



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea magistrale In Chimica

Tesi di Laurea

Metatesi di 1-olefine in flusso continuo con CO₂ supercritica come carrier e Re-ossido supportato come catalizzatore

—
Ca' Foscari
Dorsoduro 3246
30123 Venezia

Relatore

Prof. Maurizio Selva

Correlatore

Dott. Alvise Perosa

Laureando

Sandro Guidi

Matricola 808541

Anno Accademico

2011 / 2012

INDICE

1	Introduzione	2
1.1	Metatesi di olefine.....	2
1.1.1	La reazione	2
1.1.1.1	Applicazioni	3
1.1.2	I catalizzatori	6
1.1.2.1	Catalizzatori omogenei	7
1.1.2.2	Catalizzatori eterogenei	7
1.1.2.2.1	I sistemi convenzionali.....	7
1.1.2.2.2	Nuovi materiali di supporto.....	9
1.1.3	Il meccanismo.....	11
1.2	Condizioni alternative per la reazione di metatesi: l'uso di CO₂ solvente ..	14
1.2.1	Premessa	14
1.2.2	La CO ₂ come solvente	14
1.2.3	La CO ₂ e la reazione di metatesi.....	17
1.2.4	La reazione di metatesi in flusso continuo di CO ₂ come solvente.....	19
1.3	Scopo e sommario del lavoro	21
2	Risultati	24
2.1	Preparazione dei catalizzatori	24
2.1.1	Re ₂ O ₇ supportato su γ -Al ₂ O ₃	24
2.1.2	Re ₂ O ₇ supportato su materiali mesoporosi.....	25
2.1.2.1	Preparazione materiali mesoporosi	25
2.1.2.2	Preparazione di catalizzatori supportati su solidi mesoporosi.....	28
2.2	Caratterizzazione catalizzatori	29
2.3	Il sistema in flusso continuo.....	32
2.4	Test di reattività	34

2.4.1	<i>Self</i> -metatesi di 1-ottene su catalizzatori $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	35
2.4.1.1	Effetto della portata di 1-ottene	38
2.4.1.2	Riattivazione del catalizzatore	40
2.4.1.3	Confronto della scCO_2 carrier con solventi liquidi convenzionali.....	41
2.4.2	<i>Self</i> -metatesi di 1-ottene su catalizzatori mesoporosi.....	44
2.4.2.1	Catalizzatori mesoporosi preparati mediante impregnazione.....	44
2.4.2.2	Reattività a parità di quantità del letto catalitico	46
2.4.3	<i>Self</i> -metatesi di altre α -olefine: l'1-esene	49
2.4.4	La procedura <i>Thermal Spreading</i> (TS).....	51
2.4.5	<i>Self</i> -metatesi di altre α -olefine su catalizzatori TS: l'1-decene.....	54
2.5	Caratterizzazione catalizzatori spenti	55
3	Discussione e conclusioni	62
3.1	Catalizzatori supportati su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	63
3.1.1	Andamento generale della metatesi dell'1-ottene.....	63
3.1.2	Riciclo, disattivazione e tecnica di preparazione dei catalizzatori.....	66
3.1.3	Confronto della scCO_2 con solventi convenzionali.....	68
3.2	Catalizzatori con supporti mesoporosi	69
3.2.1	Andamento generale	69
3.3	Conclusioni	72
4	Parte sperimentale	75
4.1	Generale	75
4.2	Setup dell'apparecchiatura per la metatesi in flusso continuo in CO_2	76
4.3	Preparazione catalizzatori	78
4.4	Caratterizzazione catalizzatori	80
4.5	La reazione di metatesi in flusso continuo	82
4.5.1	Procedura generale con scCO_2 come solvente	82
4.5.2	Procedura con impiego di solventi convenzionali	84

4.6	Caratterizzazione prodotti di metatesi	85
5	Riferimenti	92

Capitolo 1

1 Introduzione

1.1 Metatesi di olefine

La metatesi di olefine è una reazione di grande interesse sintetico per la formazione di nuovi legami carbonio-carbonio.¹⁻²

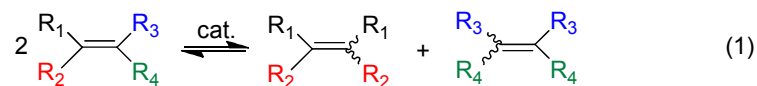
Tale reazione è un processo catalitico elegante, pulito ed ad alta economia atomica³, che non solo rappresenta un metodo innovativo per lo sviluppo di nuovi farmaci e polimeri, ma è anche un sistema di produzione con ridotta emissione di residui pericolosi per l'ambiente. In quanto tale, la metatesi ha subito un notevole sviluppo sin dalla sua scoperta avvenuta nel 1950⁴, culminando con il premio Nobel per la chimica nel 2005 assegnato a Chauvin, Grubbs e Schrock.

1.1.1 La reazione

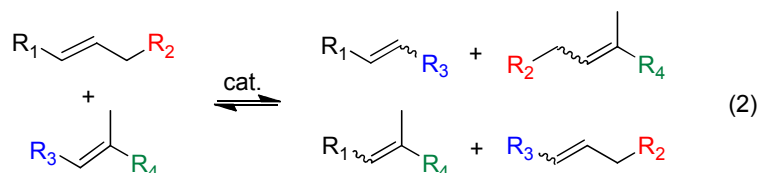
La parola Metatesi deriva dal greco *meta* (cambio) e *tithemi* (posto) e, con riferimento alla reazione delle olefine, sta ad indicare lo scambio reciproco di gruppi alchilidenici tra alcheni, siano essi sostituiti o meno. In particolare, a seconda dei reagenti impiegati, si possono identificare cinque tipi diversi di metatesi (Schema 1.1). La reazione di *self-metathesis* (SM) (Schema 1.1, Eq. 1) ha luogo quando una singola olefina, substrato olefinico di formula generale $R_1R_2C=CR_3R_4$, origina due diversi alcheni $R_1R_2C=CR_1R_2$ e $R_3R_4C=CR_3R_4$. La *cross-metathesis* (CM) (Schema 1.1, Eq. 2) inizia da due differenti olefine per ottenere quattro possibili prodotti. La *ring opening metathesis polymerization* (ROMP) (Schema 1.1, Eq. 3) avviene a partire da un'olefina ciclica per contemporanea apertura d'anello e polimerizzazione. La *ring closing metathesis* (RCM) si osserva quando il substrato è un diene che reagisce per via intramolecolare producendo una molecola ciclica insatura (Schema 1.1, Eq. 4). Infine, una variante di quest'ultima reazione è la *acyclic diene metathesis polymerization* (ADMET), nella quale un diene reagisce attraverso metatesi intermolecolare con conseguente polimerizzazione (Schema 1.1Eq. 5). Va osservato che la selettività di una reazione rispetto all'altra (RCM o ADMET) è sostanzialmente governata dalla concentrazione

del substrato in opportuno solvente. Inoltre, la RCM richiede generalmente che il prodotto sia un ciclo con non meno di 5 atomi, preferenzialmente a 6 o più termini.

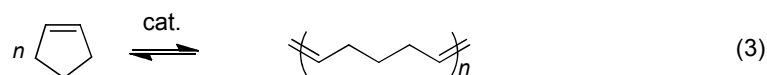
a) *self-metathesis (SM)*



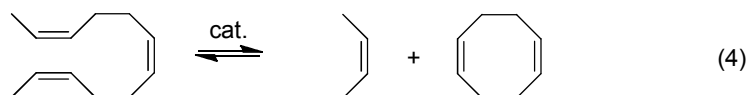
b) *cross-metathesis (CM)*



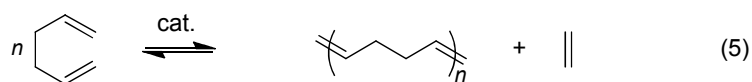
c) *ring opening metathesis polymerization (ROMP)*



d) *ring closing metathesis (RCM)*



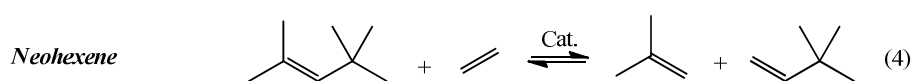
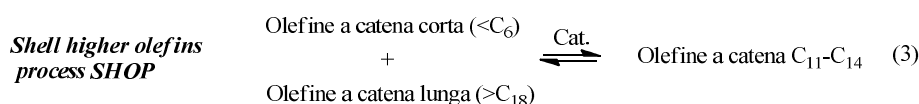
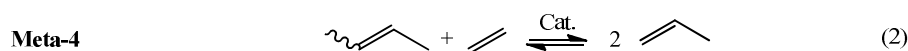
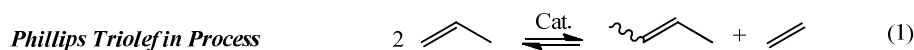
e) *acyclic diene metathesis polymerization (ADMET)*



Schema 1.1 - Diverse tipologie di metatesi di alcheni

1.1.1.1 Applicazioni

Come testimonia la letteratura degli ultimi decenni, la reazione di metatesi delle olefine ha offerto un'eccezionale area di ricerca di base, come pure importanti applicazioni industriali. Con riferimento a questa reazione alcuni esempi sono riportati nello Schema 1.2.



Schema 1.2 - Applicazioni industriali della reazione di metatesi

Il “Phillips triolefin process” (Schema 1.2, Eq. 1) prevede la conversione del propilene in una miscela di 2-buteni ed etilene⁵. Il processo lavora in differenti condizioni a seconda dei catalizzatori impiegati. Con sistemi WO_3/SiO_2 , drogati con sodio per inibire isomerizzazioni del doppio legame, sono richieste temperature di 400-500 °C. In tal caso può funzionare anche la reazione inversa di *cross*-metatesi tra etilene e 2-buteni⁶⁻⁸: questa si è resa addirittura più interessante del processo originale a causa dell’aumentata domanda di mercato per i derivati del propilene.

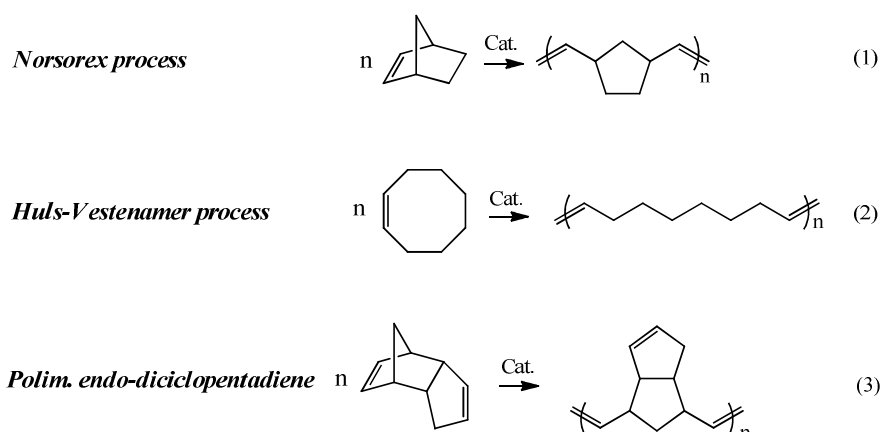
A questo proposito va anche menzionato il processo “Meta-4” (Schema 1.2, Eq. 2), sviluppato dall’*Institut Francais du Petrole* (IFP) in collaborazione con la Chinese Petroleum Corporation (Taiwan), che produce propilene da *cross* metatesi C_2+C_4 operando in fase liquida a 35 °C e 60 bar con $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$.⁸⁻⁹

Il “*Shell Higher Olefin Process (SHOP)*” (Schema 1.2, Eq. 3) viene impiegato per la trasformazione di olefine a catena corta e lunga in olefine di media lunghezza $C_{11}\text{-}C_{14}$ ⁵ che, dopo opportuni processi di idroformilazione, sono per lo più destinate al mercato dei detergenti. In questo processo si impiegano ossidi misti CoO-MoO_3 operando con temperature comprese tra 80 e 140 °C e pressioni di 10 bar.

Il processo Neohexene della *Phillips Petroleum* (Schema 1.2, Eq. 4) sfrutta la metatesi di β -di-isobutene (2,4,4-trimetilpent-2-ene) ed etilene per la produzione di 3,3-dimetilbut-

1-ene (neohexene)⁵ che viene utilizzato come intermedio nell'industria della fragranza¹⁰. Le condizioni di esercizio sono 370 °C e 30 bar quando si utilizzano ossidi misti di WO₃ e MgO, in rapporto 3:1, supportati su SiO₂¹¹.

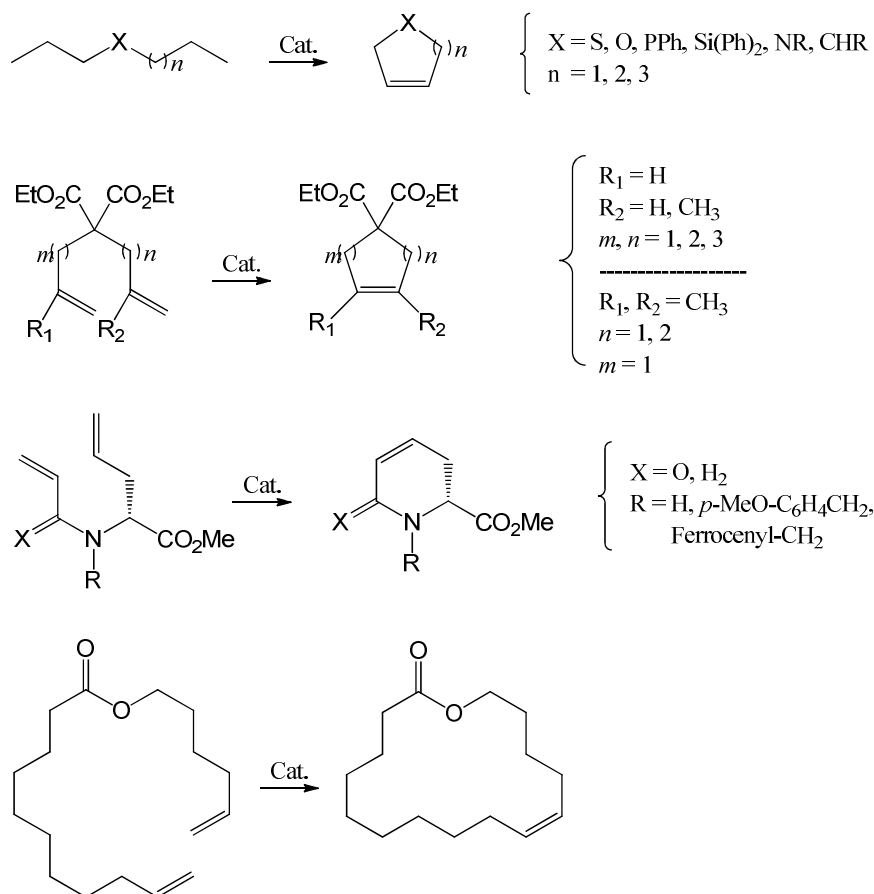
Un altro campo in cui la reazione di metatesi trova molteplici applicazioni è quello della sintesi di *omo-* e *co-* polimeri, derivati da substrati olefinici ciclici^{2, 12}, attraverso la *ring opening metathesis polymerization*. Alcuni esempi di *omopolimerizzazioni* sono riportati nello Schema 1.3.



Schema 1.3 - Reazioni di polimerizzazione di (1) norbornene, (2) cicloottene e (3) endo-diciclopentadiene

Nei processi Norsorex della *CD-F Chemie*¹³ e della *Huls-Vestenamer*¹ le polimerizzazioni del norbornene e del cicloottene (rispettivamente Eq. 1 e 2 dello Schema 1.3) forniscono polimeri impiegati come componenti per elastomeri.² Gli stessi monomeri, (norbornene e cicloottene) e loro derivati sintetici, sono spesso utilizzati anche per effettuare polimerizzazioni via ROMP della quale la letteratura cita numerosi esempi.¹⁴⁻¹⁵

Per quanto riguarda invece la sintesi organica su piccola-media scala, nell'ultimo decennio la *ring closing metathesis* si è dimostrata una strategia molto efficace per la preparazione di molecole cicliche, anche di notevoli dimensioni, contenenti diversi gruppi funzionali e/o etero-atomi (Si, O, N).¹⁶ Alcuni esempi sono riportati nello Schema 1.4.



Schema 1.4 - Esempi di applicazione della RCM in sintesi organica

Infine altre potenziali applicazioni della metatesi riguardano la trasformazione di esteri degli acidi grassi insaturi in esteri a catena più corta¹⁷⁻¹⁸, acidi dicarbossilici a catena lunga (difficilmente sintetizzabili in altro modo)¹⁹⁻²¹ e trigliceridi sintetici. In alternativa alle tradizionali risorse fossili, queste reazioni sfruttano olii vegetali (risorse rinnovabili) per la produzione di carburanti, prodotti chimici per cosmesi e farmaceutica e polimeri.^{19, 22-26}

1.1.2 I catalizzatori

I sistemi catalitici usati per la reazione di metatesi possono essere sia eterogenei che omogenei e sono tutti basati su metalli di transizione quali Mo, W, Re e Ru.² Data la vastità e complessità dell'argomento, ci si limiterà di seguito solo ad una breve rassegna descrittiva.

1.1.2.1 Catalizzatori omogenei

I primi catalizzatori omogenei di metatesi sono stati ottenuti da sali di metalli di transizione quali WCl_6 , $MoCl_5$, $ReCl_5$ e loro complessi, in combinazione anche con altri composti organometallici. Esempi tradizionalmente impiegati includono $WCl_6/EtOH/EtAlCl_2$, $WCl_6/Et_2O/SnR_4$ e $MoCl_2(NO)_2(PR_3)_2/AlCl_3$ ² che possono essere attivi anche a temperatura ambiente ma non tollerano reagenti con gruppi funzionali polari né solventi protici come l'acqua. Diversamente, i catalizzatori a base di Ru $[Ru(H_2O)_6(tos)_2]$ ¹ si sono dimostrati attivi anche in soluzione acquosa.

La grande novità in questo settore si è però avuta tra la fine degli anni '80 e l'inizio degli anni '90 con l'introduzione di una nuova famiglia di complessi di tipo metallo-alchilidene.¹ Tra gli esempi più significativi vi sono i catalizzatori omogenei a base di Mo (1) e Ru (2, 3) sviluppati da Grubbs (Figura 1.1).

