 25 (2023) 1.
- [45] I.R. Antipas, *Advanced Engineering Research (Rostov-on-Don)* 23 (2023) 387–397.
- [46] J.A.I. Olmsted, *J. Chem. Educ.* 75 (1998) 1261.
- [47] C.P. Hopper, P.N. Zambrana, U. Goebel, J. Wollborn, *Nitric Oxide* 111–112 (2021) 45–63.
- [48] J.-B. Peng, H.-Q. Geng, X.-F. Wu, *Chem* 5 (2019) 526–552.
- [49] P. Tundo, M. Selva, *Acc. Chem. Res.* 35 (2002) 706–716.
- [50] B.T. Sargent, E.J. Alexanian, *Angew Chem Int Ed* 58 (2019) 9533–9536.
- [51] M.P. Egorov, V.Ya. Lee, I.V. Alabugin, *Chemistry* 7 (2025) 109.
- [52] N. Jia, H. Han, T. Yang, M. Zhang, Z. Liu, *Inorganics* 13 (2025) 184.
- [53] P.H. Spitz, in: P.H. Spitz (Ed.), *Primed for Success: The Story of Scientific Design Company: How Chemical Engineers Created the Petrochemical Industry*, Springer International Publishing, Cham, 2019, pp. 95–107.
- [54] S.A. Vyavahare, B.M. Kharat, A.P. More, *Vietnam Journal of Chemistry* 62 (2024) 579–589.
- [55] L. Wang, C. Hu, X. Yang, Y. Fu, Z. Du, *European Journal of Organic Chemistry* 27 (2024) e202400032.

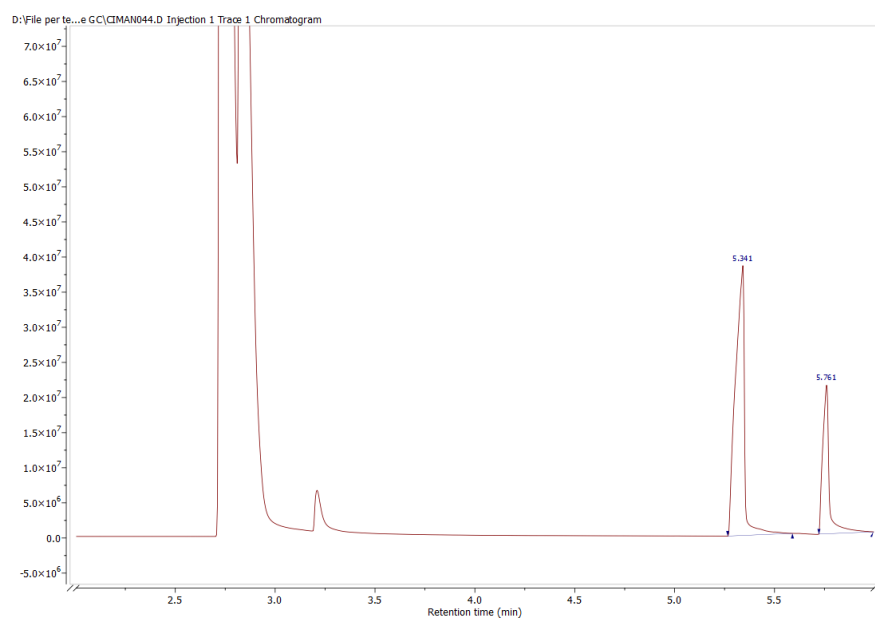
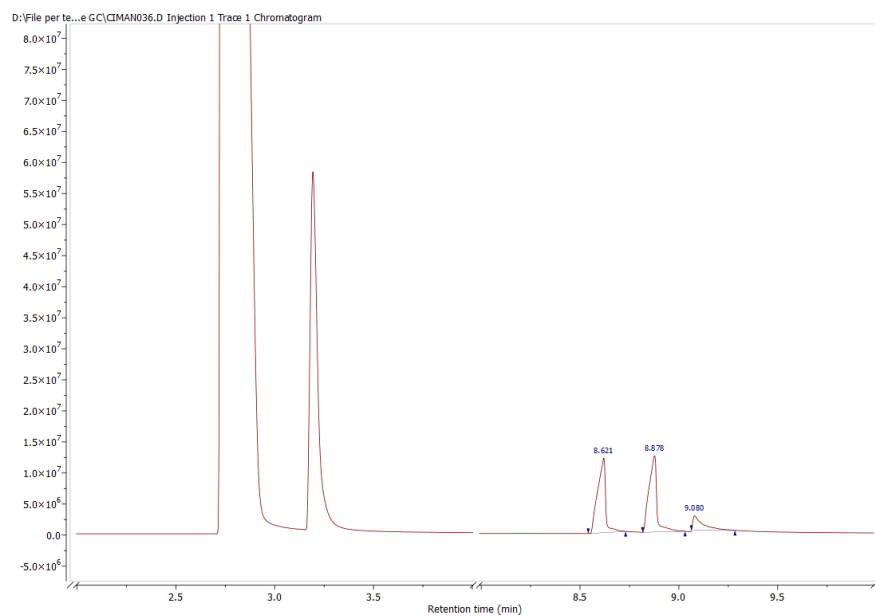
9) ALLEGATI

