

8° Workshop Nazionale
GRUPPO INTERDIVISIONALE
DI
GREEN CHEMISTRY-
CHIMICA SOSTENIBILE
29 Settembre 2020



Incontro Virtuale



Società Chimica Italiana
Gruppo Interdivisionale
Green Chemistry – Chimica Sostenibile

Rh-carbossimetilcellulosa (Rh-CMC): un efficiente catalizzatore per idrogenazioni ed idroformilazioni in ambiente bifasico acquoso

Stefano Paganelli,^a Thomas Caneva,^a Oreste Piccolo^b

^aDipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, Università Ca' Foscari Venezia, via Torino 155, 30172 Venezia Mestre; ^bStudio di Consulenza Scientifica (SCSOP), Via Bornò 5, 23896 Sirtori (LC); e-mail: orestepiccolo@tin.it

Da alcuni anni i nostri studi sono indirizzati alla preparazione ed utilizzo di nuovi sistemi catalitici per effettuare reazioni in ambiente acquoso o bifasico acquoso-organico. Ultimamente abbiamo impiegato l'esopolisaccaride biogenerato **EPS**, contenente gruppi carbossilici, come legante per diversi metalli e scarti metallici quali Pd, Rh, Pt, ed i sistemi catalitici ottenuti, mono- o poli-metallici, sono stati impiegati con successo in reazioni di idrogenazione,¹⁻² idroformilazione³ e deidroclorurazione di inquinanti quali Aroclor.⁴ Considerato il crescente interesse verso l'impiego del sale sodico della carbossimetilcellulosa (**CMC**) quale legando per ottenere sistemi catalitici a base di metalli quali Cu, Pd, Pt e Ru, e la disponibilità commerciale di **CMC**, abbiamo pensato di esplorare l'attività di un nuovo catalizzatore idrosolubile a base di rodio, (**Rh-CMC**). I precursori catalitici sono stati ottenuti in maniera molto semplice, facendo reagire RhCl₃ o [Rh(COD)Cl]₂ con **CMC** in acqua a pH alcalino e le soluzioni risultanti sono state quindi impiegate in alcune reazioni modello di idrogenazione e di idroformilazione.

Modulando le condizioni operative dell'idrogenazione del 2-cicloesen-1-one, [T e p(H₂)], è stato visto che è possibile ottenere preferenzialmente il cicloesanone o il cicloesanolo con buone rese e selettività. **Rh-CMC** è stato anche impiegato nell'idroformilazione bifasica acquosa dello stirene. Lavorando, ad esempio, con un rapporto molare substrato/catalizzatore = 200/1, a 60°C, e 4 Mpa di syngas (CO/H₂ = 1) in H₂O/toluene, dopo 18h di reazione si è ottenuta una conversione >99%, una resa in aldeidi > 97% ed un rapporto tra le aldeidi ramificata/lineare pari a ca. 86/14. Quantità assai limitate di prodotti di idrogenazione, quali etilbenzene (1,2%) e 2-fenilpropanolo (0,9%) sono state anche evidenziate. Il catalizzatore è risultato riciclabile. Attualmente sono in corso ulteriori prove per ottimizzare ed estendere le applicazioni di **Rh-CMC** e studi analitici per ottenere informazioni sulla sua struttura.

Riferimenti

1. Paganelli, S.; Piccolo, O.; Baldi, F.; Tassini, R.; Gallo, M. *Appl. Catal. A Gen.* **2013**, *451*, 144-152.
2. Tieuli, S.; Baldi, F.; Arčon, I.; Vogel-Mikuš, K.; Gallo, M.; Sporni, L.; Piccolo, O.; Paganelli, S. *Chemistry Select* **2019**, *4*, 4624-4632.
3. Paganelli, S.; Piccolo, O.; Baldi, F.; Gallo, M.; Tassini, R.; Rancan, M.; Armelao, L. *Cat.Com.* **2015**, *71*, 32-36.
4. Piccolo, O.; Paganelli, S.; Zanatta, P.; Tieuli, S.; Sporni, L.; Baldi, F.; Gallo, M.; Arčon, I.; Vogel-Mikuš, K. *Chem.Sc.Int. J.* **2019**, *27*, 1-12.