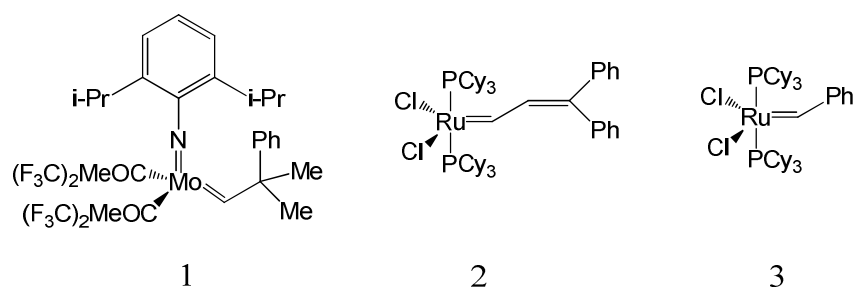


Figura 1.1 - Catalizzatori omogenei di Grubbs a base di Mo e Ru

Grazie a questi sistemi lo spettro di applicazione della reazione di metatesi, ed in particolare della RCM, si è significativamente ampliato.²⁷ Per esempio, il complesso 3 è un eccellente catalizzatore di metatesi per una varietà di substrati olefinici contenenti gruppi funzionali protici e polari come alcoli, acidi ed aldeidi²⁷⁻²⁸. Questa caratteristica gli è valsa il riconoscimento di "Fluka Reagent of the Year" nel 1998.²⁹

1.1.2.2 Catalizzatori eterogenei

1.1.2.2.1 I sistemi convenzionali

I catalizzatori eterogenei più studiati ed applicati per la metatesi di olefine sono costituiti da ossidi di Re e Mo, ovvero Re_2O_7 e MoO_3 . I primi in particolare, a base di Re, sono

quelli più interessanti e versatili per la loro tolleranza a reagenti olefinici funzionalizzati con gruppi alcossidici e alcossicarbonilici.³⁰ Tra i diversi tipi di supporti usati per questi sistemi sono stati riportati vari materiali refrattari ad alta area superficiale come, ad esempio, ossidi di Si, Al, Zr e Ti.^{1-2, 31} Lo sviluppo maggiore, però, lo hanno avuto Al₂O₃ e SiO₂ tal quali o combinati.^{2, 22}

La preparazione di questi catalizzatori viene eseguita principalmente con due differenti procedure. La prima prevede un'impregnazione ad umido a partire usualmente da sospensioni acquose di un precursore salino del metallo, da disperdere nel relativo supporto, seguita da calcinazione ad alte temperature.³²⁻³⁴ La seconda procedura, nota come *thermal spreading*, consiste invece nella realizzazione di una miscela meccanica del supporto e di un precursore del metallo attivo che viene calcinata tal quale ad alte temperature.³⁵⁻⁴⁰ I vantaggi di quest'ultima tecnica consistono nella maggior semplicità di esecuzione e nel trasferimento quantitativo del metallo al supporto.

Benché il ruolo del supporto non sia ancora stato chiarito, gli studi condotti hanno dimostrato che la sua acidità, come pure l'area superficiale che tipicamente è superiore a 200 m²/g, sono parametri di significativa importanza.²

L'analisi del comportamento di catalizzatori a base di Re ha mostrato che l'ossido metallico presenta una buona attività nei confronti della *self*-metatesi di olefine solamente se disperso su Al₂O₃ in fase gamma, mentre i supporti a base di silice si rivelano spesso inefficaci.⁴¹ Ciò può essere dovuto alla minore acidità superficiale della silice rispetto all'allumina ma anche al fatto che l'allumina potrebbe stabilizzare maggiormente la specie cataliticamente attiva, tipicamente ReO₄⁻, grazie alla formazione di legami Re-O-Al sulla superficie del supporto stesso (Figura 1.2).³⁰

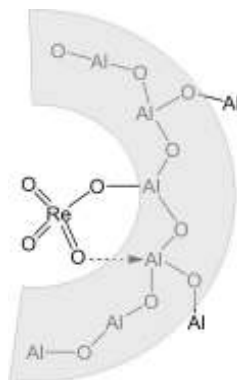


Figura 1.2 - Renio-ossido legato sulla superficie dell'allumina

È altresì plausibile, ed in parte dimostrato, che questi legami si originano per interazione dell'ossido metallico con gruppi ossidrilici superficiali dell'allumina, in particolare con quelli più acidi.³⁰ In questo modo infatti la specie ReO_4 viene resa più elettronegativa e quindi più disponibile alla formazione di un complesso di coordinazione con il doppio legame carbonio-carbonio di un alchene; passaggio chiave della reazione di metatesi (vedi più avanti meccanismo di reazione). Tuttavia, stime sul numero di siti attivi in sistemi convenzionali di $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ indicherebbero come soltanto il 2% del renio disperso sia effettivamente attivo per la reazione di metatesi. L'incremento dell'area superficiale del supporto di allumina sarebbe poi fondamentale per aumentare la dispersione del metallo e migliorarne la *performance*.

1.1.2.2.2 Nuovi materiali di supporto

Nell'ottica di migliorare le prestazioni dei supporti catalitici per la metatesi sono stati recentemente impiegati materiali mesoporosi caratterizzati da dimensioni controllate dei pori ed elevate aree superficiali.⁴²⁻⁴⁴ La logica sintetica impiegata per questi composti si è basata sull'impiego di solidi mesoporosi, realizzati per la prima volta circa una ventina di anni fa dalla *Mobil Research and Development Corporation*, del tipo MCM e derivati.⁴⁵⁻⁴⁷ Come è noto, tali materiali si preparano per gelazione in soluzione acquosa di un precursore inorganico, usualmente un ossido di Si o di Al, in presenza di aggregati molecolari auto-assemblanti (micelle) costituiti da tensioattivi organici. Le condizioni sperimentali permettono la formazione di un gel che si deposita gradualmente attorno alle micelle agenti da templanti (*structure-directing agent*), in grado cioè di controllare, in funzione della loro struttura e voluminosità, la forma e le dimensioni dei pori del solido prodotto. Nella fase

finale della procedura, la rimozione del tensioattivo viene solitamente eseguita tramite calcinazione ad alte temperature. Questo metodo permette di ottenere solidi a struttura tridimensionale altamente ordinata come schematizzato in Figura 1.3.^{42, 45}

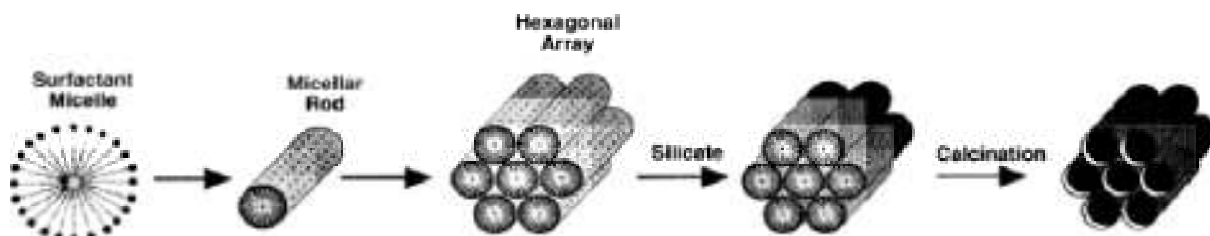


Figura 1.3 - Schema della sintesi di materiali mesoporosi usando micelle di tensioattivi come templanti

Le procedure di sintesi più comunemente utilizzate sono tre e si differenziano principalmente per la natura chimica dei tensioattivi impiegati: cationici, anionici e neutri.⁴² Con tensioattivi cationici, spesso ioni tetraalchilammonio, vengono realizzate strutture con canali a forma esagonale o cubica ed un ottimo controllo della dimensione dei mesopori nel range da 1.5 a 20 nm. Tali materiali sono noti, ad esempio, come MCM-41, MCM-48, MCM-50, FSM-16 e SBA-1. L'impiego di tensioattivi neutri, in particolare a base di polietileneossidi, ha permesso la preparazione di silici mesoporose ordinate a struttura esagonale. È il caso dei materiali siglati come SBA-15 e SBA-16, acronimi derivanti da Santa Barbara in California dove furono ottenuti per la prima volta nei primi anni 90.⁴⁸

Utilizzando ad esempio come templante il Pluronic 123, commercializzato da BASF come copolimero ambifilico a tre blocchi $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, corrispondente alla struttura $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{OH}$, si sono sintetizzati SBA-15 con dimensione dei pori tra 8 e 10 nm.⁴⁹ In questo ambito altre classi di tensioattivi usati con successo sono quelli derivanti da acidi carbossilici a lunga catena, quali il laurico, lo stearico ed altri. Con l'utilizzo di questi ultimi si sono potuti realizzare sistemi mesoporosi a base di allumina, noti come OMA (*organized mesoporous alumina*), che presentano una struttura con pori a forma di verme (*worm-like channels*) di dimensioni comprese tra 3.5 e 6.5 nm.⁴³ Infine, tra i tensioattivi anionici, vanno certamente menzionati amminosilani o amminosilani quaternizzati usati come templanti per silici mesoporose con pori di 4-5 nm, note come AMS (*anionic-surfactant-templated mesoporous silica*).⁵⁰

Quanto all'impiego di questi solidi mesoporosi, siano essi puramente silicei o a base di allumina o alluminosilicati, come supporti per la reazione di metatesi, sono noti dalla letteratura differenti trattamenti per l'introduzione della fase metallica attiva.⁵¹⁻⁵² Sono descritti, ad esempio, metodi di dispersione ad umido o *thermal spreading*, analoghi a quelli precedentemente citati. In tal caso, il *thermal spreading* sembra preferibile per assicurare una miglior preservazione della struttura mesoporosa.⁴² Rispetto ai sistemi catalitici su supporti convenzionali, queste tecniche di sintesi su solidi mesoporosi hanno permesso di ottenere ossidi di Re_2O_7 o MoO_3 altamente attivi per la metatesi sia di alcheni terminali che interni come dieni e alcheni ciclici (1-ottene, 1-decene, 2-pentene, 1,7-octadiene, cicloottene).⁴² Invece, per risultare attivi nei confronti di substrati con gruppi funzionali polari come eteri o esteri insaturi, questi sistemi catalitici necessitano la presenza di cocatalizzatori solitamente a base di stagno.⁴² Altre procedure interessanti includono l'introduzione dei singoli metalli già durante la fase di gelazione del supporto.⁴² Attrae attenzione, infine, la possibilità di immobilizzare complessi alchilidenici di Grubbs su silici mesoporose, sia per aumentare attività e selettività di reazione che per favorire la separazione ed il riciclo del catalizzatore.⁵³⁻⁵⁶

1.1.3 Il meccanismo

Si è oggi concordi sul fatto che tutti e cinque i diversi tipi di metatesi (SM, CM, RCM, ROMP, e ADMET) avvengano con analogo meccanismo elaborato, in fasi successive, a partire dagli anni '70.

Le prime proposte di Hughes e di Calderon⁵⁷⁻⁵⁹, basate su indagini cinetiche condotte con sistemi catalitici omogenei di complessi metallici di W e Mo, vennero presto abbandonate in favore dell'interpretazione di Herisson e Chauvin⁶⁰ nel 1971 che per primi postularono che la metatesi procedesse con un meccanismo catalitico attraverso la formazione di un intermedio metallo-ciclobutano (Figura 1.4). Secondo questa ipotesi la reazione avviene come una cicloadizione [2+2] tra un doppio legame C=C e un complesso metallocarbene, seguita poi da apertura dell'addotto ciclico. La specie metallo-carbene è generata *in-situ* e propaga la reazione riformandosi ad ogni step catalitico. Conferme sperimentali di questa formulazione sono state successivamente ottenute mediante

identificazione spettroscopica sia del metallo-carbene che dell'intermedio metallo-ciclobutano.⁶¹⁻⁶⁶

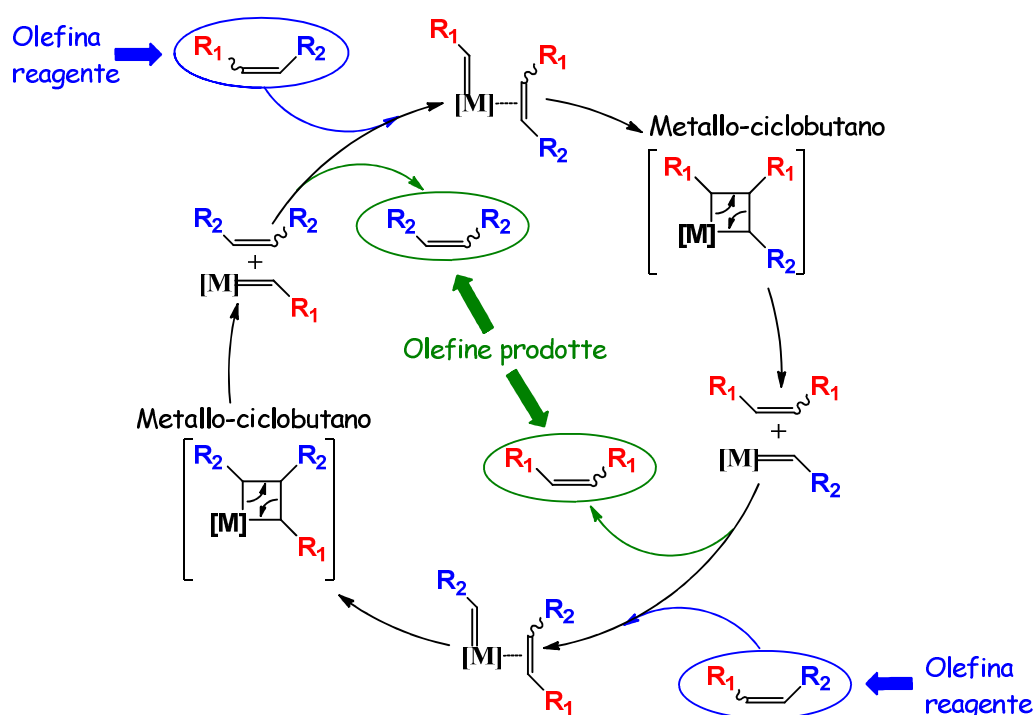
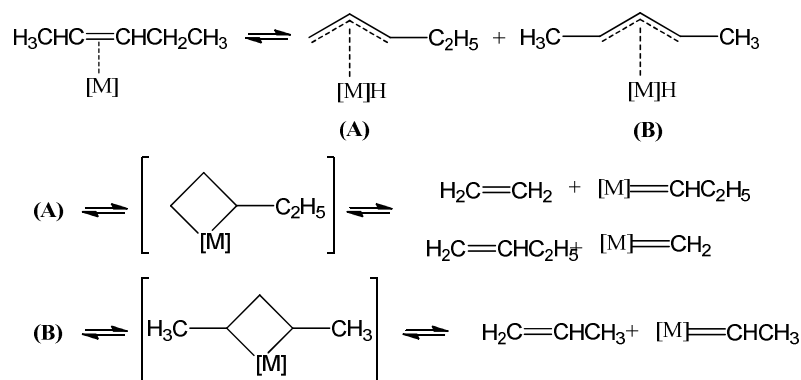


Figura 1.4 - Meccanismo catalitico di reazione di metatesi via metallo-ciclobutano proposto da Hèrrison e Chauvin

Numerosi sono stati gli studi condotti per chiarire l'iniziale formazione della specie metallo-carbene. La spiegazione più attendibile è descritta nello Schema 1.5 riferito, nello specifico, alla *self*-metatesi del 2-pentene.⁶⁷ L'iniziale coordinazione π dell'olefina al metallo è seguita dall'estrazione, da parte del metallo, di un idrogeno in α al doppio legame e dalla formazione di un complesso π -allilico (A e B). Questo, per migrazione di idrogeno dal metallo al carbonio in posizione 2 del sistema allilico, si converte nell'intermedio metallo-ciclobutano la cui rottura porta, infine, alla specie metallo-carbene.



Schema 1.5 - Formazione della specie metallo-carbene via coordinazione π -allilica nella metatesi del 2-pentene

Il meccanismo via carbene è ad oggi quello comunemente accettato. Ad ulteriore riprova non sorprende che i catalizzatori omogenei convenzionali, la cui unità base è un metallo-carbene (Figura 1.1), siano degli eccellenti catalizzatori di metatesi. Per i sistemi eterogenei più studiati quali ossidi di Mo e Re supportati su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e SiO_2 , rimane tuttavia il dubbio sull'effettivo stato di ossidazione della fase attiva. Nel caso del Mo diversi autori hanno concluso che, sulla superficie di campioni $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, i siti attivi per la metatesi sono formati da precursori isolati di Mo(IV) e Mo(VI).⁶⁸⁻⁶⁹ Quando, invece, gli stessi catalizzatori vengono attivati per trattamento termico in gas inerte, la loro funzione si esplica esclusivamente mediante specie di Mo(VI).⁷⁰

Nel caso del $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la situazione è ancora più complessa. Gli studi condotti evidenzerebbero che, sulla superficie dell'allumina, si forma un monostrato di ossido metallico dove la fase attiva è una struttura monomerica tetraedrica stabilizzata attraverso legami Al-O-Re.⁷¹⁻⁸⁵ È stato inoltre osservato che l'uso di supporti misti $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ può determinare un incremento di attività del Re_2O_7 nelle reazioni di metatesi. È plausibile che questo sia dovuto all'acidità del supporto stesso in grado stabilizzare l'ossido di Re nello stato di ossidazione più favorevole alla formazione della specie metallo-carbene.⁸⁶ Infine, alcuni lavori basati su tecniche XPS hanno riportato che si può osservare una parziale riduzione da Re(VII) a Re(VI) durante l'attivazione del catalizzatore ad alta temperatura in H_2 o propene.⁸⁷⁻⁸⁸ Tuttavia, al momento non si può ancora trarre una conclusione certa su quale sia lo stato di ossidazione del Renio nelle condizioni di reazione.

1.2 Condizioni alternative per la reazione di metatesi: l'uso di CO₂ solvente

1.2.1 Premessa

Come accennato in precedenza, il grande impulso allo studio ed all'applicazione della reazione di metatesi di olefine osservato negli ultimi vent'anni è stato largamente determinato dall'identificazione di nuovi sistemi catalitici più selettivi ed efficienti. In particolare vanno ricordati i complessi di Grubbs e le numerose varianti di questi. Per quanto riguarda invece l'analisi di altre variabili in grado di ottimizzare la reazione, sia sotto l'aspetto sintetico che dell'impatto ambientale, la letteratura è molto modesta. Un esempio importante riguarda i solventi che solitamente sono idrocarburi (esano e toluene) o solventi clorurati leggeri (diclorometano, carbonio tetracloruro e clorobenzene).^{27, 32, 89-99} Solo di recente sono state descritte delle condizioni alternative attraverso l'uso di solventi con profili eco-tossicologici migliori quali liquidi ionici,¹⁰⁰⁻¹⁰² acqua,¹⁰³ dimetilcarbonato,¹⁰⁴⁻¹⁰⁵ esteri di acidi grassi¹⁰⁶ o fluidi supercritici, come la CO₂ densa (liquida o supercritica).¹⁰⁷⁻¹¹¹ Proprio quest'ultima (CO₂) necessita di un particolare approfondimento per l'interesse di questo lavoro di Tesi.

1.2.2 La CO₂ come solvente

L'impiego di CO₂ nella progettazione di nuove metodologie sintetiche a ridotto impatto ambientale è senza dubbio molto attraente. La CO₂ infatti è intrinsecamente eco-compatibile, non infiammabile, molto abbondante, sia nelle riserve naturali del nostro pianeta che come co-prodotto di numerosi processi industriali,¹¹² quindi economica.¹¹³

Come solvente, nella maggior parte delle applicazioni, la CO₂ viene impiegata nello stato supercritico (scCO₂) facilmente accessibile e perciò poco costoso energeticamente. Infatti, la temperatura e la pressione critiche sono rispettivamente 31 °C e 74 bar.¹¹³ Il parametro chiave è la densità del mezzo che, in prossimità del punto critico, può venire ampiamente modulata attraverso modeste variazioni di pressione o temperatura come mostrato in Figura 1.5.