9-1) Cromatografia GC





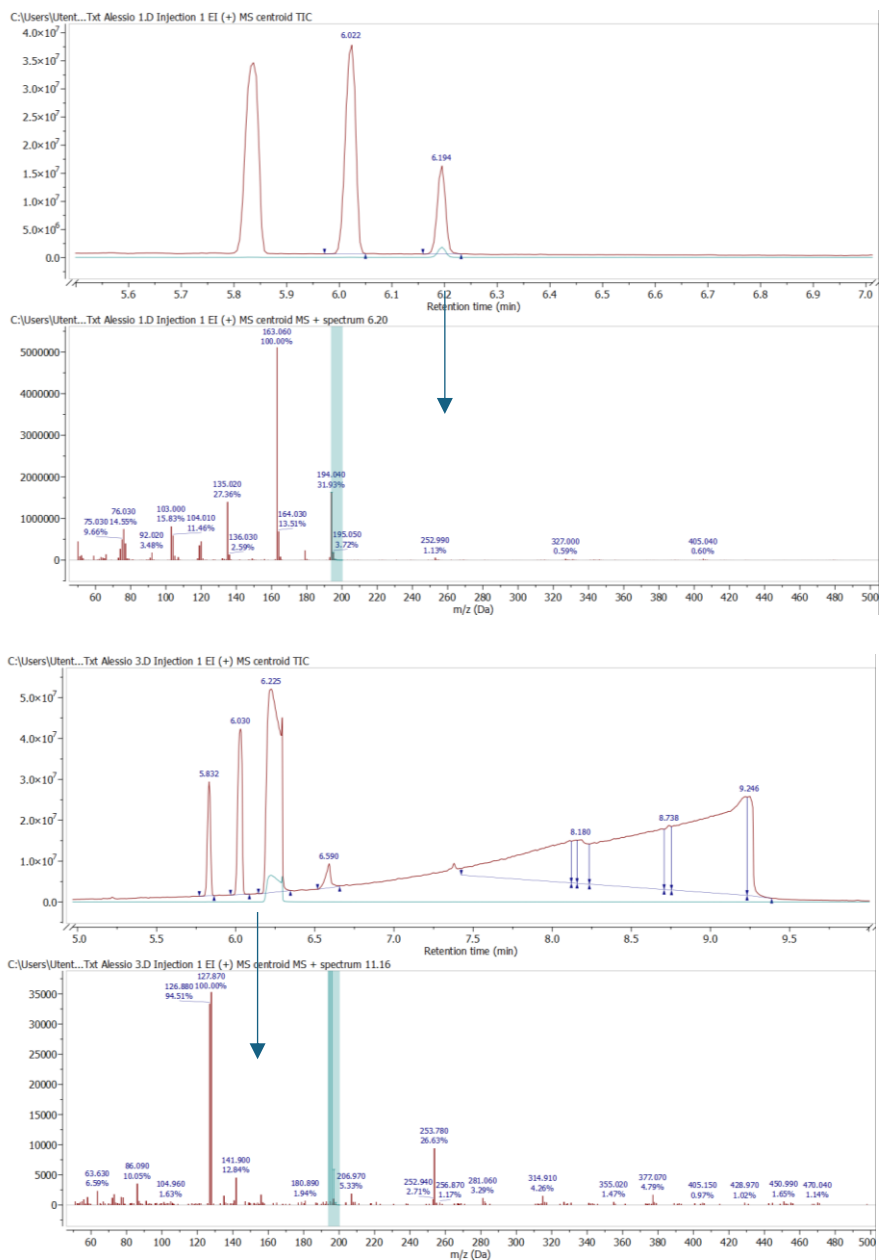


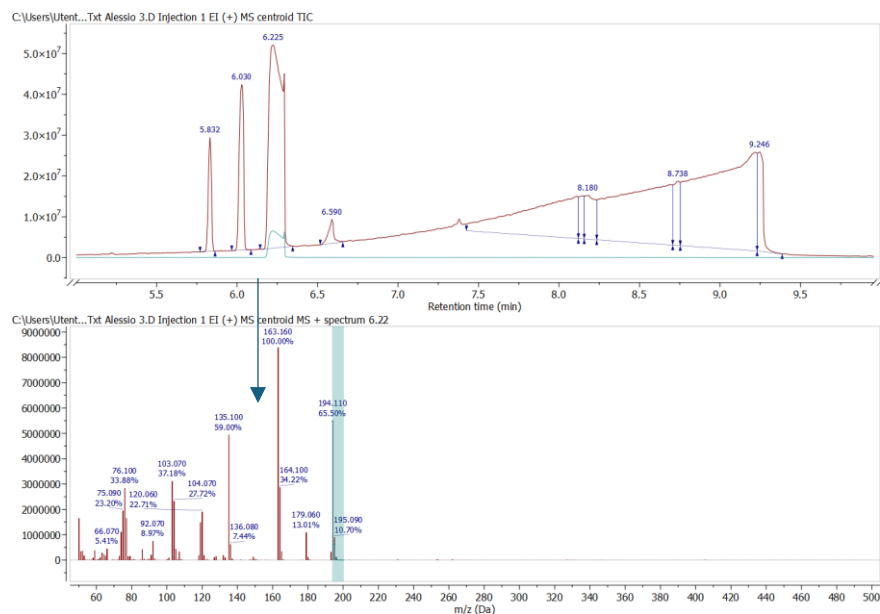


9-2) Cromatografia GC-MS

9-2-1) Spettro GC-MS Campione 1 – para-diiodobenzene + metanolo

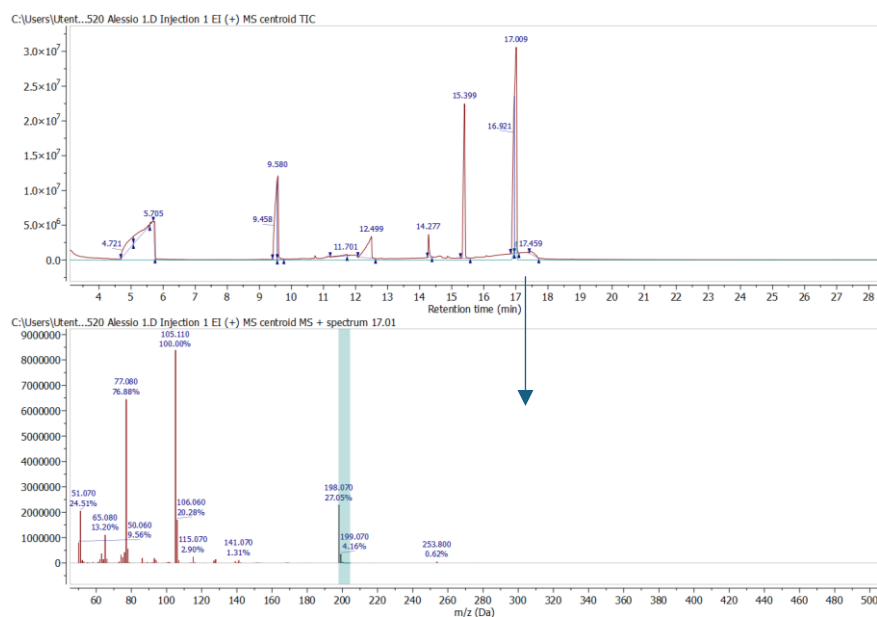
Condizioni di reazione: 0.2 mmol di p-diI-Ph in 10 mL di MeOH, in presenza di Pd/Fe₃O₄-1 in rapporto p-diI-Ph/Pd pari a 500 e NEt₃ in rapporto NEt₃/p-diI-Ph pari a 2. La pressione di CO è di 40.0 atm. Temperatura di 120 °C. Tempo di reazione pari a 2 ore.





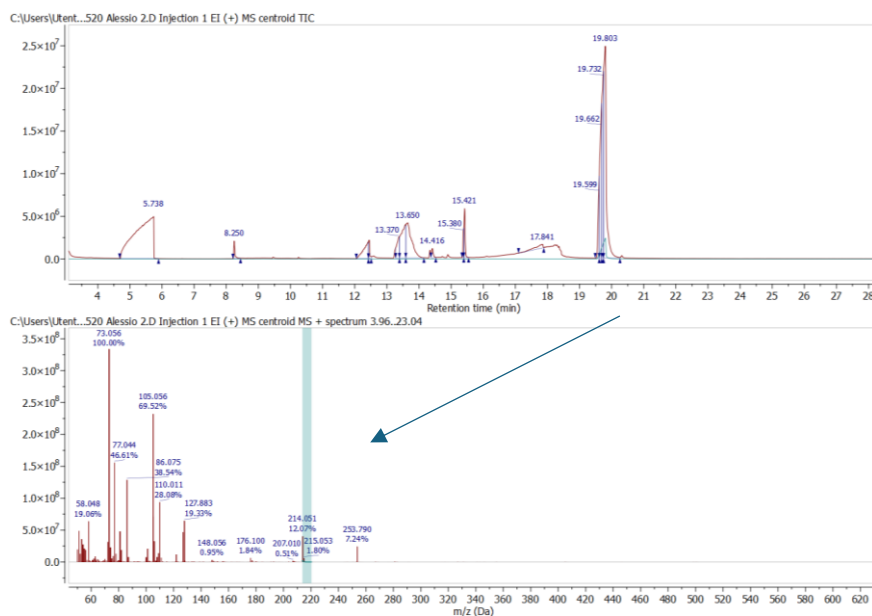
9-2-4) Spettro GC-MS Campione 49 – iodobenzene + fenolo

Condizioni di reazione: 2.6 mmol di p-diI-Ph + 3.9 mmol di fenolo in 10 mL di DMF, in presenza di Pd/C-1 in rapporto p-diI-Ph/Pd pari a 500 e NEt_3 in rapporto NEt_3 /p-diI-Ph pari a 2. La pressione di CO è di 5.0 atm. Temperatura di 120 °C. Tempo di reazione pari a 2 ore.