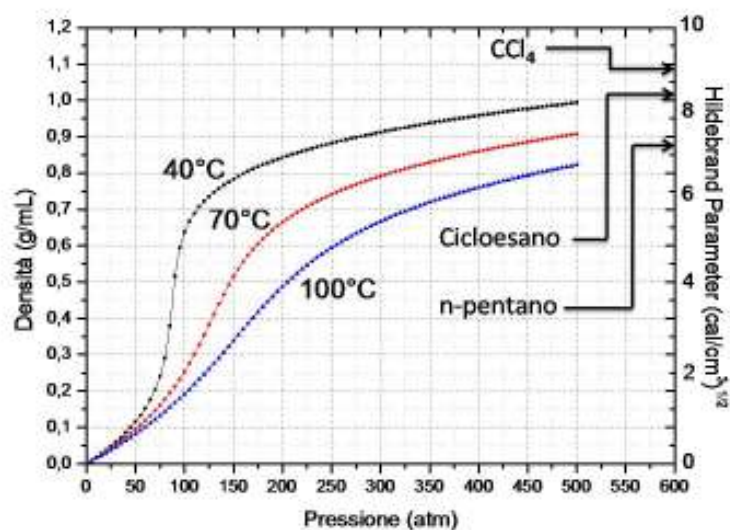


Figura 1.5 - Andamento della densità della CO₂ supercritica in funzione della pressione a diverse temperature a confronto con il parametro di Hildebrand

Questo comportamento si riflette direttamente sul potere solvente. Tale proprietà, sebbene non chiaramente definita, trova un'interpretazione sperimentale nel parametro δ di Hildebrand definito dalla radice quadrata della densità di energia coesiva di un dato solvente (Eq. 1):¹¹⁴

$$\delta = \left(\frac{E}{V} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

dove V è il volume molare del solvente puro ed E è la sua energia di vaporizzazione pari a $E = \Delta E_v = \Delta H_v - RT$, dove H_v è il calore latente di vaporizzazione, R è la costante universale dei gas e T la temperatura. È stato osservato che δ è direttamente proporzionale alla densità dei fluidi supercritici e che aumenta con la pressione della fase supercritica¹¹³ (Figura 1.5). In particolare, a valori di densità maggiori della densità critica ($d_c = 0.466$ g/mL), la scCO₂ esibisce proprietà solventi comparabili a quelle di mezzi organici apolari comunemente utilizzati come cicloesano, CCl₄ e *n*-pentano.¹¹⁵

Per questa ragione, e per il grande vantaggio di poter separare il solvente per semplice depressurizzazione,¹¹⁶ la CO₂ è ampiamente sfruttata in processi di estrazione di prodotti

naturali (caffeina, luppolo), di pulizia di componenti elettroniche (microchip)¹¹⁷ e di purificazione di prodotti ad alto valore aggiunto (farmaci, proteine).¹¹⁸ In sintesi organica viene utilizzata come solvente per una varietà di reazioni quali idrogenazioni ed idroformilazioni anche enantioselettive,¹¹⁹ cicloaddizioni Diels-Alder, ossidazioni,¹¹³ e reazioni fotochimiche.¹¹³ La possibilità di impiegare fluidi supercritici (SCFs), in processi come quelli sopracitati, risiede nel fatto che si ha la possibilità di adattare facilmente il potere solvente della fase supercritica, facendo variare la temperatura e la pressione, alle differenti solubilità dei composti da estrarre o solubilizzare.

Oltre alla densità, altre proprietà significative della CO₂ supercritica sono la viscosità (η) e la diffusività (D) che controllano i fenomeni di trasporto di massa. Questo aspetto si può inquadrare in un contesto più generale che riguarda tutti i fluidi supercritici (SCFs). Come indica la Tabella 1.1, gli SCFs presentano un comportamento intermedio tra quello dei gas e quello dei liquidi avendo valori di densità, viscosità e diffusività che sono, in media, di almeno un ordine di grandezza minori rispetto ai liquidi e maggiori rispetto ai gas.¹¹³

Tabella 1.1 – Confronto dei valori medi di densità, viscosità e diffusività di gas, SCFs e liquidi

Grandezza fisica	GAS	SCFs	LIQUIDO
Densità (g/mL)	10 ⁻³	0.3	0.3
Viscosità (Pa*s)	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³
Diffusività (D)	10 ⁻¹	10 ⁻³	5*10 ⁻⁶

Da qui se ne deduce che la diffusione di un soluto in un mezzo supercritico avverrà generalmente ad una velocità maggiore rispetto ad un liquido convenzionale e, analogamente, un SCF penetrerà più efficacemente all'interno di materiali micro- e mesoporosi, tipicamente impiegati come supporti per catalisi eterogenea. Non sorprende quindi che reazioni catalizzate da solidi possano trarre significativo beneficio dall'uso di SCFs. Nello specifico, la letteratura descrive una varietà di processi di alchilazione, esterificazione, idrogenazione ed ossidazione condotti con catalizzatori eterogenei, per i quali l'impiego di scCO₂ permette aumenti di velocità di reazione o di selettività rispetto a solventi liquidi tradizionali.¹¹⁹ Ciò avviene grazie alla maggior diffusività che migliora il trasferimento di

massa e la solubilità dei reagenti in scCO₂. Esemplificativo è anche l'incremento di selettività osservato nell'idroformilazione di olefine terminali, catalizzata da Rh supportato su solidi mesoporosi MCM, condotta in scCO₂.¹²⁰

1.2.3 La CO₂ e la reazione di metatesi

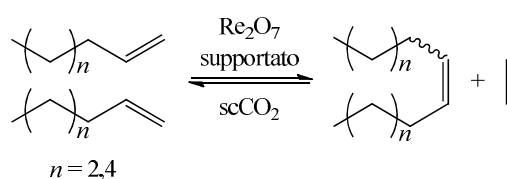
Come accennato precedentemente, l'utilizzo della CO₂ densa come solvente nella reazione di metatesi è un campo di ricerca largamente inesplorato.

Un primo lavoro (brevetto) è apparso nel 1998 sulla polimerizzazione via metatesi di una varietà di olefine, condotta in presenza di scCO₂ e di catalizzatori principalmente a base di Ru,¹⁰⁹ quali 1-butene, derivati del norbornene, sistemi (CO₂-filici) come perfluorisobutene e alchini quali fenilacetilene e ciclodecino. A seguire, nel 2001-2002, sono stati pubblicati due studi riguardanti la sintesi di prodotti ciclici e polimeri attraverso reazioni RCM e ROMP condotte con catalizzatori a base di Ru di tipo Grubbs funzionalizzati con leganti perfluorurati per consentirne la solubilità in scCO₂.^{107, 110} Nel 2006 è stata riportata un'ulteriore indagine sulla metatesi di alcheni eseguita in un sistema multifasico, costituito da scCO₂ ed un liquido ionico quale [BMIM][PF6] (BMIM = butil metil imidazolio), in grado di solubilizzare le olefine e i complessi catalitici di tipo Grubbs impiegati.¹¹¹

Questi esempi descrivono reazioni di metatesi in condizioni *batch* con l'impiego di CO₂ a densità variabile da 0.6 a 0.8 g/mL in prossimità od oltre il punto critico (P = 90-170 bar, T ≥ 40 °C). L'attività catalitica, così come la resa isolata riportata, è sostanzialmente confrontabile con quella ottenuta usando gli stessi catalizzatori in solventi liquidi convenzionali (ad esempio CH₂Cl₂). Inoltre, l'efficace separazione dei prodotti dai catalizzatori, anche mediante separazioni supercritiche selettive (SFE), e la possibilità di modificare la selettività della reazione modulando la densità della scCO₂ vengono descritti dagli autori come principali benefici sintetici della CO₂ come solvente.

In questo contesto, più recentemente (2009), il gruppo di ricerca con il quale questa Tesi è stata realizzata, ha pubblicato due lavori introducendo una importante novità. È stata infatti studiata la *self*-metatesi in condizioni *batch* di α-olefine (C₆-C₈) in presenza di scCO₂,

ma con l'uso di diversi catalizzatori a base di Re_2O_7 supportato su allumina o silice (Schema 1.6).^{41, 121}



Schema 1.6 - *Self*-metatesi di α -olefine (C_6 - C_8) in presenza di scCO_2 con catalizzatori a base di Re_2O_7 supportato

Per la prima volta cioè si è riportato l'accoppiamento di sistemi catalitici eterogenei alla CO_2 in fase supercritica come solvente per la metatesi. Questi lavori non solo hanno evidenziato la fattibilità della reazione in queste nuove condizioni sperimentali ma hanno anche indicato come la scCO_2 assicuri conversioni mediamente del 30% più elevate rispetto a quelle ottenibili con solventi convenzionali (*n*-eptano, toluene). È plausibile che questo comportamento derivi da un generale miglioramento del trasporto di massa verso e dal catalizzatore associato all'elevata diffusività e bassa viscosità del solvente supercritico. È stato inoltre osservato che la natura del catalizzatore influenza significativamente la reazione: i sistemi supportati su allumina, preferibilmente in fase gamma, per questioni di acidità superficiale ed area specifica si sono mostrati ben più attivi di quelli dispersi su alluminosilicati o silice. Nonostante gli eccellenti risultati è stato evidenziato come la sensibilità dei catalizzatori di metatesi a tracce di ossigeno e all'umidità² rappresenti il punto nevralgico del sistema. In pratica le condizioni *batch* rendono molto difficile raccordare l'attivazione ad alta temperatura (550 °C) dei sistemi catalitici con il loro trasferimento ed uso a 35 °C in autoclave sotto pressione di CO_2 . Questi passaggi condotti in distinti reattori ed in atmosfera controllata (inerte e CO_2) hanno infatti comportato un imprevedibile dispendio di tempo per garantire la riproducibilità dei risultati.

Con il fine di continuare questo studio, si è pensato di esaminare la reazione di metatesi in scCO_2 in condizioni di flusso continuo.

1.2.4 La reazione di metatesi in flusso continuo di CO₂ come solvente

La letteratura recente riporta diverse applicazioni della CO₂ densa come solvente/carrier per reazioni in flusso continuo (CF). In particolare è stata utilizzata per processi di alchilazione di Friedel-Crafts,¹²² sintesi di chetali ed eteri¹²³ e reazioni di idrogenazione ed idroformilazione.¹²⁴⁻¹²⁵ Rispetto alle condizioni *batch*, la modalità CF con scCO₂ offre vantaggi sintetici ed ambientali, quali: *i*) un miglior controllo dei parametri di reazione come pressione, temperatura e flusso di solvente/reagenti che possono anche essere modificati indipendentemente tra loro (aspetto molto importante anche per il controllo delle proprietà chimico-fisiche e quindi del potere solvente della CO₂); *ii*) una semplificata separazione dei prodotti e reagenti non convertiti dal solvente evitando di dover depressurizzare completamente il sistema; *iii*) una diminuzione dei volumi dei reattori (*process intensification*) a pari produttività; *iv*) un minor intervento manuale da parte dell'operatore che, in genere, assicura una miglior riproducibilità dei risultati.

Le caratteristiche dei sistemi CF fanno emergere immediatamente sostanziali benefici se impiegati per condurre reazioni di metatesi. In primo luogo le fasi di attivazione ad alta temperatura dei catalizzatori eterogenei ed il loro successivo impiego in reazione ($T \geq 35$ °C) possono essere eseguite in atmosfera controllata, in un unico reattore, riducendo le problematiche dovute alla sensibilità del catalizzatore. Inoltre, si possono variare le proprietà chimicofisiche e il potere solvente della CO₂ grazie all'indipendente controllo delle variabili operative (P,T, flusso).

Con riferimento alla metatesi di olefine in flusso continuo, è noto solo un recentissimo lavoro che riporta l'utilizzo di scCO₂ come carrier.¹²⁶ In questo caso il catalizzatore impiegato è piuttosto sofisticato e si basa sul concetto di *supported ionic liquid phase* (SILP): si tratta di un complesso di Grubbs, a base di Ru funzionalizzato con un sale di imidazolio, che agisce simultaneamente da legante e da supporto liquido disperdente su una matrice inorganica di SiO₂ (Figura 1.6).

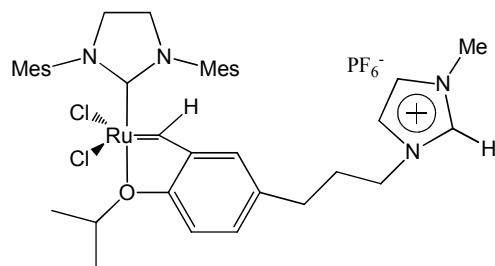


Figura 1.6 - Struttura del catalizzatore operante in condizioni SILP

Questo sistema appare promettente ma soffre del problema comune a tutti i metodi che usano catalizzatori omogenei eterogeneizzati, ovvero la stabilità/robustezza soprattutto a fenomeni di *leaching* che in flusso continuo dilavano progressivamente la fase metallica attiva dal supporto.

Basandosi sull'esperienza condotta per la metatesi in condizioni *batch* con $scCO_2$, il nostro gruppo di ricerca ha invece intrapreso lo studio della reazione in flusso continuo impiegando catalizzatori solidi a base di Re-ossido supportato su allumina. Una iniziale collaborazione con il gruppo diretto da Martin Poliakoff all'Università di Nottingham (UK), dove era disponibile la strumentazione per reazioni in continuo in $scCO_2$, ha permesso non solo di provare la fattibilità della metatesi di 1-ottene in CF con catalizzatori eterogenei ($Re_2O_7/\gamma-Al_2O_3$)¹²⁷ ma anche di aprire una prospettiva per migliorare le condizioni di reazione. In particolare, per quanto riguarda il trattamento del catalizzatore solido, è stato possibile attivare il catalizzatore ad alta temperatura ed impiegarlo poi nel processo di metatesi sempre all'interno di uno stesso reattore in flusso continuo di tipo *plug-flow*, evitando così problematiche di contatto con l'aria e conseguente disattivazione tipiche della procedura *batch*. Benché incoraggiante, questo risultato preliminare andava senz'altro investigato con maggior dettaglio. Con questo scopo, nel 2011, il nostro gruppo ha potuto acquisire ed assemblare a Venezia un impianto per l'uso di $scCO_2$ in condizioni CF operante sino a 7 mL/min e 300 atm e avviare così un progetto dedicato alla metatesi con CO_2 come carrier, del quale questo lavoro di Tesi ne è stato parte.

1.3 Scopo e sommario del lavoro

Negli ultimi anni la metatesi delle olefine è stata oggetto di un'intensa attività di ricerca rivolta soprattutto alla progettazione di sistemi catalitici innovativi in grado di ampliare lo spettro sintetico della reazione e migliorarne la selettività. Nonostante la riconosciuta vocazione *green* della metatesi, alta economia atomica e processo catalitico a bassa emissione di residui pericolosi, lo studio di condizioni alternative a minor impatto ambientale dedicate, ad esempio, all'uso di solventi puliti per sostituire quelli convenzionalmente utilizzati (idrocarburi e clorurati leggeri) è ancora largamente inesplorato.

In questo ambito il nostro gruppo di ricerca ha recentemente iniziato uno studio della *self*-metatesi di α -olefine abbinando l'uso di CO₂ densa come solvente/carrier a catalizzatori eterogenei a base di Re₂O₇. I risultati di questa indagine, pur indicando indubbi vantaggi della CO₂ in fase supercritica (scCO₂) rispetto a solventi tradizionali, hanno evidenziato alcune criticità legate al trattamento/attivazione dei catalizzatori ed alla difficile riproducibilità delle reazioni nelle condizioni *batch* esaminate.

Lo scopo della presente Tesi è stato quello di continuare il lavoro già avviato sulla metatesi in scCO₂ eseguendo la reazione con nuove modalità, definite CF-scCO₂, secondo le quali si è operato in flusso continuo con catalizzatori di Re₂O₇ supportato su diverse matrici a partire da allumina in fase gamma per poi proseguire con solidi mesoporosi preparati ad hoc, quali silici di tipo MCM e SBA, contenenti tenori crescenti di allumina (Al/SBA e Al/MCM).

Il lavoro è stato articolato in 4 fasi:

1. Il primo step è stata l'accurata verifica delle condizioni di flusso continuo per eseguire reazioni di metatesi in scCO₂ come carrier. Sono stati preparati catalizzatori convenzionali di metatesi, ottenuti per impregnazione ad umido e via *thermal spreading*, di precursori di Re su γ -Al₂O₃. Questi sono stati impiegati allo studio della reazione modello di *self*-metatesi dell'1-ottene. I risultati decisamente promettenti confermano da un lato la fattibilità/riproducibilità della reazione CF-scCO₂ con selettività >90% a 7-tetradecene (l'atteso prodotto di *self*-metatesi) e, dall'altro, la

possibilità di ottimizzare i parametri operativi quali T, P e portate di solvente/reagenti, assicurando un semplice recupero e riciclo del catalizzatore.

2. Il secondo step è stato il confronto della scCO₂ con solventi convenzionali per la metatesi CF di 1-ottene. Anche questa analisi ha permesso di concludere che si verifica, a parità di condizioni, un sostanziale aumento di produttività operando con scCO₂. Inoltre il catalizzatore spento, dopo l'uso con solventi liquidi, recupera *performance* quando trattato con scCO₂.
3. La terza fase è stata il confronto tra catalizzatori convenzionali e nuovi sistemi supportati su materiali mesoporosi di tipo Al/SBA e Al/MCM. Questi ultimi si sono mostrati meno efficienti sia sotto l'aspetto dell'attività iniziale che del recupero. Gli esperimenti CF hanno mostrato che, in tempi variabili da 20 a 60 minuti, nelle condizioni di reazione selezionate (90 bar, 100 °C) l'attività catalitica di tutti i sistemi, sia su γ -Al₂O₃ che su matrici mesoporose, scende a zero. Tuttavia, mentre i primi (su γ -Al₂O₃) possono essere riattivati e riciclati, i secondi (su Al/SBA e Al/MCM) si disattivano in maniera graduale ed irreversibile.
4. La quarta ed ultima fase è stata dedicata all'estensione sintetica della procedura CF-scCO₂. Analogamente alle condizioni *batch*, anche la procedura CF si è rivelata adatta ad altre α -olefine quali l'1-esene e l'1-decene che hanno fornito i corrispondenti prodotti di *self*-metatesi (rispettivamente 5-decene e 9-ottadecene) con elevate selettività.

Capitolo 2

2 Risultati

2.1 Preparazione dei catalizzatori

I catalizzatori solidi impiegati in questo lavoro di Tesi sono stati sintetizzati a partire da ammonio perrenato, come precursore della fase attiva, e differenti supporti inorganici quali allumina commerciale e silicoalluminati mesoporosi.

2.1.1 Re_2O_7 supportato su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

I dati di letteratura indicano che, tra i supporti convenzionali per catalizzatori di metatesi a base di Re, l'allumina in fase gamma sembra garantire le migliori prestazioni.^{33,}

¹²¹ Questo materiale ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), reperibile commercialmente, è stato quindi scelto per la preparazione dei primi sistemi catalitici. Sono state seguite due differenti procedure:

- a) *Impregnazione a umido (W)*. Secondo una procedura già riportata e precedentemente impiegata anche dal nostro gruppo di ricerca,^{30, 32, 128} sono stati sintetizzati due campioni catalitici mediante impregnazione di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ commerciale (Alfa Aesar, $A_s = 257\text{m}^2/\text{g}$) con una soluzione acquosa di NH_4ReO_4 , seguita da essiccazione (50 °C, 100 mbar, 1 ora) e calcinazione ad alta temperatura in flusso di aria (550 °C, 4 ore).
- b) *Thermal spreading (TS)*. La tecnica TS, documentata da vari Autori,^{35-40, 129} prevede la realizzazione di una miscela meccanica del precursore NH_4ReO_4 e del supporto ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $A_s = 257\text{ m}^2/\text{g}$), seguita da macinazione su mortaio e successiva calcinazione ad alta temperatura in flusso d'aria (500 °C, 8 ore).

I 3 campioni ottenuti dai metodi a) e b) sono stati preparati in modo da avere un tenore di reno teorico del 7% in peso in accordo al valore più frequentemente indicato in letteratura.^{30, 129} Alcune caratteristiche, tra le quali le sigle identificative di questi catalizzatori, sono riportate in Tabella 2.1.

Tabella 2.1 – Principali caratteristiche dei catalizzatori di $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparati per impregnazione ad umido

Sigla catalizzatore	Supporto		Precursore	Metodo di preparazione	Quantità preparata (g)
	Tipo	A_s (m^2/g) ^a			
Re-Al _W -B1	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AlfaAesar)	257	NH_4ReO_4	Impregnazione a umido	5
Re-Al _W -B2					7
Re-Al _{T5} -B1				<i>Thermal spreading</i>	7

^a Area superficiale fornita dal produttore

2.1.2 Re_2O_7 supportato su materiali mesoporosi

Come supporti alternativi alla convenzionale $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, in questo lavoro di Tesi sono stati utilizzati materiali mesoporosi del tipo Al/SBA-15 ed Al/MCM-41 con differenti rapporti Si/Al. Benché questi solidi siano stati integralmente preparati e caratterizzati dal *Laboratory for Advanced Catalysis and Sustainability* della *School of Chemistry* della *University of Sydney*, con il quale il nostro gruppo ha una collaborazione attiva da alcuni anni, nel successivo paragrafo verranno forniti alcuni dettagli utili a comprendere non solo la tecnica di sintesi ma anche le proprietà strutturali di questi supporti.

2.1.2.1 Preparazione materiali mesoporosi

La preparazione dei supporti di tipo SBA e MCM è avvenuta in maniera sostanzialmente diversa.

Al/MCM. I materiali di tipo Al/MCM sono stati ottenuti mediante un singolo passaggio sintetico¹³⁰ con l'impiego di tetradeciltrimetilammonio bromuro (*Myristyltrimethyl ammonium bromide*, Sigma-Aldrich) come *structure directing agent* (templante organico). Una volta sciolto il tensioattivo in acqua sono stati aggiunti sodio alluminato e sodio silicato nelle desiderate proporzioni per avere prodotti finali con un rapporto Si:Al nel range 5-40. La miscela risultante è stata fatta reagire a 100 °C per diversi giorni e successivamente, dopo filtrazione e lavaggio con acqua, il solido risultante è stato calcinato a 540 °C prima in flusso di azoto e poi in flusso d'aria per alcune ore. Con questo metodo sono stati ottenuti quattro campioni Al/MCM. La caratterizzazione di questi materiali, condotta dal gruppo Australiano che ne ha condotto la sintesi, è avvenuta mediante misure BET (*Brunauer, Emmet e Teller*) e BJH (*Barrett, Joyner e Halenda*) per ottenere area superficiale, volume e diametro dei pori e

determinazioni ICP-OES (*inductively coupled plasma – optical emission spectroscopy*) e TEM (*transmission electron microscopy*) per definire altre proprietà morfologico-strutturali.

La Tabella 2.2 riporta le sigle identificative dei vari supporti ed i risultati delle analisi di fisisorbimento. A titolo di esempio la Figura 2.1 a) mostra la curva di assorbimento-desorbimento di azoto utilizzata per la determinazione dell'area superficiale del campione Al/MCM-3.

Tabella 2.2 – Caratteristiche fisiche dei quattro materiali del tipo Al/MCM

Sigla campione	Si:Al (teorico)	Si:Al (reale) ^a	A _s (m ² /g) ^b	V _p (cm ³ /g) ^c	D _p (nm) ^d
Al/MCM-1	5:1	n.d.	729	0.81	3.87
Al/MCM-2	10:1	n.d.	913	0.86	2.56
Al/MCM-3	20:1	n.d.	1066	0.95	2.65
Al/MCM-4	40:1	n.d.	1051	0.76	2.38

^a Il rapporto Si:Al reale non ci è stato fornito dal gruppo che ha eseguito la caratterizzazione

^b Area superficiale determinata utilizzando il metodo BET (fisisorbimento di azoto a 77°K)

^c Volume medio dei pori

^d Diametro medio dei pori

Sempre a titolo d'esempio, la Figura 2.1 b) mostra invece l'immagine TEM relativa al campione Al/MCM-3 dalla quale si può evincere la struttura tridimensionale ordinata del supporto. Analoghe conclusioni sono state possibili dall'analisi TEM degli altri materiali (Al/MCM-1, -2, e -4) che, per brevità, non sono qui riportate.

IMMAGINE RIMOSSA PER ECCESSIVE DIMENSIONI DEL FILE

Figura 2.1 - a) Curva di assorbimento-desorbimento di N₂ del campione Al/MCM-3 **b)** Immagine TEM del campione Al/MCM-3

Al/SBA. La sintesi dei materiali di tipo Al/SBA è avvenuta in due passaggi. Nel primo step si è provveduto alla preparazione del solido SBA puramente siliceo impiegando come *structure directing agent* un copolimero ambifilico a tre blocchi, designato come EO₂₀PO₇₀EO₂₀, commercializzato da BASF con il nome di Pluronic P123. Secondo una metodologia riportata in letteratura,¹³⁰ ad una soluzione di P123 in HCl è stato aggiunto tetraetossisilano (TEOS) che, dopo un tempo prefissato a 40 °C, ha iniziato la gelazione depositandosi sul polimero organico originando, così, un silicato mesoporoso. Questo è

stato poi filtrato e calcinato. Mediante questa procedura sono stati preparati due silicati mesoporosi. In Tabella 2.3 sono riportate le caratteristiche fisiche dei materiali determinate mediante BET e le relative sigle identificative.

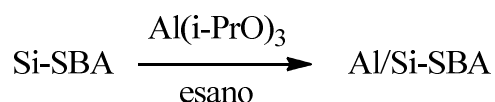
Tabella 2.3 - Caratteristiche fisiche dei due silicati mesoporosi Si-SBA

Sigla silicato	A_s (m ² /g) ^a	V_p (cm ³ /g) ^b	D_p (nm) ^c
Si-SBA-1	747	1.09	5.8
Si-SBA-2	901	1.30	5.8

^a Area superficiale determinata utilizzando il metodo BET (fisisorbimento di azoto a 77°K)

^b Volume medio dei pori

^c Diametro medio dei pori



Schema 2.1 - Graffaggio di alluminio sui materiali mesoporosi SBA. Al(i-PrO)₃ = iso-propossido di alluminio

Nel secondo passaggio, i silicati SBA di Tabella 2.3 hanno subito un processo di graffaggio di alluminio basato sul metodo, riportato da Mokaya, che prevede la reazione di gruppi silanolo (SiOH) superficiali dello SBA con *i*-propossido di Al, in ambiente non acquoso (Schema 2.1).¹³¹

Con questa procedura sono stati ottenuti quattro solidi differenziati per le percentuali relative di Si e Al.

Come per i supporti Al/MCM, anche gli Al/SBA sono stati caratterizzati mediante misure BET ed analisi ICP-OES e TEM. I risultati BET e ICP sono riportati in Tabella 2.4

Tabella 2.4 - Caratteristiche fisiche dei quattro materiali del tipo Al/SBA

Sigla silicato	Sigla campione	Si:Al (teorico)	Si:Al (reale) ^a	A _s (m ² /g) ^b	V _p (cm ³ /g) ^c	D _p (nm) ^d
Si-SBA-1	Al/SBA-1	5:1	5.4:1	573	0.932	6.5
	Al/SBA-2	10:1	14.2:1	765	1.15	6.0
Si-SBA-2	Al/SBA-3	20:1	22.7:1	748	1.25	5.9
	Al/SBA-4	40:1	45.3:1	819	1.19	5.8

^a Rapporto Si:Al percentuale determinato mediante ICP-OES

^b Area superficiale determinata utilizzando il metodo BET (fisisorbimento di azoto a 77°K)

^c Volume medio dei pori

^d Diametro medio dei pori

A titolo d'esempio, la Figura 2.2 mostra rispettivamente la curva di assorbimento-desorbimento di azoto ed un'immagine TEM del campione Al/SBA-2. Quest'ultima, in particolare, mostra la struttura ordinata del solido.

IMMAGINE RIMOSSA PER ECCESSIVE DIMENSIONI DEL FILE

Figura 2.2 - a) Curva di assorbimento-desorbimento di N₂ del campione Al/SBA-2 **b)** Immagine TEM del campione Al/SBA-2

In generale, gli studi di questi materiali hanno dimostrato che l'Al si inserisce nella struttura del silicato incrementandone l'acidità (di Bronsted), ma non alterando la struttura ordinata del silicato mesoporoso d'origine.¹³¹

2.1.2.2 Preparazione di catalizzatori supportati su solidi mesoporosi

Impregnazione a umido. 7 degli 8 solidi mesoporosi Al/MCM e Al/SBA descritti nel precedente paragrafo, in particolare Al/MCM-1, -3, -4 e Al/SBA-1, -2, -3, -4 sono stati utilizzati come supporti per la preparazione di un set di catalizzatori di metatesi. Per tale scopo è stata impiegata la medesima procedura di impregnazione a umido riportata per la γ -Al₂O₃.

I solidi mesoporosi sono stati impregnati con una soluzione acquosa del precursore (NH₄ReO₄) in modo da ottenere un tenore di metallo pari al 7% in peso. Ogni campione è stato quindi essiccato (50 °C, 100 mbar, 1 ora) e calcinato in flusso d'aria (550°C, 4 ore).

Thermal Spreading. Per questioni di tempo, solo uno dei supporti mesoporosi, in particolare Al/MCM-1 (Tabella 2.2), è stato impiegato per la preparazione di un catalizzatore

via *thermal spreading*. Con procedura analoga a quella descritta per la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, è stata dapprima realizzata una miscela meccanica di ammonio perrenato e del supporto mesoporoso per macinazione su mortaio. Questa è poi stata calcinata ad alta temperatura in flusso d'aria (500 °C, 8 ore).

Per una descrizione più dettagliata delle metodologie di preparazione seguite si rimanda alla parte sperimentale.

La Tabella 2.5 riassume le sigle identificative e le principali caratteristiche dei catalizzatori supportati su solidi mesoporosi.

Tabella 2.5 - Principali caratteristiche dei catalizzatori preparati per impregnazione ad umido e *Thermal spreading* di ammonio perrenato su materiali mesoporosi

Sigla catalizzatore	Supporto		Precursore	Metodo di preparazione	Quantità preparata (g)
	Tipo	Rapporto Si:Al ^a			
Re-SBA _w -1-B1	Al/SBA-1	5:1	NH ₄ ReO ₄	Impregnazione a umido	2.5
Re-SBA _w -2-B1	Al/SBA-2	10:1			2.5
Re-SBA _w -3-B1	Al/SBA-3 ^b	20:1			2.5
Re-SBA _w -3-B2					2.5
Re-SBA _w -4-B1	Al/SBA-4	40:1			2.5
Re-MCM _w -1-B1	Al/MCM-1	5:1			2.5
Re-MCM _w -3-B1	Al/MCM-3	20:1			2.5
Re-MCM _w -4-B1	Al/MCM-4	40:1			2.5
Re-MCM _{TS} -1-B1	Al/MCM-1	5:1		<i>Thermal spreading</i>	2.5

^a Valori teorici

^b Con il supporto Al/SBA-3, sono stati preparati due *batch* (rispettivamente B1 e B2)

2.2 Caratterizzazione catalizzatori

I catalizzatori preparati sono stati successivamente caratterizzati grazie alla collaborazione con tre gruppi di ricerca del Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi dell'Università Ca' Foscari Venezia. In particolare, ci si è avvalsi dell'aiuto di:

- Prof.ssa M. Signoretto per la valutazione dell'area superficiale e della dimensione dei pori mediante misure di fisisorbimento (assorbimento e desorbimento) di N₂ e l'analisi delle relative curve con i metodi BET e BJH;

- b) Professor E. Argese per le analisi ICP-OES per stabilire l'esatto tenore di renio depositato nei vari campioni;
- c) Prof.ssa P. Canton per le analisi TEM ed EDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) al fine di ottenere informazioni morfologico-strutturali.

Dati i tempi richiesti non è stato possibile effettuare le analisi di tutti i campioni, ma solo di quelli ritenuti rappresentativi. In totale sono stati scelti quattro *batches* catalitici dei quali: due di $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, preparati rispettivamente per impregnazione a umido e *thermal spreading*; uno di Re_2O_7 , supportato su Al/SBA, ed uno su Al/MCM, entrambi preparati per impregnazione. In alcuni casi, per poter capire meglio l'eventuale influenza del deposito del metallo sulle caratteristiche del campione, le misure sono state eseguite sul supporto tal quale e sul catalizzatore finale, sia prima che dopo la dispersione del renio ossido.

Per una descrizione dettagliata delle metodologie di caratterizzazione seguite si rimanda alla parte sperimentale.

I risultati sono riportati in Tabella 2.6.

Tabella 2.6 - Valori di area superficiale, dimensione dei pori, tenore di Re e dimensioni delle particelle di Re per alcuni catalizzatori e dei relativi supporti

Supporto			Sigla Catalizzatore	$A_s(\text{m}^2/\text{g})^a$	$D_p(\text{nm})^c$	%Re (%m/m) ^e	Dimensioni Re (nm) ^f
Tipo	$A_s(\text{m}^2/\text{g})^a$	$D_p(\text{nm})^c$					
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	257 ^b	n/d ^d	Re-Al _W -B2	206	5.9	7.08	0.2-0.4
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	257 ^b	n/d ^d	Re-Al _{TS} -B1	n.d.	n.d.	7.08	n.d.
Al/SBA-3	748	6.6	Re-SBA _W -3-B2	535	6.5	7.11	< 1
Al/MCM-1	729	5.1	Re-MCM _W -1-B1	403	5.8	8.48	≤ 2

^a Valori di area superficiale determinati utilizzando il metodo BET (fisisorbimento di azoto a 77°K)

^b Valore di area superficiale fornito dal produttore

^c Volume medio dei pori

^d Valore non fornito dal produttore

^e Tenore di Re determinato via ICP-OES

^f Dimensioni delle nano particelle di Re determinate via TEM

Si può notare un generale calo dell'area superficiale del supporto a seguito del deposito del metallo, mentre il tenore effettivo di Renio nei vari catalizzatori rispecchia

sostanzialmente quello atteso teoricamente con uno scarto non superiore all'1.5%; eccezione fatta per il Re-MCM_W-1-B1 per il quale risulta evidentemente sovrastimato.

Caratterizzazione TEM del catalizzatore Re₂O₇/γ-Al₂O₃

La Figura 2.3 mostra un particolare dell'analisi TEM del catalizzatore Re-Al_W-B2.

IMMAGINE RIMOSSA PER ECCESSIVE DIMENSIONI DEL FILE

Figura 2.3 - Immagine TEM del catalizzatore Re-Al_W-B2 **a)** struttura del supporto γ-Al₂O₃ **b)** nanoparticelle di Renio supportato

Nell'immagine a sinistra (a) è evidenziata la struttura aciculare tipica della γ-Al₂O₃. Nell'ingrandimento di destra (b) si nota la presenza del Re in forma di nanoparticelle con dimensioni dell'ordine di 0.2-0.4 nm.

Per il campione Re-Al_W-B2 la presenza del metallo è stata confermata anche mediante analisi EDX. Questa è stata condotta presso il Dip.to di Chimica dell'Università di Torino (Dott.ssa G. Cerrato). La Figura 2.4 riporta lo spettro ottenuto, nel quale si possono osservare i segnali dovuti al Re, all'Al e all'O del supporto ed al Cu di cui è costituita la griglia impiegata per le analisi TEM.

IMMAGINE RIMOSSA PER ECCESSIVE DIMENSIONI DEL FILE

Figura 2.4 - Spettro EDX del catalizzatore Re-Al_W-B2

Caratterizzazione TEM del catalizzatore Re-SBA_W-3-B2

La Figura 2.5 mostra due particolari dell'analisi TEM del catalizzatore Re-SBA_W-3-B2. Sono state notate due caratteristiche: *i)* il catalizzatore appena preparato mantiene la struttura ordinata a canali tipica del supporto (Al/SBA) dal quale viene ottenuto;

IMMAGINE RIMOSSA PER ECCESSIVE DIMENSIONI DEL FILE

Figura 2.5 - TEM del catalizzatore Re-SBA_W-3-B2 appena preparato

ii) anche operando a vari ingrandimenti non si evidenzia mai la presenza del Re che, tuttavia, è stata confermata dall'analisi elementare via EDX come mostrato in Figura 2.6.

IMMAGINE RIMOSSA PER ECCESSIVE DIMENSIONI DEL FILE

Figura 2.6 – Analisi EDX del campione Re-SBA_w-3-B2

Questo fatto suggerisce che il metallo si trovi disperso in forma di nanoparticelle con dimensioni < 1 nm migrate all'interno della struttura mesoporosa del supporto, che ne maschera completamente la traccia.

Caratterizzazione TEM del catalizzatore Re-MCM_w-1-B1

Il catalizzatore Re-MCM_w-1-B1 mantiene integra la struttura ordinata a canali tipica del supporto (Al/MCM) dal quale viene ottenuto. Ciò è evidenziato dalle immagini di Figura 2.7, in particolare dalla zona centrale, ulteriormente zoomata a sinistra, dove è ben visibile la rigatura corrispondente alle tracce dei canali.

IMMAGINE RIMOSSA PER ECCESSIVE DIMENSIONI DEL FILE

Figura 2.7 - Le struttura a canali del catalizzatore fresco Re-MCM_w-1-B1

L'analisi TEM mostra, inoltre, la presenza di nanoparticelle di Re di dimensioni ≤ 2 nm (aloni scuri di Figura 2.8 in alto), confermata dall'analisi EDX (Figura 2.8, in basso).

IMMAGINE RIMOSSA PER ECCESSIVE DIMENSIONI DEL FILE

Figura 2.8 - Nanoparticelle di Re (in alto) ed analisi EDX (in basso) del campione Re-MCM_w-1-B1

2.3 Il sistema in flusso continuo

Il sistema per condurre reazioni in flusso continuo con l'impiego di CO₂ compressa come solvente/carrier è schematizzato in Figura 2.9.

Esso è stato realizzato, sul modello già impiegato dal nostro gruppo di ricerca presso i laboratori della *School of Chemistry* della *University of Nottingham* (UK), per condurre sia la fase di attivazione dei catalizzatori che la reazione di metatesi in un unico reattore in atmosfera controllata.