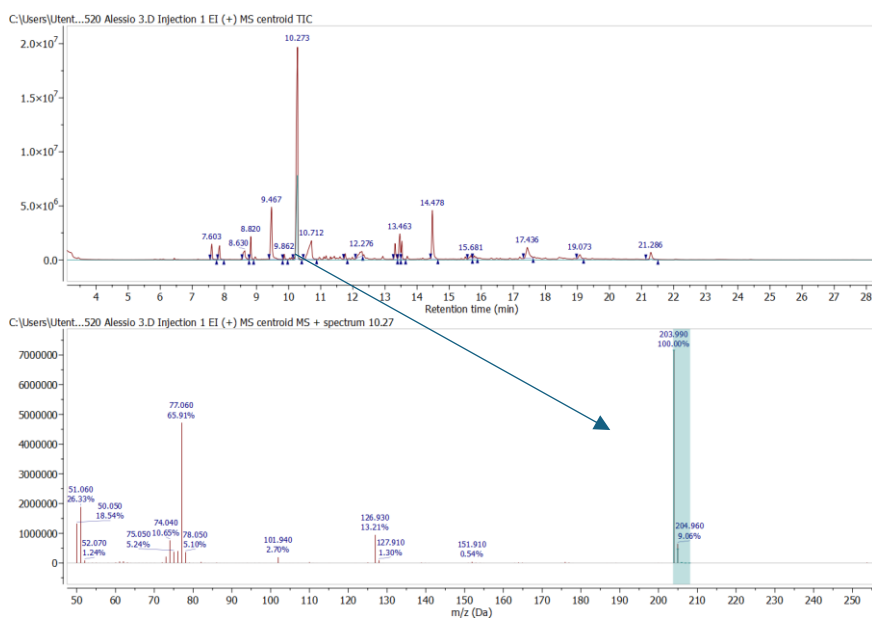
9-2-5) Spettro GC-MS Campione 52 – iodobenzene + p-idrochinone

Condizioni di reazione: 2.6 mmol di p-diI-Ph + 3.9 mmol di p-idrochinone in 10 mL di DMF, in presenza di Pd/C-1 in rapporto p-diI-Ph/Pd pari a 500 e NEt_3 in rapporto $\text{NEt}_3/\text{p-diI-Ph}$ pari a 2. La pressione di CO è di 5.0 atm. Temperatura di 120 °C. Tempo di reazione pari a 2 ore.



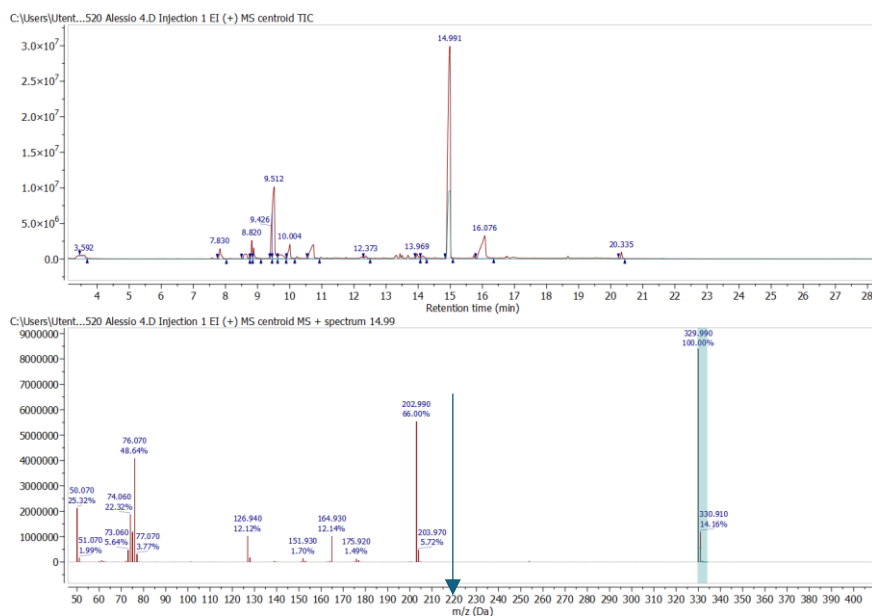
9-2-6) Spettro GC-MS Campione 56 – iodobenzene + para-amminofenolo

Condizioni di reazione: 2.6 mmol di p-diI-Ph + 3.9 mmol di para-amminofenolo in 10 mL di nitroetano + 10 mL di diclorometano, in presenza di Pd/C-1 in rapporto p-diI-Ph/Pd pari a 500 e NEt_3 in rapporto $\text{NEt}_3/\text{p-diI-Ph}$ pari a 2. La pressione di CO è di 5.0 atm. Temperatura di 120 °C. Tempo di reazione pari a 2 ore.



9-2-7) Spettro GC-MS Campione 59 – para-diiodobenzene + fenolo

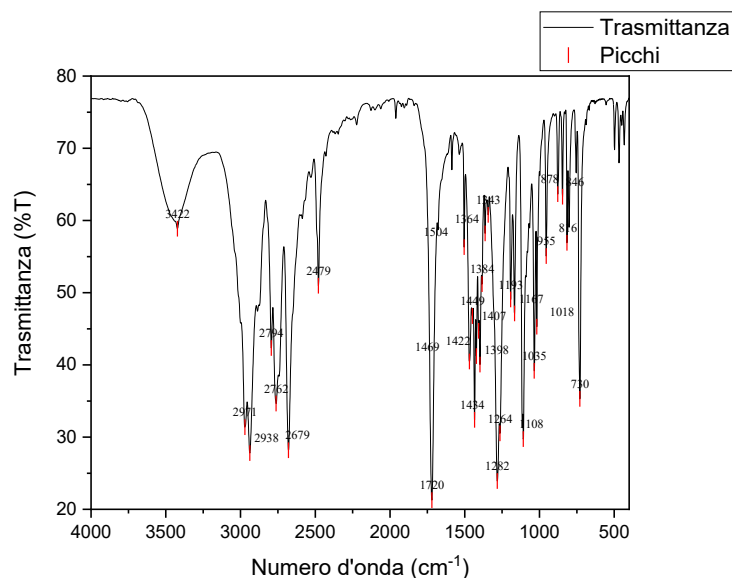
Condizioni di reazione: 4.7 mmol di p-diI-Ph + 9.4 mmol di fenolo in 10 mL di nitroetano + 10 mL di diclorometano, in presenza di Pd/C-1 in rapporto p-diI-Ph/Pd pari a 2500 e NEt₃ in rapporto NEt₃/p-diI-Ph pari a 2. La pressione di CO è di 5.0 atm. Temperatura di 120 °C. Tempo di reazione pari a 2 ore.