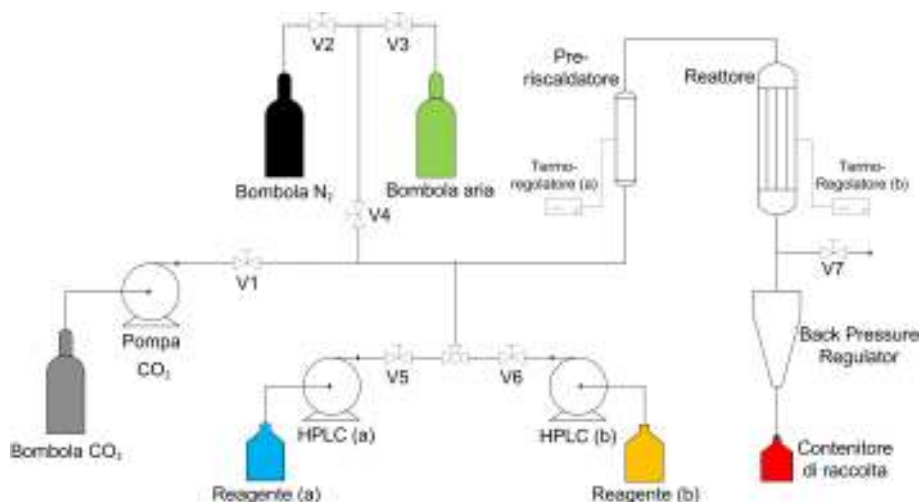


Figura 2.9 – Schema a blocchi del sistema per il flusso continuo

L'intera apparecchiatura si compone di 5 parti principali:

a) Una sezione pompe, costituita da tre pompe: una a doppia testata (PU-2080 Jasco) per la CO₂ e due gemelle per HPLC (a e b). La prima, raffreddata ad effetto Peltier, preleva la CO₂ liquida da una bombola con pescante e la comprime alla pressione di esercizio nella linea connessa alla zona di premiscelazione/reazione. Le pompe HPLC, con portata variabile da 0.05 a 20.0 mL/min, sono usate per il pompaggio dell'olefina reagente e, qualora necessario, di un solvente liquido. Tutte e tre le pompe possono essere programmate per controllare, indipendentemente, la velocità di flusso dei solventi e dei substrati e permettendo di pompare fluidi fino a pressioni molto elevate (anche 200 atm).

b) Una camera di premiscelazione, costituita da un cilindro in acciaio riempito con lana di vetro, all'interno del quale il flusso di olefina e CO₂ viene miscelato e preriscaldato prima di raggiungere il reattore. Essa è avvolta da una maglia riscaldante collegata ad un termoregolatore che ne controlla costantemente la temperatura.

c) Un reattore, montato a valle della camera di premiscelazione, costituito da un cilindro in acciaio inox lungo 12 cm di volume variabile a seconda del diametro (circa 0.85 o 3.5 cm³) riempito con il catalizzatore ed opportunamente termostato mediante termoregolatore equipaggiato di termocoppie di potenza e controllo.

d) Un *back pressure regulator* (BPR), la cui funzione è monitorare e mantenere costante la pressione di esercizio per rendere il sistema stabile e affidabile durante tutto il processo in flusso continuo. Per tale ragione viene impostato per far uscire, solo ad una determinata

pressione, dal reattore la miscela di reazione, in forma di aerosol, che viene campionata condensandola ad intervalli di tempo stabiliti e le frazioni così raccolte vengono analizzate via GC/MS.

e) Una linea di attivazione, tramite la quale possono essere inviati i gas, aria ed azoto, necessari per l'attivazione del catalizzatore intercettando l'alimentazione del reattore a CO₂ e/o reagenti liquidi tramite il sistema di valvole V1 e V5-V6.

Ulteriori dettagli sul funzionamento dell'apparecchiatura CF e sulle caratteristiche dei vari componenti sono descritti nella sezione sperimentale.

2.4 Test di reattività

I test di reattività sono stati eseguiti studiando la *self*-metatesi di olefine terminali a 6, 8 e 10 atomi di C. In particolare, l'1-ottene è stato scelto come olefina modello, con la quale, in condizioni di flusso continuo, si è indagato a fondo il comportamento della reazione in funzione del solvente, delle portate di olefina e CO₂ come carrier, della natura del catalizzatore impiegato e del suo possibile riciclo. Per questioni di tempo non è stato possibile esaminare ogni singolo aspetto per ciascuno dei catalizzatori preparati.

I risultati dei test preliminari di reattività CF condotti presso l'Università di Nottingham, dei quali si è accennato nella sezione introduttiva, sono stati impiegati come base di partenza per fissare alcune delle modalità e delle variabili operative. Le quali sono: temperatura e pressione della fase di attivazione del catalizzatore e di reazione, il metodo di campionamento, l'analisi dei prodotti e la pulizia del letto catalitico a ciclo ultimato. Infatti: *i*) l'attivazione standard del catalizzatore è avvenuta sempre mediante calcinazione a 550 °C in flusso di aria (2.5 ore) e quindi in flusso di N₂ (1.5 ore); *ii*) per tutti i test la fase di reazione è stata condotta a 90 bar e a 100 °C (densità CO₂ = 0.164 g/mL); *iii*) il campionamento della miscela di reazione è avvenuto a tempi prestabiliti e per intervalli regolari di 5 minuti, condensando l'aerosol in uscita dal BPR in provette immerse in bagno di acqua e ghiaccio, tappate con cotone per evitare trascinamento di olefine leggere durante l'espansione del gas, ed è stato quindi analizzato via GC/MS; *iv*) al termine della reazione, il letto catalitico è stato lavato con un flusso di acetone di 1.5 mL/min per 20 minuti a 100 °C.

Le fasi di attivazione e reazione sono state condotte sequenzialmente nello stesso reattore termostato all'occorrenza.

Se non diversamente specificato, i reattori utilizzati nei tests di reattività hanno volumi di 0.85 cm^3 ($L = 12 \text{ cm}$, $\phi = 0.3 \text{ cm}$).

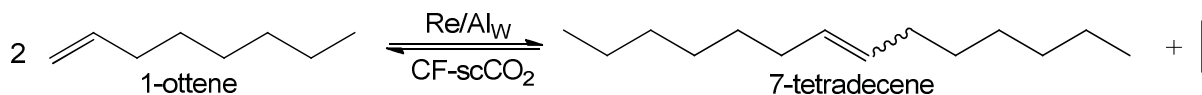
Ulteriori dettagli sono disponibili nella sezione della parte sperimentale.

2.4.1 Self-metatesi di 1-ottene su catalizzatori $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

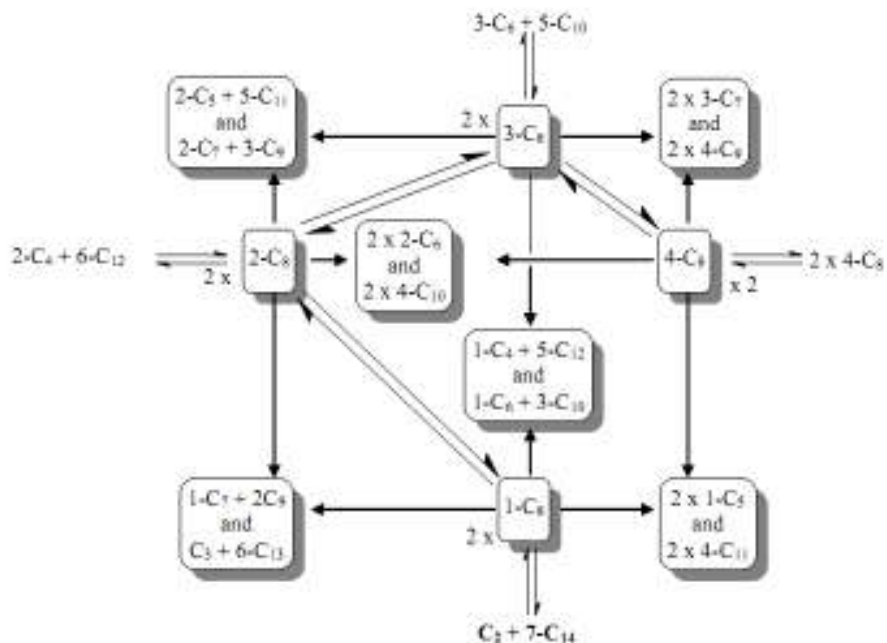
Nel presente lavoro di Tesi è stato studiato nel dettaglio il comportamento dei catalizzatori $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparati per impregnazione ad umido (Re-Al_W-B1 e Re-Al_W-B2), mentre l'analogo sistema ottenuto per *thermal spreading* (Re-Al_{TS}-B1) è stato usato per un solo esperimento di confronto.

Per iniziare l'indagine, la reazione di metatesi dell' 1-ottene, scelto come substrato di riferimento, è stata condotta impiegando due reattori riempiti con i catalizzatori Re-Al_W-B1 e Re-Al_W-B2 in quantità pari rispettivamente a 1.23 g e 1.18 g. In entrambi i casi le condizioni operative sono state: 100 °C, 90 bar e portate di reagente (1-ottene) e carrier (CO₂) rispettivamente di 0.05 mL/min e 1 mL/min.

Le analisi GC/MS delle miscele di reazione hanno evidenziato un prodotto principale di *self*-metatesi, il 7-tetradecene (Schema 2.2), accompagnato da isomeri dell'1-ottene (2-, 3-, e 4-ottene) ed olefine lineari C₉-C₁₇. L'origine di questi prodotti, la quale verrà meglio trattata nella discussione, è in linea con quanto precedentemente riportato dal nostro gruppo di ricerca¹²¹, e si può razionalizzare secondo lo Schema 2.3.¹³² Nelle condizioni di reazione impiegate, l'1-ottene può isomerizzare e l'insieme delle quattro olefine C₈ che si ottengono possono dare sia reazioni di *self*- che di *cross*-metatesi, originando a loro volta olefine da C₃ a C₁₃.



Schema 2.2 - *Self*-metatesi dell' 1-ottene catalizzata da $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in scCO_2 come carrier in condizioni di flusso continuo



Schema 2.3 - Prodotti di *self*- e *cross*-metatesi dell'1-ottene e dei suoi isomeri

Solo gli alcheni $\text{C}_9\text{-C}_{13}$ più pesanti dell'1-ottene e gli isomeri C_8 sono stati identificati al GC/MS, mentre quelli più leggeri $\text{C}_3\text{-C}_7$, per difficoltà analitiche e di campionamento legate alla loro volatilità (alcuni sono gassosi), non sono stati considerati.

In analogia allo Schema 2.3, anche il 7-tetradecene può subire reazioni di *self*- e *cross*-metatesi che spiegano la presenza di altre olefine a peso molecolare più elevato $\text{C}_{15}\text{-C}_{17}$.

Da queste considerazioni, poiché l'1-ottene ed i suoi isomeri sono tutti reagenti di *self*- e *cross*-, si è assunto di definire la conversione di reazione attraverso la seguente equazione:

$$\text{Conversione } \% \text{ (GC/MS)} = 100 - \sum [(\% \text{ di 1-ottene}) + (\% \text{ di 2-, 3-, 4-ottene})] \quad (1)$$

mentre la selettività di *self*-metatesi (selettività C_{14}) come:

$$\text{Selettività } \text{C}_{14} \% \text{ (GC/MS)} = \left[\frac{(\% \text{ 7-tetradecene})}{\sum (\% \text{ prodotti di metatesi self+cross } \text{C}_9\text{-C}_{17})} \right] \times 100 \quad (2)$$

La Figura 2.10 a) mostra i profili di reazione ottenuti dall'analisi GC/MS delle miscele di reazione. Per entrambi i *batches* catalitici, sono indicate la conversione di reazione e la selettività verso la formazione del prodotto di *self*-metatesi: il 7-tetradecene (Schema 2.3).

Nei primi 30-40 minuti di reazione i due catalizzatori hanno esibito un comportamento simile: la conversione (profili tratteggiati) si assesta piuttosto stabilmente a valori intorno al 50-60%, mentre la selettività, verso il 7-tetradecene, è molto elevata (>95%). Con il progredire della reazione, la conversione diminuisce gradualmente ed il comportamento dei due catalizzatori inizia a differenziarsi: dopo 1.5 ore entrambi i sistemi appaiono sensibilmente disattivati (conversione intorno al 10%), tuttavia, mentre in presenza di Re-Al_W-B1 la selettività di *self*-metatesi è ancora del 47%, la stessa (selettività) scende sostanzialmente a zero con Re-Al_W-B2. In base all'equazione (2), il complemento a 100% del valore della selettività C₁₄ è dato esclusivamente dalla somma dei prodotti di *cross*-metatesi C₉-C₁₇. Non si sono mai osservati altri sottoprodotti.

Per completare l'analisi, la Figura 2.10 b) illustra l'evoluzione nel tempo dei prodotti/reagenti 2-, 3-, e 4-ottene, isomeri dell'1-ottene. Con il progredire degli esperimenti, man mano che aumenta la quantità di 1-ottene non reagito (basse conversioni), è debolmente favorita la sua isomerizzazione ed aumenta gradualmente anche il totale (% GC/MS) di 2-, 3-, e 4-ottene.

Nel complesso, i risultati di questi primi test sono apparsi in linea con i dati raccolti dal nostro gruppo durante la sperimentazione all'Università di Nottingham (vedi introduzione). Pur essendo i due catalizzatori usati (Re-Al_W-B1 e Re-Al_W-B2) virtualmente identici, è plausibile che la differenza osservata sia dovuta ad una non perfetta riproducibilità della metodologia di impregnazione ad umido impiegata per la loro preparazione.

Lo studio è quindi proseguito articolandosi su tre differenti aspetti inediti : *i*) l'effetto della portata di reagente; *ii*) il riciclo del catalizzatore; *iii*) il confronto della CO₂ carrier con liquidi convenzionali.

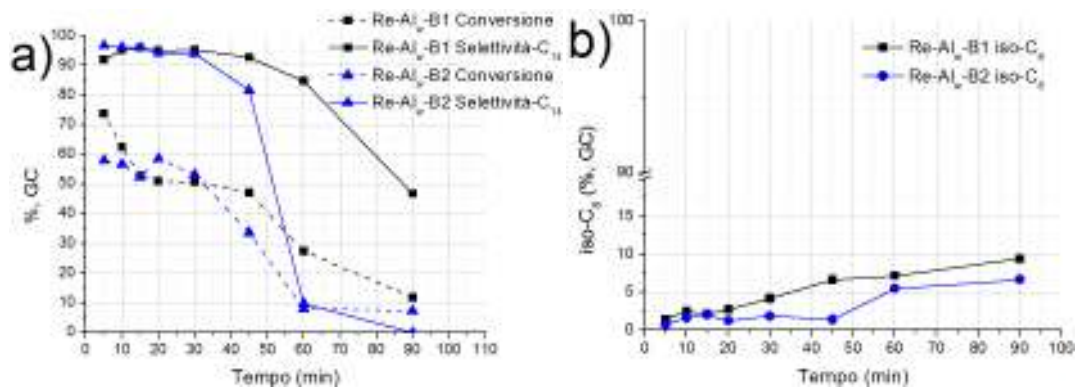


Figura 2.10 - *Self*-metatesi dell' 1-ottene (1 mL/min CO₂; 0.05 mL/min di 1-ottene; 100 °C; 90 bar) su catalizzatori Re-Al_W-B1 (profili neri) e Re-Al_W-B2 (profili blu). **a)** Conversione di reazione (linee tratteggiate) e selettività verso 7-tetradecene (linee continue) **b)** totale (%) di 2-, 3-, e 4-ottene (analisi GC/MS).

2.4.1.1 Effetto della portata di 1-ottene

In base ai risultati di Figura 2.10, il catalizzatore Re-Al_W-B1, il più attivo fra i due sistemi Re₂O₇/γ-Al₂O₃, è stato impiegato per indagare l'eventuale effetto della portata di 1-ottene reagente sul processo di *self*-metatesi. Sono stati paragonati esperimenti con tre differenti reattori, caricati rispettivamente con 1.20, 1.23 e 1.28 g del catalizzatore di scelta, ed operanti con portate (F) di olefina pari a 0.10, 0.05 e 0.02 mL/min.

I profili di conversione e di selettività verso il 7-tetradecene, ottenuti a 90 bar e 100 °C, sono mostrati in Figura 2.11. Il profilo blu corrispondente ad un flusso F = 0.05 mL/min è quello già indicato in Figura 2.10 a).

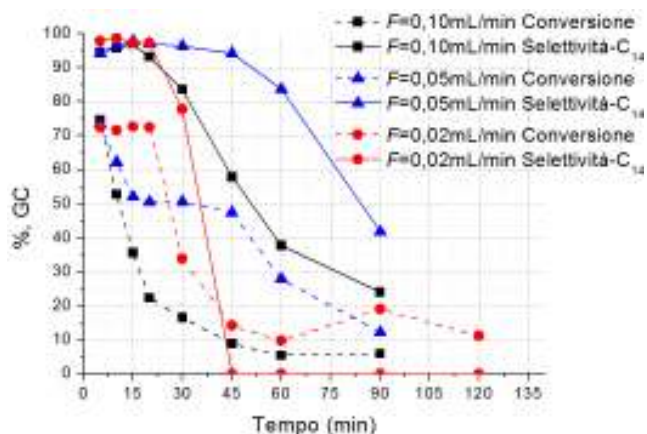


Figura 2.11 - Profili di conversione (linee tratteggiate) e selettività (linee continue) per il 7-tetradecene ottenuti durante la *self*-metatesi dell'1-ottene condotta a 100 °C e 90 bar sul catalizzatore Re-Al_W-B1. I profili neri, blu e rosso sono corrispondenti ad una portata di 1-ottene rispettivamente di 0.1, 0.05 e 0.02 mL/min. In tutti i casi, la portata di CO₂ è stata di 1 mL/min

Nei primi 5 minuti di reazione i valori di conversione e selettività sono praticamente identici in tutti gli esperimenti. Tuttavia, l'andamento successivo viene significativamente differenziato dalla velocità di flusso (F) del reagente, con l'aumento della quale si determina un generale calo della conversione. In particolare: *i*) con F = 0.02 mL/min (profilo rosso), conversione e selettività sono pressoché costanti, rispettivamente a 72 e 96%, per i primi 20 minuti, successivamente vi è un brusco calo di entrambe. La conversione si stabilizza intorno al 10% poiché persiste una blanda attività verso prodotti di *cross*, ma non avviene più *self*-metatesi (selettività C₁₄ ~ zero); *ii*) a F= 0.05 mL/min (profilo blu), per la descrizione si rimanda alla precedente Figura 2.10; *iii*) a F = 0.1 mL/min (profilo nero), conversione e selettività scendono gradualmente nel corso di tutto l'esperimento. Dopo 90 min l'attività residua è molto bassa (conversione ~ 5%), ma mantiene ancora una discreta formazione di 7-tetradecene (selettività a C₁₄ = 25%).

In tutti i casi appare evidente che il catalizzatore si disattiva, seppur con modalità diverse. La selettività di *self*-metatesi si mantiene a valori molto alti (>95%) purché la conversione non scenda sotto il 25-35%. Oltre questa soglia, quando il catalizzatore è pressoché spento (conversione 5-20%), la *self*-metatesi si riduce progressivamente in favore dei derivati delle reazioni di *cross*. Le ragioni di questo comportamento saranno approfondite nella sezione discussione.

Dal punto di vista operativo, poiché i migliori risultati in termini di durata di vita del catalizzatore (riferita alla stabilità sia della conversione di reazione che della selettività di *self*-metatesi nel tempo) sono stati ottenuti con portate di olefina e CO₂ (F_{C8} e F_{CO2}) pari rispettivamente a 0.05 e 1 mL/min, queste condizioni sono state scelte come riferimento per il prosieguo dello studio.

2.4.1.2 Riattivazione del catalizzatore

Uno dei principali vantaggi dell'uso di catalizzatori eterogenei consiste nel fatto che, spesso, essi possono essere riattivati *in situ* e riciclati. Purtroppo, come discusso nell'introduzione, nelle condizioni *batch* con CO₂ come solvente, il riciclo e riuso dei catalizzatori di Re-ossido per la metatesi è quanto mai difficile. Questo aspetto è perciò stato affrontato operando in flusso continuo. Per ognuno dei tre letti catalitici, descritti nella sezione precedente, sono stati eseguiti diversi cicli di riattivazione/reazione nelle condizioni ottimizzate dai precedenti esperimenti, ovvero: *i*) lavaggio a per 20 min a 100 °C con CO₂ (1 mL/min) e acetone (1.5 mL/min) al termine della reazione precedentemente condotta sul medesimo letto catalitico; *ii*) riattivazione per trattamento termico del letto catalitico a 550°C con un flusso d'aria (~80 mL/min) per 2.5 ore e quindi in N₂ (~80 mL/min) per 1.5 ore; *iii*) reazione a 90 bar, 100 °C, F_{C8} = 0.05 mL/min e F_{CO2} = 1 mL/min.

In Figura 2.12 sono mostrati i profili relativi a ciascun ciclo di riattivazione del letto catalitico impiegato con una portata di 1-ottene pari a 0.05 mL/min.

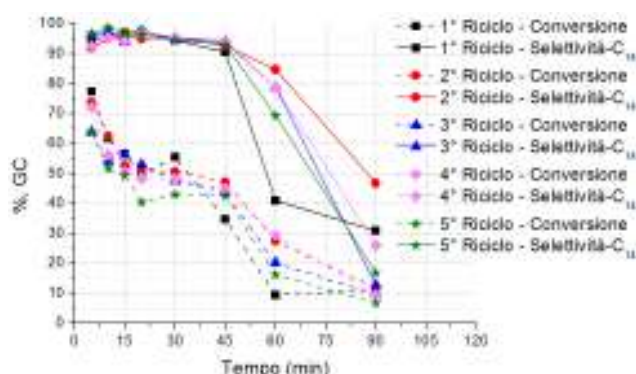


Figura 2.12 - Profili di conversione (linee tratteggiate) e selettività C₁₄ (linee continue) della *self*-metatesi dell'1-ottene (1 mL/min CO₂, 100 °C, 90 bar e 0.05 mL/min di C₈) su catalizzatore Re-Al_W-B1 per 5 successive riattivazioni/reimpieghi del catalizzatore

Si può osservare l'eccellente riproducibilità degli esperimenti che mostrano curve quasi sovrapposte, passando da una reazione alla successiva, dopo riattivazione del catalizzatore. Gli andamenti sono analoghi a quelli precedentemente descritti in Figura 2.10. In tutti i casi, dopo un iniziale declino nei primi 5-10 minuti, la conversione di reazione si stabilizza intorno al 50% nell'intervallo tra 15 e 45 minuti, per poi diminuire fino al 10% circa a 90 minuti. La selettività di *self*-metatesi rimane costantemente elevata al 90-95% nei primi ¾ d'ora di reazione scendendo poi al 25-40% a 90 minuti.

Al termine dell'ultima riattivazione, il letto catalitico è stato lavato con acetone/scCO₂ nelle condizioni precedentemente descritte (vedi test di reattività). Dopo rimozione del solvente dalla miscela di fine lavaggio, è stato ottenuto un olio viscoso (<40 mg) la cui analisi GC/MS ha suggerito la presenza di strutture idrocarburiche con pesi molecolari ≥300 (vedi Parte sperimentale). Il letto catalitico è stato quindi svuotato dal reattore e seccato in stufa da vuoto per una notte. Il catalizzatore spento (1.23 g) non ha mostrato apprezzabili variazioni in peso rispetto allo stesso appena caricato nel reattore (catalizzatore fresco).

Le stesse prove di riciclo sono state condotte anche operando con portate di olefina di 0.1 e 0.02 mL/min utilizzando sempre il catalizzatore Re-Al_W-B1. I profili di reazione, non riportati per brevità, hanno mostrato una sovrapposizione analoga a quella di Figura 2.12, con valori di conversione e selettività quasi sovrapponibili ai profili mostrati in Figura 2.11. Analoghi risultati sono stati ottenuti per quanto riguarda il lavaggio dei catalizzatori ed il recupero dei letti catalitici.

2.4.1.3 *Confronto della scCO₂ carrier con solventi liquidi convenzionali*

Aspetto cruciale di questo lavoro è stato il confronto delle prestazioni della scCO₂ come carrier per la metatesi in flusso continuo rispetto a liquidi organici convenzionali. Allo scopo sono stati scelti *n*-esano e toluene che sono solventi comunemente impiegati per condurre reazioni di metatesi.

Per garantire un paragone corretto, questi esperimenti sono stati eseguiti alla stessa temperatura e pressione usate per la scCO₂ ovvero 100 °C e 90 bar. Anziché inviare separatamente solvente e olefina nella linea di alimentazione del reattore, si è preferito pompare delle soluzioni liquide solvente/1-ottene, con titolo tale da riprodurre la stessa

frazione molare di olefina ($X_{C_8} = 1.396 \cdot 10^{-2}$) della miscela usata in precedenza con la $scCO_2$ ($F_{C_8} = 0.05$ mL/min ed $F_{CO_2} = 1$ mL/min). La frazione molare del reagente è infatti il parametro più appropriato quando si considerano miscele in sistemi supercritici perché, a differenza della concentrazione, X_{C_8} tiene conto sia della pressione di esercizio sia della densità e, quindi, anche dei fenomeni di solvatazione ad essa associati.⁴¹ Una prima prova è stata condotta inviando ad un reattore, caricato con il catalizzatore Re-Al_w-B1 (1.19 g), una soluzione di olefina in *n*-esano ad una portata pari a 2.98 mL/min. Una seconda prova invece, avendo ultimato il campione Re-Al_w-B1, è stata eseguita impiegando il catalizzatore Re-Al_w-B2 (1.2 g) ed una soluzione di olefina in toluene, preventivamente disareato, ad una portata di 2.45 mL/min. In entrambi i tests, le portate di soluzione sono state regolate per garantire un flusso di 1-ottene identico a quello usato per le prove in $scCO_2$, ovvero pari a 0.05 mL/min.

I profili di conversione e selettività C_{14} sono mostrati in Figura 2.13. Per una più facile comprensione degli effetti osservati sono stati aggiunti anche i profili corrispondenti alle reazioni precedentemente condotte in $scCO_2$ con i rispettivi catalizzatori Re-Al_w-B1 e Re-Al_w-B2 (Figura 2.10 a)).

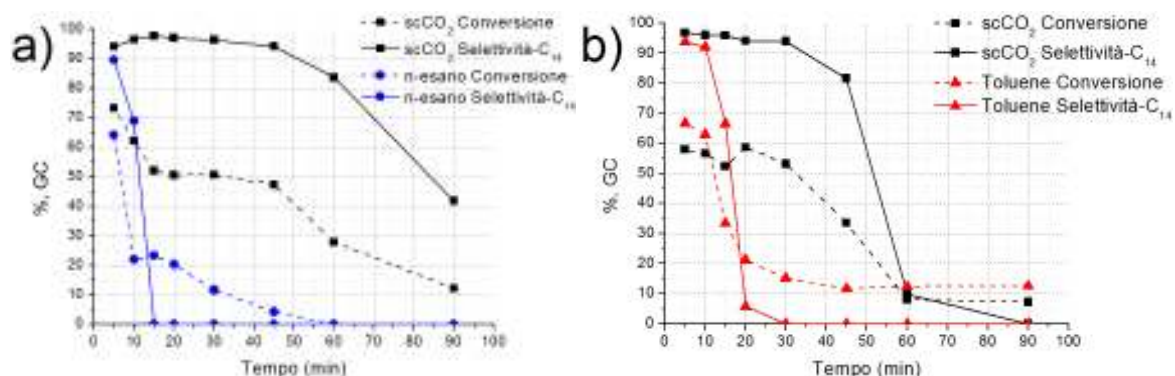


Figura 2.13 - Profili di conversione (linee tratteggiate) e selettività C_{14} (linee continue) della *self*-metatesi dell'1-ottene (100 °C; 90 bar); **a)** catalizzatore Re-Al_w-B1 in $scCO_2$ (nero) e *n*-esano (blu); **b)** catalizzatore Re-Al_w-B2 in $scCO_2$ (nero) e toluene (rosso)

I risultati non lasciano spazio a dubbi quanto al vantaggio della CO_2 come carrier alternativo ai liquidi convenzionali per la metatesi in flusso continuo. Con entrambi i letti catalitici, praticamente in ogni istante della reazione, i valori di conversione dell'1-ottene e di selettività di *self*-metatesi per la reazione condotta con $scCO_2$ [Figura 2.13 a) e b) profili

neri] si sono mostrati nettamente maggiori di quelli corrispondenti ottenuti sia con *n*-esano [Figura 2.13 a) profilo blu] che con toluene [Figura 2.13 b) profilo rosso].

Ulteriori esperimenti hanno dimostrato che dopo le reazioni con *n*-esano e toluene i catalizzatori esausti possono recuperare le loro prestazioni qualora riutilizzati in *scCO*₂. Per esaminare questo aspetto, al termine della reazione condotta in toluene (Figura 2.13 b), il relativo reattore, contenente il catalizzatore Re-Al_w-B2 esausto, è stato dapprima lavato per 20 min a 100 °C con acetone (1.5 mL/min) e *scCO*₂ (1mL/min), riattivato (550 °C, aria/N₂) e reimpiegato per la reazione di metatesi secondo le condizioni “standard” precedentemente descritte. In particolare, sono stati condotti 3 cicli successivi di riattivazione/reazione in *scCO*₂.

I risultati sono riportati in Figura 2.14 dove, accanto ai profili di conversione di reazione e selettività C₁₄ ottenuti in toluene (curve blu) e dei tre successivi ricicli in *scCO*₂ (nell’ordine, curve arancio, verde e fucsia), è stato indicato anche il profilo corrispondente ottenuto in *scCO*₂ con il catalizzatore fresco Re-Al_w-B2. (vedi Figura 2.10 a))

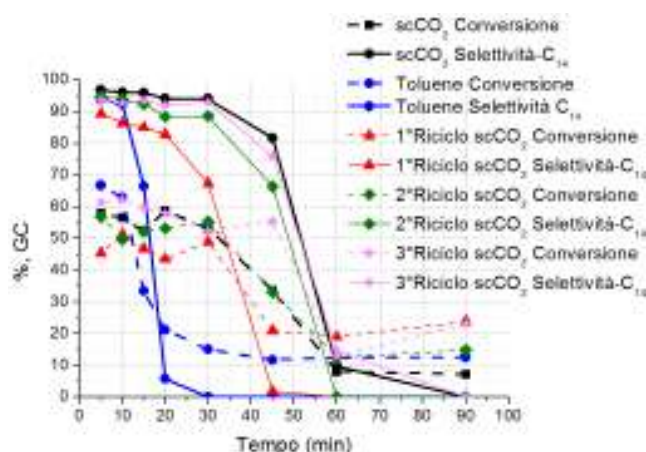


Figura 2.14 - Profili di conversione (linee tratteggiate) e selettività C₁₄ (linee continue) della *self*-metatesi dell’1-ottene (100 °C, 90 bar) su catalizzatore fresco Re-Al_w-B2 in toluene (blu) e reimpiegato per 3 successivi ricicli in *scCO*₂ (in ordine: rosso, verde e fucsia). Per confronto i profili (nero) in *scCO*₂ su un differente letto catalitico fresco di Re-Al_w-B2

Già dal primo riciclo in *scCO*₂, la conversione e la selettività di reazione aumentano rispetto ai valori ottenuti in toluene. Questo miglioramento è quindi continuato nei ricicli successivi al punto che, dopo il 3° esperimento, il profilo complessivo di reazione (curve fucsia) è divenuto sostanzialmente confrontabile a quello relativo al catalizzatore Re-Al_w-B2

fresco impiegato in scCO_2 (curve nere). In altre parole, la notevole disattivazione osservata nei solventi liquidi appare reversibile: la scCO_2 come carrier ha mostrato la capacità di ripristinare efficacemente le performance catalitiche del letto.

2.4.2 Self-metatesi di 1-ottene su catalizzatori mesoporosi

I tests di reattività condotti con l'impiego dei catalizzatori supportati su materiali mesoporosi (Re/Al-MCM e Re/Al-SBA) sono stati eseguiti nelle condizioni operative precedentemente identificate come ottimali per gli analoghi sistemi convenzionali Re/ γ - Al_2O_3 . In particolare: 100 °C, 90 bar, flussi di 1-ottene e CO_2 pari rispettivamente a 0.05 mL/min e 1 mL/min.

2.4.2.1 Catalizzatori mesoporosi preparati mediante impregnazione

Sono stati eseguiti tests con tutti i catalizzatori supportati su Al/SBA e Al/MCM preparati mediante impregnazione ad umido (Tabella 2.5). Va subito detto che, a causa della minore densità apparente di questi solidi,^a i reattori convenzionalmente utilizzati per questo studio (0.85 cm^3 , $\varnothing = 0.3 \text{ cm}$, $L = 12 \text{ cm}$) sono stati riempiti con una quantità di catalizzatore pari solo ad $\frac{1}{4}$ (~ 0.3 g) rispetto a quella impiegata per i sistemi Re/ γ - Al_2O_3 (~ 1.2 g).

A titolo di esempio, la Figura 2.15 mostra i profili di conversione di reazione e selettività verso il 7-tetradecene relativi alla prima attivazione ed ai successivi 2-3 ricicli ottenuti utilizzando rispettivamente i catalizzatori Re-SBA_W-3-B2 (0.33 g) e Re-MCM_W-1-B1 (0.30 g). Questi sistemi catalitici sono stati, tra i mesoporosi, quelli meglio caratterizzati in questo lavoro.

^a Come conseguenza delle tecniche sol gel di preparazione dei supporti mesoporosi, i catalizzatori Re/Al-MCM e Re/Al-SBA sono, a parità di peso, molto più voluminosi rispetto ai catalizzatori supportati su γ - Al_2O_3 .

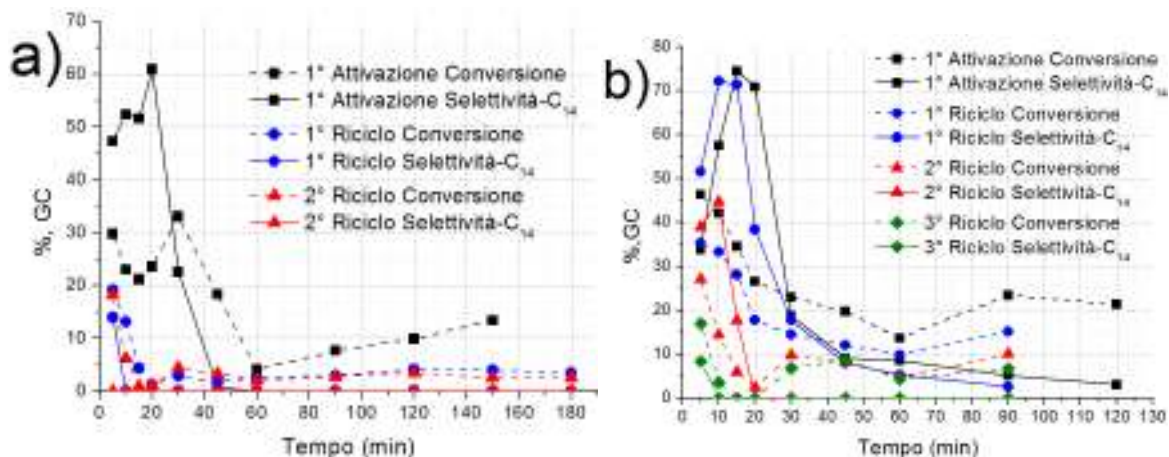


Figura 2.15 - Profili di conversione (linee tratteggiate) e selettività C_{14} (linee continue) della *self*-metatesi dell'1-ottene con 0.05 mL/min C_8 , 100 °C, 90 bar in $scCO_2$ per la prima attivazione (nero) e le successive riattivazioni (in ordine: blu, rosso, verde) su catalizzatori **a)** Re-SBA_W-3-B2 (0.33 g) **b)** Re-MCM_W-1-B1 (0.30 g)

Nel confronto con le reazioni condotte nelle stesse condizioni sui catalizzatori Re/ γ - Al_2O_3 (cfr ad esempio, Figura 2.12) si notano alcune importanti differenze: *i)* già alla prima attivazione, entrambi i sistemi su SBA ed MCM mostrano profili di conversione e selettività di *self*-metatesi più bassi (curve nere). Quest'ultima, in particolare, raggiunge un massimo del solo 60-70% dopo 20 minuti; *ii)* nei ricicli successivi, entrambi i sistemi, ma più marcatamente quello supportato su SBA (Figura 2.15 a)), si disattivano progressivamente al punto che dopo il 2-3° ciclo la reazione di *self*-metatesi non si osserva praticamente più (curve tratteggiate blu, rosse e verdi). Rimane comunque un'attività residua (conversione del 5-20% oltre i 60 min) imputabile a reazioni di *cross*-metatesi ed alla formazione di sottoprodotti che non sono stati identificati tramite analisi GC/MS (strutture non assegnabili).

Un aspetto rilevante è che entrambi i catalizzatori hanno la tendenza a favorire reazioni di *cross*-metatesi con formazione di olefine C_9 - C_{17} che diventano perfino preponderanti rispetto ai prodotti di *self*-metatesi. Per una miglior comprensione, la Figura 2.16 illustra la distribuzione dei prodotti di reazione osservati dopo la prima attivazione di Re-MCM_W-1-B1.

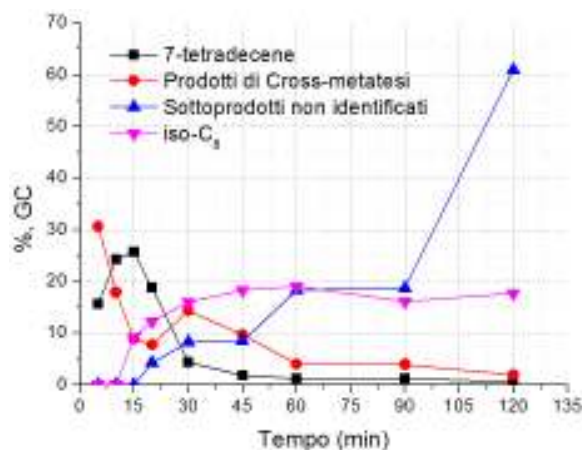


Figura 2.16 - Distribuzione dei prodotti (% GC/MS) nella reazione dell' 1-ottene a 100 °C e 90 bar (0.05 mL/min C₈ in scCO₂) catalizzata da Re-MCM_W-1-B1 (0.30 g) relativi alla prima attivazione. Prodotti di *cross*-metatesi: totale osservato di olefine C₉-C₁₇

Va notato che, ad eccezione dell'intervallo 10-20 min, il totale di olefine di *cross*-metatesi è sempre predominante rispetto al 7-tetradecene. Al contempo, è anche più spiccata la formazione di isomeri C₈ (iso-C₈) rispetto a quanto osservato per i catalizzatori Re₂O₇/γ-Al₂O₃.

Il comportamento degli altri sistemi catalitici mesoporosi ha indicato caratteristiche analoghe a quelle di Figura 2.15. In particolare, sono stati esaminati i campioni Re-SBA_W-1-B1, Re-SBA_W-2-B1, Re-SBA_W-4-B1 di Tabella 2.5. I corrispondenti profili di reazione, non riportati per brevità, hanno confermato che, seppur con valori leggermente diversi nei massimi di conversione di reazione e selettività di *self*- e *cross*-metatesi, il difetto importante dei catalizzatori mesoporosi è la non riciclabilità, ovvero la rapida perdita di attività catalitica già dopo il primo ciclo d'impiego.