9-3) Spettrografia ATR e IR

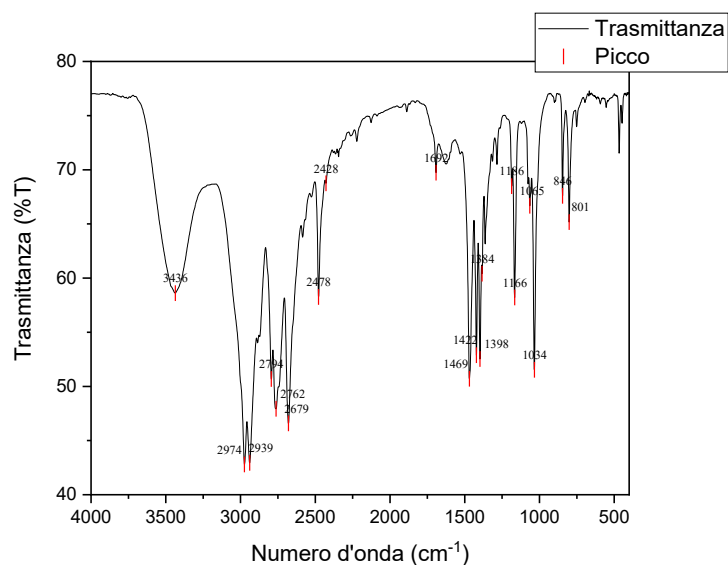
9-3-1) Spettro IR Campione 31 – para-diiodobenzene + metanolo

Condizioni di reazione: 4.7 mmol di p-diI-Ph in 10 mL di MeOH, in presenza di Pd/C-1 in rapporto p-diI-Ph/Pd pari a 5000 e NEt_3 in rapporto NEt_3 /p-diI-Ph pari a 2. La pressione di CO è di 5.0 atm. Temperatura di 120 °C. Tempo di reazione pari a 2 ore.



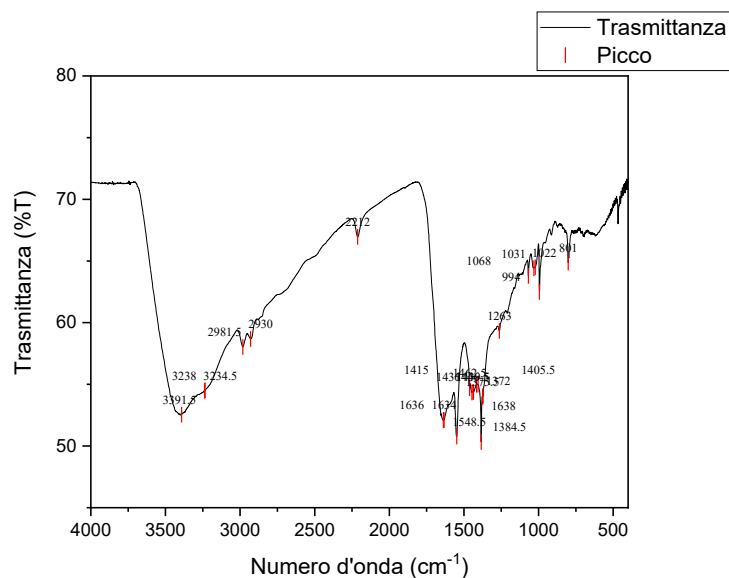
9-3-2) Spettro IR Campione 40 – iodobenzene + metanolo

Condizioni di reazione: 1.8 mmol di I-Ph in 10 mL di MeOH, in presenza di Pd/C-5 in rapporto I-Ph/Pd pari a 100 e NEt_3 in rapporto NEt_3 /I-Ph pari a 2. La pressione di CO è di 5.0 atm. Temperatura di 120 °C. Tempo di reazione pari a 2 ore.



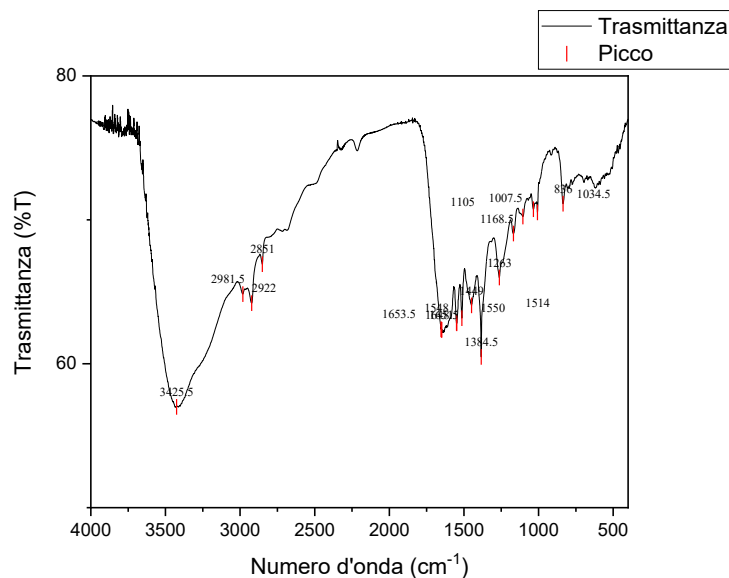
9-3-6) Spettro IR Campione 63 + Campione 64 – para-diiodobenzene + p-idrochinone