Per capire se queste caratteristiche fossero ascrivibili non solo alla differente natura di questi sistemi rispetto ai Re₂O₇/γ-Al₂O₃, ma anche alle diverse quantità di letto catalitico impiegato (0.3 g anziché 1.2 g), sono stati pianificati alcuni esperimenti con reattori di maggiori dimensioni. I risultati sono descritti nel successivo paragrafo.

2.4.2.2 Reattività a parità di quantità del letto catalitico

L'effetto dell'elevata voluminosità dei supporti mesoporosi è stato compensato impiegando reattori più capienti, costituiti da tubi di acciaio di sezione superiore ai

precedenti. In particolare, ci si è avvalsi di reattori di volume pari a 3.5 cm^3 ($\phi = 0.61 \text{ cm}$, $L = 12 \text{ cm}^b$) nei quali è stato possibile alloggiare quantità di catalizzatore mesoporoso confrontabile a quelle dei $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La Figura 2.17 (profilo blu) mostra il decorso della reazione dell'1-ottene catalizzata da $\text{Re-MCM}_W\text{-1-B1}$ (1.3 g) caricato in un reattore da 3.5 cm^3 . L'esperienza è stata condotta nelle condizioni standard utilizzate nelle prove precedenti: $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 90 bar , flussi di 1-ottene e CO_2 rispettivamente di 0.05 mL/min e 1 mL/min . Al fine di individuare il contributo delle reazioni osservate di *self*- e *cross*-metatesi, la Figura 2.17 indica separatamente gli andamenti delle selettività verso il 7-tetradecene e verso il totale delle olefine $\text{C}_9\text{-C}_{17}$ (curve solide blu rispettivamente a punti pieni e vuoti). Inoltre, per un confronto completo, si sono sovrapposti i profili di Figura 2.10 ottenuti nelle medesime condizioni di reazione, con un'equivalente quantità di catalizzatore $\text{Re-Al}_W\text{-B1}$ supportato su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1.23 g; curve nere).

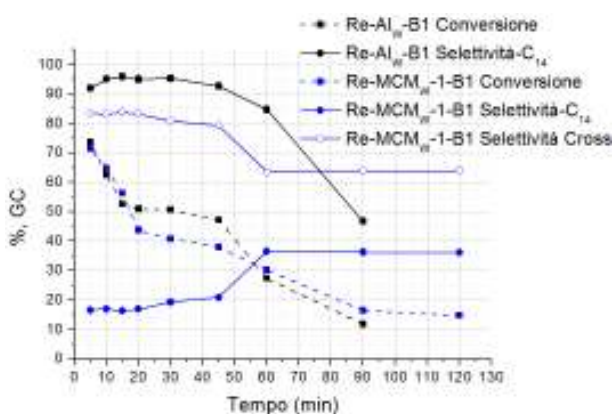


Figura 2.17 - Profili di conversione (linee tratteggiate) e selettività C_{14} (linee continue) della reazione dell' 1-ottene a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e 90 bar (0.05 mL/min C_8 in scCO_2), catalizzata da $\text{Re-MCM}_W\text{-1-B1}$ (1.3 g; profilo blu) e da $\text{Re-Al}_W\text{-B1}$ (1.23 g; profilo nero)

Il paragone tra i due sistemi catalitici, $\text{Re-Al}_W\text{-B1}$ e $\text{Re-MCM}_W\text{-1-B1}$, evidenzia che la conversione varia nel tempo in maniera analoga (curve tratteggiate nera e blu). La distribuzione dei prodotti è però significativamente diversa. Nei primi 60 minuti il

^b Rispetto ai precedenti reattori, è stata variata la sezione, ma non l'altezza (12 cm). Questo per evitare di dover modificare drasticamente anche il corpo riscaldante in ottone del reattore stesso.

catalizzatore supportato su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ si mantiene sempre molto selettivo verso il 7-tetradecene. Viceversa, il sistema mesoporoso Re-MCM_W-1-B1 consente sia reazioni di *self*-che di *cross*-metatesi, con una netta preponderanza di queste ultime (*cross*): le selettività verso olefine C₉-C₁₇ e verso il C₁₄ sono rispettivamente del 65-80% e del 15-35%.

Per comprendere questo comportamento, è utile confrontare anche l'evoluzione nel tempo, del totale degli isomeri 2-, 3-, e 4-ottene osservata quando i catalizzatori Re-Al_W-B1 e Re-MCM_W-1-B1 sono stati impiegati nelle stesse condizioni (Figura 2.18).

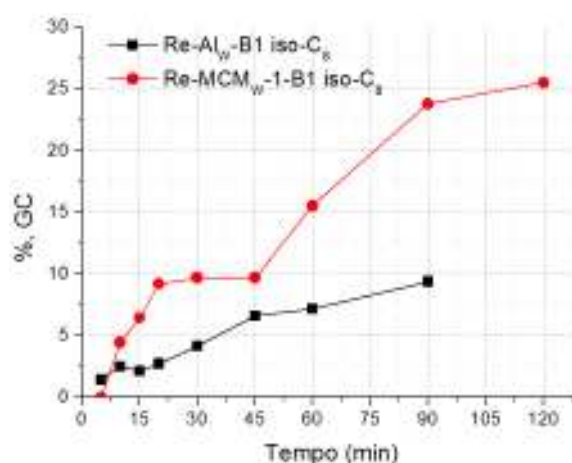


Figura 2.18 – Distribuzione dei prodotti di isomerizzazione dell'1-ottene (% GC/MS) osservati nella reazione dell' 1-ottene a 100 °C e 90 bar (0.05 mL/min C₈ in scCO₂) relativi alla prima attivazione catalizzata da Ra-Al_W-B1 (1.23 g; profilo nero) e Re-MCM_W-1-B1 (1.3 g; profilo rosso).

È evidente come il catalizzatore mesoporoso favorisca l'isomerizzazione dell'1-ottene. La maggior entità di questa reazione offre una spiegazione plausibile alla crescita dei prodotti di *cross*-metatesi, indotti principalmente dagli isomeri C₈, rispetto al sistema supportato su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Va notato che non sono mai stati osservati altri sottoprodotti.

A conclusione di questa indagine, è stato esplorato il possibile riciclo di Re-MCM_W-1-B1. Al termine della reazione di Figura 2.17, il letto catalitico è stato lavato, riattivato e quindi reimpiegato per la metatesi dell'1-ottene secondo le procedure/condizioni standard precedentemente descritte. Sono stati eseguiti due esperimenti successivi di riciclo, i risultati dei quali sono riportati in Figura 2.19.

Per semplicità sono indicati soltanto gli andamenti della conversione. Anche operando con una maggior quantità di letto catalitico, il sistema mesoporoso non regge ai successivi

ricicli. Al primo, ma più marcatamente al secondo riutilizzo, la conversione appare più che dimezzata e non supera il 10% oltre i 20 minuti. La selettività, non mostrata per semplicità, segue il comportamento del catalizzatore fresco: anche nei ricicli, vi è la netta predominanza dei prodotti di *cross*-metatesi, con un rapporto *cross/self* mediamente tra 5 e 3 nei primi 60 minuti.

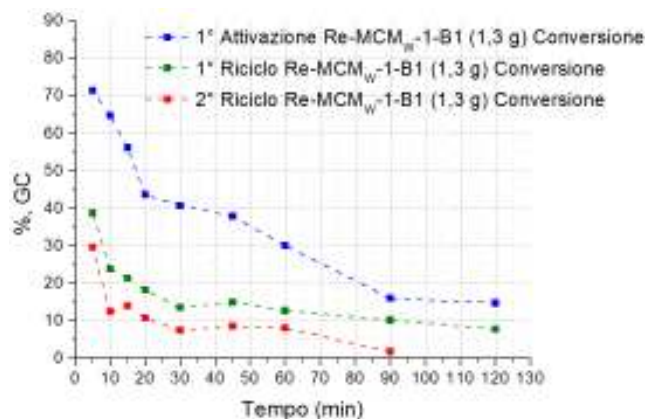


Figura 2.19 - Profili di conversione della *self*-metatesi dell' 1-ottene con 0.05 mL/min C₈, 100 °C, 90 bar in scCO₂ per la prima attivazione (blu) e due successivi ricicli (in ordine verde e rosso) su catalizzatore Re-MCM_w-1-B1 (1.3 g)

Nel complesso, questi risultati presentano una certa analogia con quelli dei test nei reattori più piccoli (Figura 2.15b e Figura 2.16) con almeno due osservazioni: *i*) a fronte di una quantità di letto catalitico 4 volte superiore (1.3 anziché 0.30 g), l'incremento di conversione si attesta mediamente al solo 20% circa; *ii*) la reazione globale di metatesi appare più pulita poiché, oltre all'isomerizzazione dell'1-ottene, non si osservano mai altri sottoprodotti.

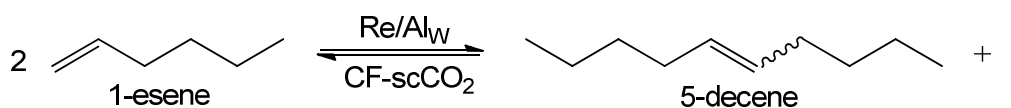
2.4.3 *Self*-metatesi di altre α -olefine: l'1-esene

Per esaminare una possibile estensione sintetica della metatesi in scCO₂ nelle condizioni di flusso continuo, si è studiato il comportamento di un'altra α -olefina più leggera dell'alchene modello 1-ottene: l'1-esene.

La reazione di metatesi dell'1-esene è stata condotta nelle condizioni operative ottimizzate per l'1-ottene, ovvero a 100 °C, 90 bar, con flussi di olefine e CO₂

rispettivamente di 0.05 mL/min e 1 mL/min, in presenza del catalizzatore Re-Al_W-B2 (1.3 g, su supporto convenzionale γ -Al₂O₃). Sono stati eseguiti 4 esperimenti successivi. Il primo con il sistema catalitico fresco ed i 3 seguenti, riciclando lo stesso letto catalitico previo lavaggio con acetone e scCO₂, secondo la stessa procedura descritta per la metatesi con 1-ottene. La maggior volatilità dell'1-esene e dei suoi isomeri rispetto alle olefine C₈, ha richiesto un sistema di condensazione dei campioni, all'uscita del reattore, non più in acqua/ghiaccio ma piuttosto in N₂ liquido. Purtroppo, a causa di questa non prevista differenza/necessità, non è stato possibile disporre di dati coerenti per il primo esperimento (catalizzatore fresco), ma soltanto per quelli dei 3 ricicli successivi.

Le miscele di reazione, analizzate via GC/MS, hanno evidenziato la predominante formazione del prodotto atteso di *self*-metatesi: il 5-decene (Schema 2.4). In analogia a quanto osservato per l'1-ottene, è stata osservata anche la presenza di isomeri dell'1-esene e dei relativi sottoprodotti di *cross*-metatesi (per maggiori dettagli si rimanda alla sezione discussione).



Schema 2.4 - *Self*-metatesi dell' 1-esene catalizzata da Re₂O₇/γ-Al₂O₃ con scCO₂ carrier in flusso continuo

La Figura 2.20 riporta i profili di conversione di reazione e selettività verso il 5-decene.

Si nota anzitutto una buona riproducibilità degli esperimenti, specialmente tra il 2° ed il 3° riciclo (curve verdi e rosse). Come per l'1-ottene, si può inoltre identificare un periodo iniziale nel quale il catalizzatore presenta una buona attività: nei primi 20 minuti, conversione e selettività di *self*-metatesi si attestano a valori medi rispettivamente dell'ordine dell'80% e del 90% circa. Quindi, il sistema si disattiva progressivamente al punto che la *self*-metatesi non è più osservata tra i 60 ed i 90 minuti. Oltre questo periodo l'attività residua, con conversione tra il 10 ed il 20%, è dovuta esclusivamente alla formazione di prodotti di *cross*-metatesi.

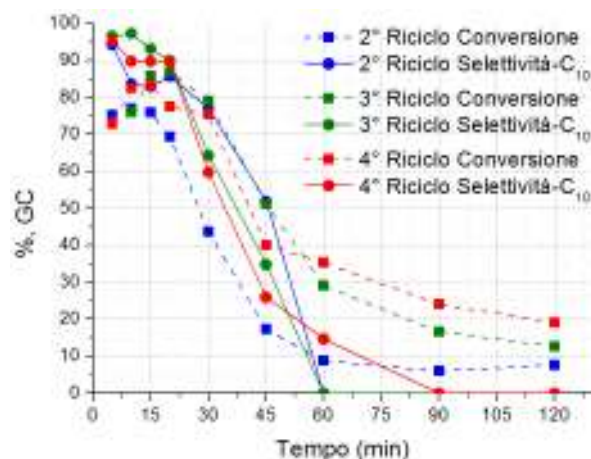


Figura 2.20 - Profili di conversione (linee tratteggiate) e selettività C_{10} (linee continue) durante la *self*-metatesi dell' 1-esene (1 mL/min CO_2 ; 100 °C; 90 bar e 0.05 mL/min di C_6) catalizzata da Re-Al_w-B2. Blu, verde, rosso: 3 successive riattivazioni/ricicli del catalizzatore.

Nel complesso, seppur con qualche differenza principalmente nei valori di conversione massima e tempi di attività del catalizzatore, la procedura di metatesi in flusso continuo in $scCO_2$ è risultata applicabile anche all'1-esene.

2.4.4 La procedura *Thermal Spreading* (TS)

Per questioni di tempo, i due sistemi catalitici preparati mediante *thermal spreading*, rispettivamente i catalizzatori Re-Al_{TS}-B1 supportato su $\gamma-Al_2O_3$, e Re-MCM_{TS}-1-B1 supportato su Al/MCM (vedi Tabella 2.1 e Tabella 2.5), sono stati utilizzati per condurre solo poche prove di reattività. Si è esaminata la reazione di *self*-metatesi dell'1-ottene nelle condizioni "standard" precedentemente descritte (flusso di olefina e CO_2 pari rispettivamente a 0.05 mL/min e 1 mL/min, 100 °C e 90 bar).

Catalizzatore Re-Al_{TS}-B1. È stato impiegato un reattore caricato con 1.35 g di Re-Al_{TS}-B1. I risultati sono riportati in Figura 2.21 dove i profili di conversione di reazione e selettività di *self*-metatesi ottenuti con Re-Al_{TS}-B1 (curve blu) sono stati direttamente paragonati a quelli ottenuti, nelle medesime condizioni operative, con il catalizzatore Re-Al_w-B1 preparato mediante impregnazione ad umido (curve nere).

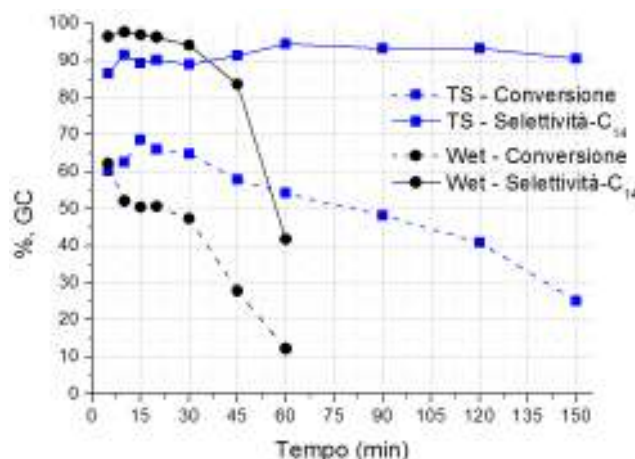


Figura 2.21 - Profili di conversione (linee tratteggiate) e selettività C_{14} (linee continue) della *self*-metatesi dell'1-ottene (0.05 mL/min C_8 , 100 °C, 90 bar) su catalizzatore $Re-Al_{T5}-B1$ (blu) e su catalizzatore $Re-Al_W-B1$ (nero)

Rispetto al catalizzatore impregnato ad umido, il nuovo sistema catalitico TS mostra un netto miglioramento nell'andamento della reazione per tutta la durata dell'esperimento. La conversione mediamente è tra il 60-70% nei primi 45 minuti e si mantiene al 25% circa anche dopo 2.5 ore. Nello stesso periodo, la selettività di *self*-metatesi rimane pressoché costante al 90%. In generale, la procedura TS sembra ottimizzare il tempo di vita e le prestazioni del catalizzatore.

Sono anche state eseguite cinque successive prove di riattivazione del medesimo letto catalitico, non riportate per brevità, che hanno evidenziato una notevole riproducibilità sia in termini di conversione che di selettività.

Questi risultati sono stati ottenuti al termine del presente lavoro di Tesi e, benché molto promettenti, non sono stati ulteriormente investigati per questioni di tempo. Essi saranno certamente oggetto di studi futuri.

Catalizzatore $Re-MCM_{T5}-1-B1$. Si è impiegato un reattore caricato con 0.34 g di $Re-MCM_{T5}-1-B1$. Sono stati eseguiti un primo esperimento con il catalizzatore fresco e due altri successivi riciclando lo stesso letto catalitico. I profili ottenuti sono riportati in Figura 2.22 dove le curve nere sono relative alla 1° attivazione del catalizzatore fresco, mentre quelle blu e rosse indicano rispettivamente il primo e secondo riciclo.

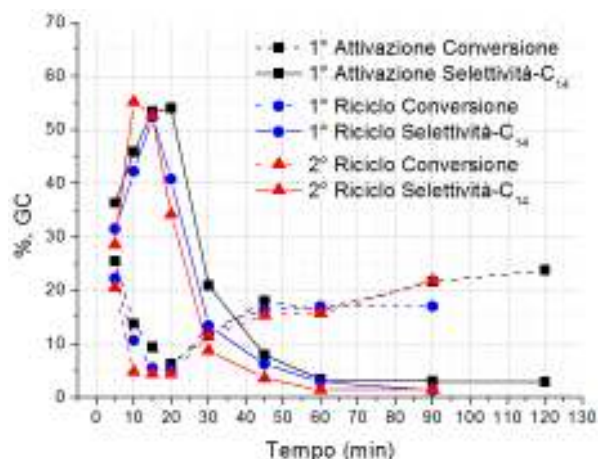


Figura 2.22 - Profili di conversione (linee tratteggiate) e selettività C_{14} (linee continue) della *self*-metatesi dell'1-ottene con 0.05 mL/min C_8 , 100 °C, 90 bar in $scCO_2$ per la prima attivazione (nero) e le successive riattivazioni (blu, rosso) su catalizzatore Re-MCM_{T5}-1-B1

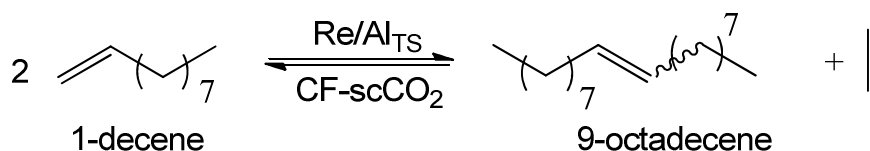
Anche in questo caso si notano differenze con il comportamento dell'analogo catalizzatore preparato per impregnazione ad umido (cfr Figura 2.15). La selettività di *self*-metatesi mostra ancora un andamento a massimo piuttosto riproducibile (~55% a 20 minuti nei 3 tests successivi; curve piene). La conversione, invece, accentua un trend appena visibile con il catalizzatore impregnato ad umido: scende progressivamente sino al 5% nei primi 10-20 minuti per poi tornare a salire, anche oltre il 20%, a 90 min (curve tratteggiate). Ciò è dovuto all'instaurarsi di reazioni parassite che portano alla formazione di sottoprodotti non identificati già osservati in analoghi esperimenti con i sistemi mesoporosi. Questi processi secondari iniziano solo quando si annulla (o quasi) l'attività del letto catalitico verso la reazione desiderata di *self*-metatesi.