Condizioni di reazione: 4.7 mmol di p-diI-Ph + 9.4 mmol di p-idrochinone in 10 mL di nitroetano, in presenza di catalizzatori di palladio in rapporto p-diI-Ph/Pd pari a 2500 e NEt_3 in rapporto $\text{NEt}_3/\text{p-diI-Ph}$ pari a 2. La temperatura media è di 120 °C, pressione di CO è di 5 atm. Tempo di reazione pari a 2 ore.



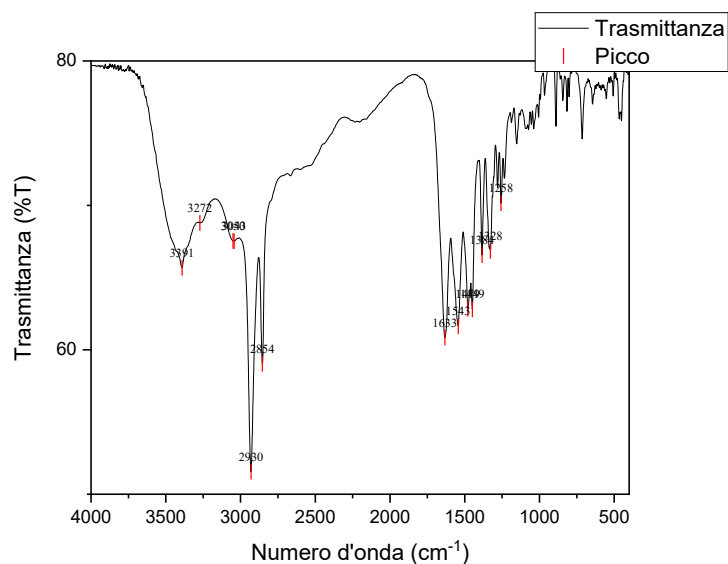
9-3-7) Spettro IR Campione 65 – para-diiodobenzene + para-amminofenolo

Condizioni di reazione: 4.7 mmol di p-diI-Ph + 9.4 mmol di para-amminofenolo in 10 mL di nitroetano, in presenza di catalizzatori di palladio in rapporto p-diI-Ph/Pd pari a 2500 e NEt_3 in rapporto $\text{NEt}_3/\text{p-diI-Ph}$ pari a 2. La temperatura media è di 120 °C, pressione di CO è di 5 atm. Tempo di reazione pari a 2 ore.



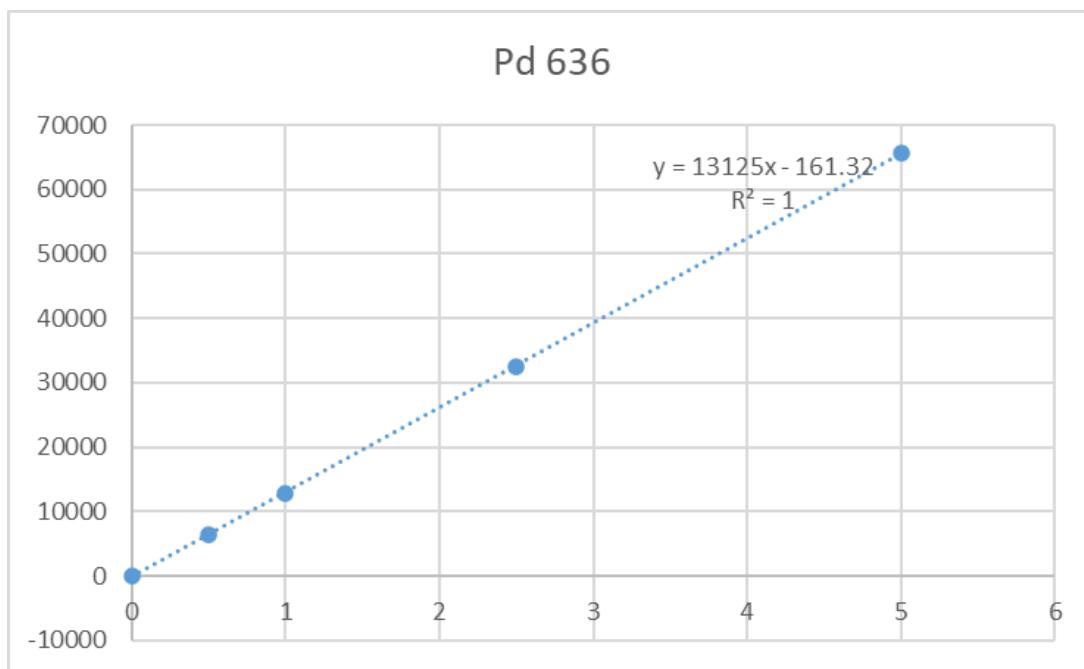
9-3-8) Spettro IR Campione 66 – para-diiodobenzene + cicloesilammina

Condizioni di reazione: 4.7 mmol di p-diI-Ph in 10 mL di cicloesilammina, in presenza di catalizzatori di palladio in rapporto p-diI-Ph/Pd pari a 2500 e NEt₃ in rapporto NEt₃/p-diI-Ph pari a 2. La temperatura media è di 120 °C, pressione di CO è di 5 atm. Tempo di reazione pari a 2 ore.

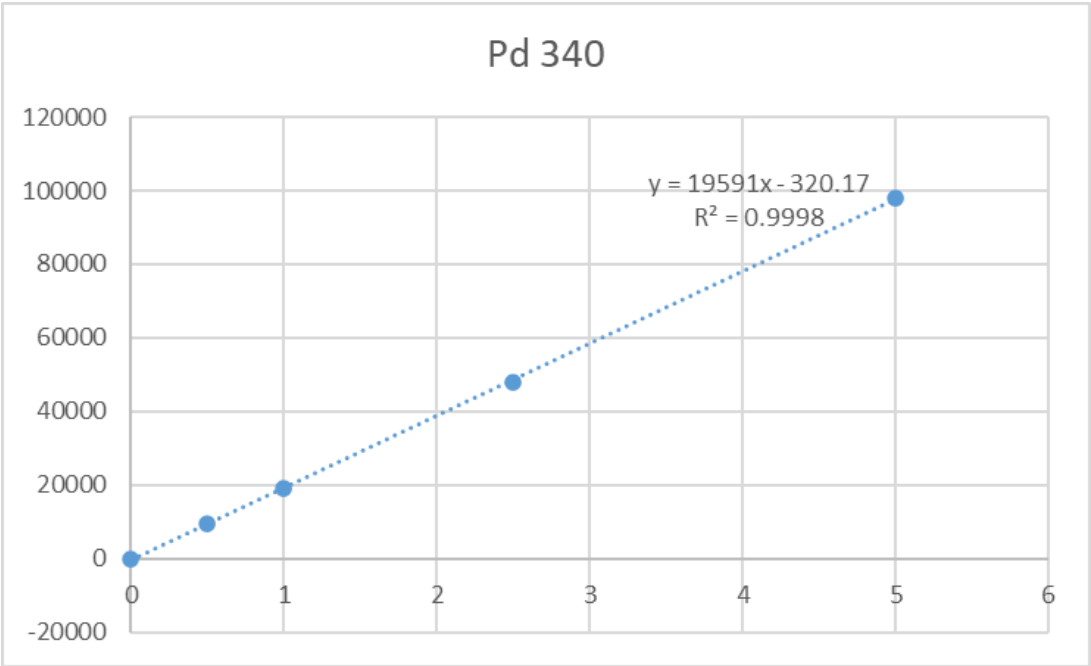


9-4) Rette di taratura ICP

9-4-1) Retta Pd-636

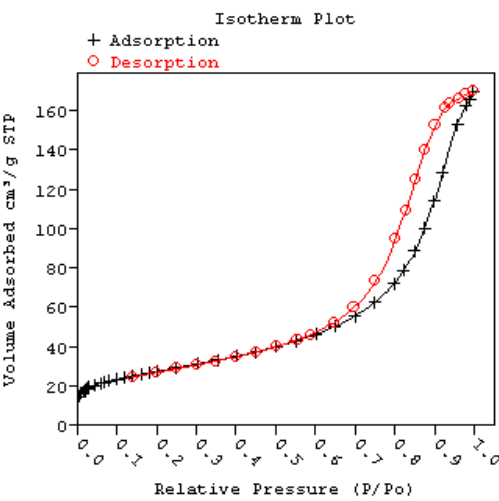


9-4-2) Retta Pd-340

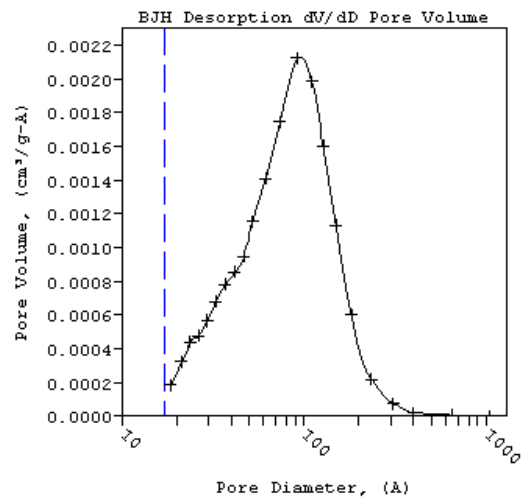


9-5) Analisi BET

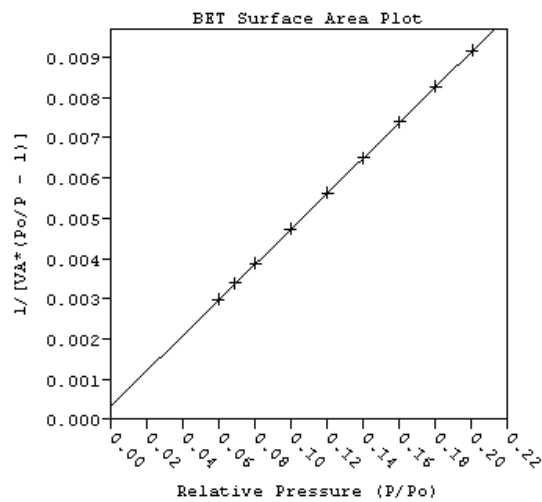
9-5-1) Isoterma di adsorbimento Magnetite nuda



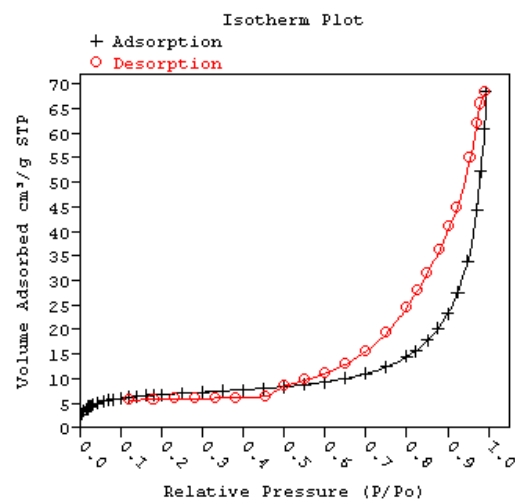
9-5-2) Dimensione dei pori Magnetite nuda



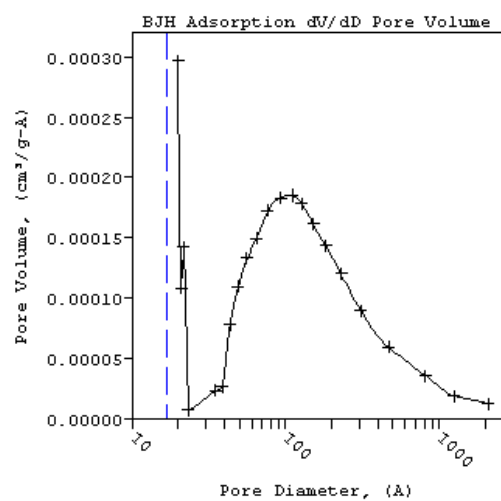
9-5-3) Retta BET Magnetite nuda



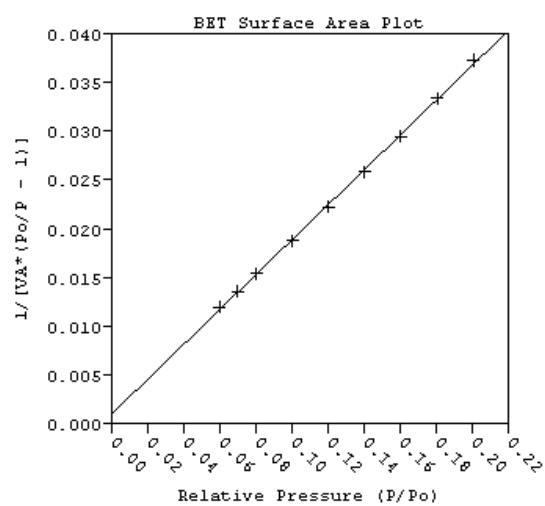
9-5-4) Isoterma di adsorbimento Pd/Fe₃O₄-5



9-5-5) Dimensione dei pori Pd/Fe₃O₄-5



9-5-6) Retta BET Pd/Fe₃O₄-5



Dichiarazione del ricorso a strumenti di Intelligenza Artificiale (IA)

Il sottoscritto Alessio Ciman, matricola numero 890464, iscritto presso Ca' Foscari al corso di Laurea magistrale in Chimica e Tecnologie Sostenibili, autore dell'elaborato finale *Reazioni di alcossicarbonilazione di composti arilici alogenati per formazione di esteri tramite l'impiego di catalizzatori di palladio supportati*, relatore Andrea Vavasori consapevole delle sanzioni previste dall'art. 76 del Testo unico, D.P.R. 28/12/2000 n.445, e della decadenza dei benefici prevista dall'art. 75 del medesimo Testo unico in caso di dichiarazioni false o mendaci, sotto la propria personale responsabilità ai sensi degli artt. 46 e 47 del D.P.R. 28/12/2000 n. 445,

DICHIARA

di aver fatto ricorso a tecnologie di intelligenza artificiale generativa per supportare vari aspetti della ricerca e della scrittura del suo elaborato finale/della mia tesi di laurea, in particolare:

- Google Gemini 3.5 Flash, rilasciata in maggio 2026. È stato usato per :
- Revisione e ottimizzazione dei testi per migliorare chiarezza e coerenza (Introduzione);
- Produzione di immagini illustrative per integrare la parte metodologica (Introduzione – Catalisi);

Le informazioni necessarie per l'introduzione sono state fornite da me. L'IA si è limitata a verificare la correttezza grammaticale e ad aggiustare alcune frasi che suonavano male. Per le immagini, non avendone trovate di adeguate tra gli articoli scientifici indagati, le ha prodotte l'IA seguendo le informazioni ottenute dagli articoli usati per le citazioni.

DICHIARA INOLTRE

che tutto il materiale generato dall'IA è stato attentamente verificato, rivisto e rielaborato dall'autore, che si assume la piena responsabilità per la qualità, l'accuratezza e l'integrità scientifica del lavoro.