A fronte di questi dati preliminari, sembra che la procedura di *thermal spreading* permetta un comportamento più stabile e riproducibile anche nel caso dei sistemi mesoporosi. Questi, comunque, appaiono marcatamente meno selettivi verso la *self*-metatesi rispetto ai corrispondenti catalizzatori su $\gamma-Al_2O_3$, siano essi ottenuti per impregnazione a umido o via TS.

2.4.5 Self-metatesi di altre α -olefine su catalizzatori TS: l'1-decene

Un'ultima indagine sulla *performance* del catalizzatore Re-Al_{TS}-B1, ottenuto per TS su γ -Al₂O₃, è stata eseguita esplorando la reazione di un'altra α -olefina più pesante dell'alchene modello 1-ottene: l'1-decene. Gli esperimenti sono stati condotti nelle condizioni operative ottimizzate per l'1-ottene, ovvero a 100 °C, 90 bar, con flussi di olefina e CO₂ pari rispettivamente a 0.05 mL/min e 1 mL/min, in presenza di 1.3 g di Re-Al_{TS}-B1. Sono stati eseguiti 3 tests successivi. Il primo con il sistema catalitico fresco, mentre i due seguenti riciclando lo stesso letto catalitico, previo lavaggio con acetone e scCO₂, secondo la procedura descritta per l'1-ottene. Purtroppo, per un inconveniente nel campionamento, i dati relativi al primo riciclo non sono disponibili.

Le miscele di reazione, analizzate via GC/MS, hanno evidenziato la predominante formazione del prodotto di *self*-metatesi atteso: il 9-octadecene (Schema 2.5). Si è inoltre osservata la presenza di isomeri dell'1-decene e dei relativi sottoprodotti di *cross*-metatesi in analogia a quanto osservato per l'1-ottene (per maggiori dettagli si rimanda alla sezione discussione).



Schema 2.5 - Reazione in flusso continuo della *self*-metatesi dell' 1-decene su catalizzatore Re₂O₇/γ-Al₂O₃ con scCO₂ come solvente

La Figura 2.23 riporta i profili di conversione di reazione e selettività verso il 9-octadecene.

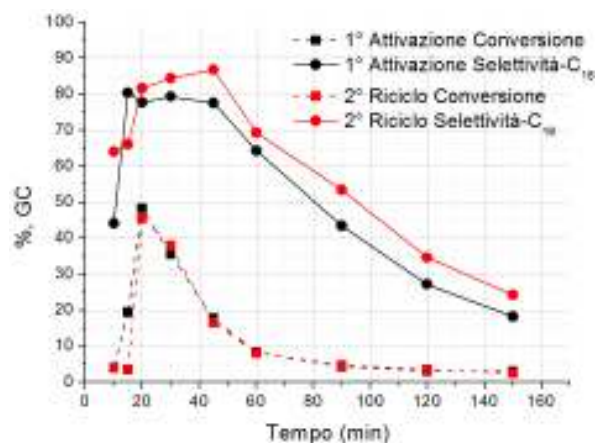


Figura 2.23 - Profili di conversione (linee tratteggiate) e selettività C₁₈ (linee continue) della *self*-metatesi dell'1-decene (1 mL/min CO₂, 100 °C, 90 bar e 0.05 mL/min di C₁₀) catalizzata da Re-Al_{T5}-B1. Curve nere: catalizzatore fresco; curve rosse: secondo riciclo del catalizzatore

Gli esperimenti con il catalizzatore fresco ed al 2° riciclo mostrano un'ottima riproducibilità. Si nota che gli andamenti di conversione di reazione e selettività di *self*-metatesi sono piuttosto diversi rispetto a quelli ottenuti con l'1-ottene (Figura 2.21). In particolare, i profili mostrano un periodo iniziale di induzione di circa 15 minuti, durante il quale non si osserva, o quasi, attività catalitica. Vi è quindi una brusca impennata della conversione sino al 50% a 20 minuti. A differenza dei test con l'impiego di 1-ottene, questo valore di conversione non si mantiene nel tempo, ma diminuisce costantemente sino a raggiungere valori prossimi allo zero a 90 minuti. La selettività per il 9-octadecene è stabile intorno all'80% per i primi 45 minuti e non scende sotto il 20% nemmeno dopo 150 minuti quando il catalizzatore mostra un'attività pressoché trascurabile. Il complemento a 100% del valore della selettività di *self*-metatesi è dato dalla somma dei relativi prodotti di *cross*-metatesi.

La procedura in flusso continuo in scCO₂ funziona quindi anche per la *self*-metatesi dell'1-decene.

2.5 Caratterizzazione catalizzatori spenti

Alcuni catalizzatori, al termine del proprio impiego nelle prove di reattività, sono stati raccolti dai rispettivi reattori ed analizzati mediante le stesse tecniche impiegate per la

caratterizzazione dei catalizzatori appena preparati. In particolare, avvalendosi ancora una volta della collaborazione con i gruppi dei Proff. Argese, Canton e Signoretto del Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi, sono state eseguite: *i*) la determinazione di area superficiale e dimensione dei pori per fisisorbimento di N₂; *ii*) la determinazione del tenore di Renio via analisi ICP-OES, e *iii*) le analisi di tipo morfologico-strutturale via TEM ed EDX.

Data l'impossibilità di poter caratterizzare ogni singolo letto catalitico esausto, sono stati scelti ed analizzati solo quelli ritenuti più significativi. La Tabella 2.7 ne riassume i valori ottenuti. Questi sono stati messi a confronto con i dati dei corrispondenti catalizzatori freschi (vedi Tabella 2.6).

Tabella 2.7 - Valori di area superficiale, dimensione dei pori, tenore di Re e dimensioni delle particelle di Re per alcuni catalizzatori prima (freschi) e dopo essere stati usati per reazioni di metatesi (spenti)

Sigla Catalizzatore	Stato	A _s (m ² /g) ^a	D _p (nm) ^b	%Re (%m/m) ^c	Dimensioni Re (nm) ^d
Re-Al _W -B2	Fresco	206	5.9	7.08	0.2-0.4
	Spento	167	6.9	6.96	0.2-0.4
Re-Al _{T5} -B1	Fresco	n.d.	n.d.	7.08	n.d.
	Spento	n.d.	n.d.	7.21	n.d.
Re-SBA _W -3-B2	Fresco	535	6.5	7.11	< 1
	Spento	544	6.3	7.88	3-5
Re-MCM _W -1-B1	Fresco	403	5.8	8.48	≤ 2
	Spento	435	5.9	n.d.	2

^a Valori di area superficiale determinati utilizzando il metodo BET (fisisorbimento di azoto a 77°K)

^b Volume medio dei pori

^c Tenore di Re determinato via ICP-OES

^d Dimensioni delle nanoparticelle di Re determinate via TEM

n.d.: non disponibile

Nel caso di Re-Al_W-B2 supportato su γ-Al₂O₃, il catalizzatore spento presenta una diminuzione dell'area superficiale di circa il 20%, accompagnata da un aumento del diametro medio dei pori di 1 nm (riga 1). Per i catalizzatori mesoporosi esausti, invece, non sono state osservate significative variazioni di area superficiale né di dimensione dei pori se messi a confronto con i sistemi freschi.

Le analisi ICP-OES non evidenziano apprezzabili variazioni nel tenore di renio nei vari catalizzatori spenti. La quantità di metallo rimane sempre prossima al valore teorico atteso, 7% in peso, con una moderata eccezione nel caso del Re-MCM_W-1-B1 per il quale il valore misurato è stato dell'8.48% (riga 4).

Un commento a parte va fatto per le analisi TEM.

Catalizzatore Re₂O₇/γ-Al₂O₃ spento

La Figura 2.24 mostra un particolare dell'analisi TEM del catalizzatore Re-Al_W-B2 dopo cinque cicli di attivazione e reazione.

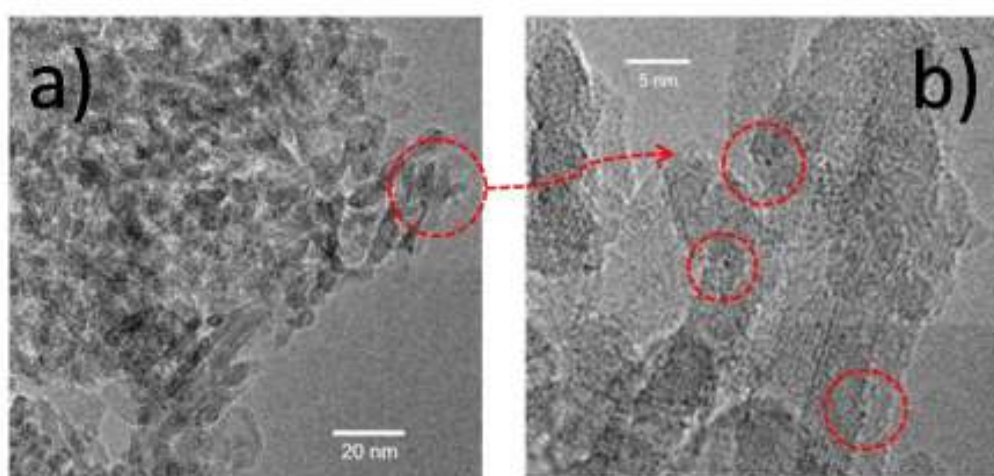


Figura 2.24 - Immagine TEM del catalizzatore Re-Al_W-B2 **a)** struttura del supporto γ -Al₂O₃ **b)** ingrandimento con visibili nanoparticelle di Renio supportato

Nell'immagine in Figura 2.24a) è evidenziata la struttura del supporto del catalizzatore spento. Dopo l'impiego, la morfologia della γ -Al₂O₃ è solo parzialmente preservata: l'ossido è ancora in una forma altamente cristallina ma la sua struttura aciculare è in parte perduta. L'ingrandimento in Figura 2.24b) identifica nanoparticelle di Re (punti scuri cerchiati in rosso) con taglia media che risulta compresa fra 0.2 e 0.4 nm. La presenza del Re è stata confermata dall'analisi EDX (Figura 2.25), come visto nel caso del catalizzatore fresco.

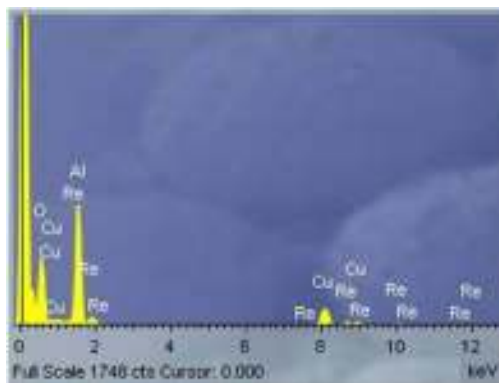


Figura 2.25 - Spettro EDX del catalizzatore Re-Al_W-B2 dopo 5 cicli di attivazione e reazione

Catalizzatore Re-SBA_W-3-B2 spento

Il catalizzatore spento Re-SBA_W-3-B2 mantiene la struttura ordinata a canali tipica del supporto Al/SBA e già descritta per il campione fresco. Questa è evidenziata dalla visibile rigatura nelle immagini TEM di Figura 2.26.

IMMAGINE RIMOSSA PER ECCESSIVE DIMENSIONI DEL FILE

Figura 2.26 - TEM del catalizzatore Re-SBA_W-3-B2 spento

In questo caso tuttavia, a differenza di quanto osservato per il catalizzatore fresco, ulteriori ingrandimenti TEM indicano chiaramente la presenza di nanoparticelle di Re. La Figura 2.27 mostra tre particolari, dall'analisi dai quali ne emerge che: *i*) le nanoparticelle appaiono di forma allungata per la tendenza ad originarsi dall'unione di particelle più piccole e raggiungono dimensioni comprese tra 3 e 5 nm; *ii*) il processo di crescita delle nanoparticelle è anisotropo, probabilmente guidato dalla struttura a canali del supporto.

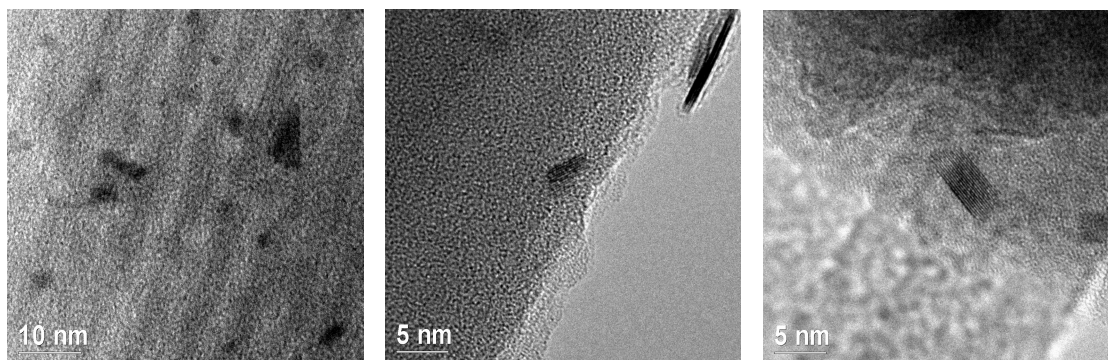


Figura 2.27 - Ulteriori ingrandimenti TEM del catalizzatore Re-SBA_W-3-B2 spento

Nel complesso, dopo l'impiego del catalizzatore, il supporto Al/SBA è stabile e non presenta alterazioni strutturali. Tuttavia, si assiste ad un fenomeno di sinterizzazione delle particelle metalliche.

Catalizzatore Re-MCM_W-1-B1 spento

Il catalizzatore Re-MCM_W-1-B1, dopo il suo impiego nella metatesi, appare disomogeneo. L'analisi TEM evidenzia porzioni del campione dove è completamente scomparsa la struttura a canali tipica del supporto (Figura 2.28, sinistra) ed altre dove tale struttura è preservata (Figura 2.28, sinistra: rigatura nella sezione più scura).

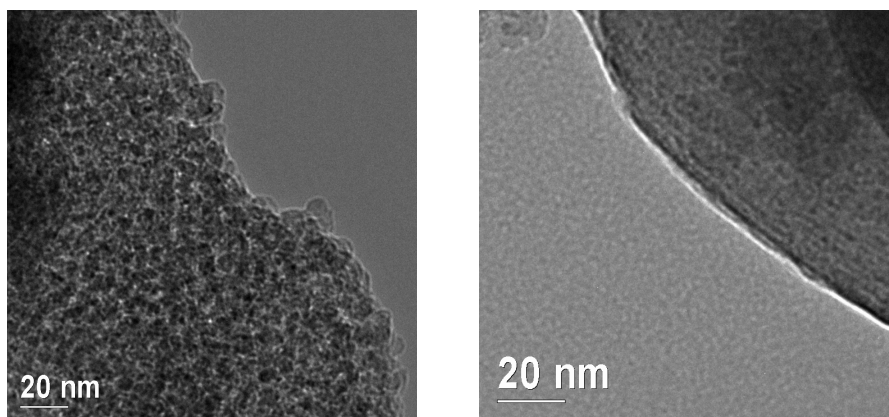


Figura 2.28 - Catalizzatore spento Re-MCM_W-1-B1. Particolari di due porzioni dove la struttura a canali MCM non c'è più (sinistra), e dove è preservata (destra, rigatura inclinata nella zona più scura)

Ulteriori ingrandimenti TEM dello stesso campione hanno chiaramente individuato nanoparticelle di Re all'incirca delle stesse dimensioni, o poco più (2 nm), di quelle osservate nel corrispondente catalizzatore Re-MCM_W-1-B1 fresco (Figura 2.29). In particolare,

dall'analisi EDX, risulta che il Re è presente solo dove il supporto ha mantenuto integra la struttura originale a canali. Viceversa, dove tale struttura è scomparsa (Figura 2.28, sinistra), non c'è più traccia della fase metallica.

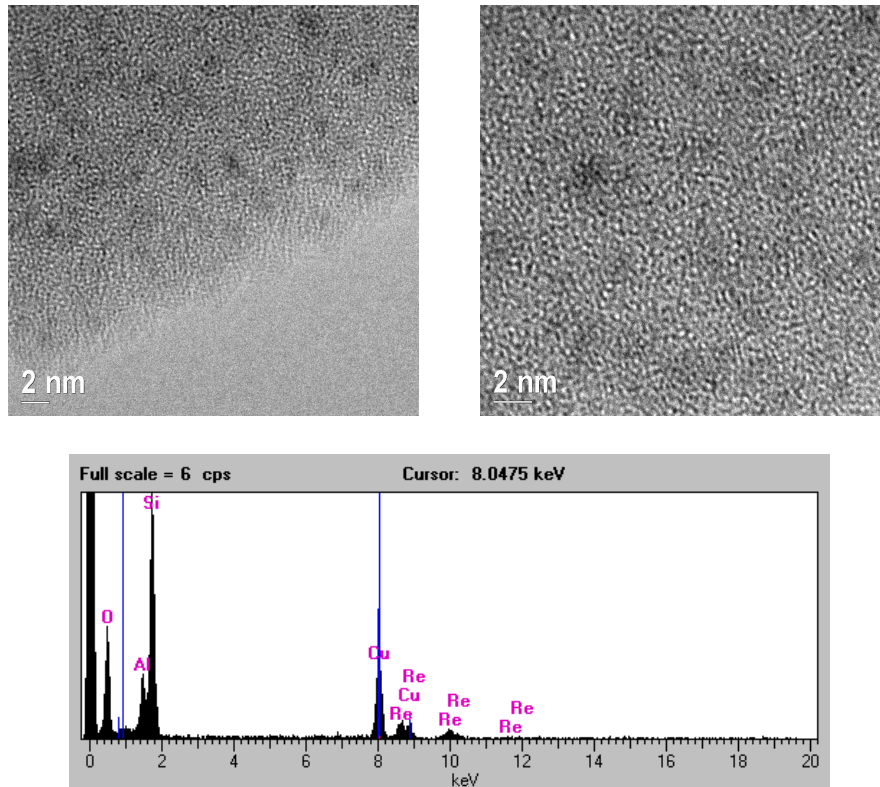


Figura 2.29 - Nanoparticelle di Re nel catalizzatore spento Re-MCM_W-1-B1: particolari TEM in alto; analisi EDX in basso

Nel complesso, dopo l'impiego del catalizzatore, il supporto Al/MCM presenta alterazioni strutturali. Tuttavia, le nanoparticelle metalliche di Re mantengono sostanzialmente preservata la taglia originale di circa 2 nm osservata nel campione fresco.

Capitolo 3

3 Discussione e conclusioni

Premessa. Alcune considerazioni preliminari devono essere fatte per ciò che riguarda la selezione dei sistemi catalitici, delle reazioni, ed il quadro generale dei risultati e della sperimentazione condotta. Oltre ad essere già noti al nostro gruppo di ricerca da studi precedenti, i catalizzatori $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, preparati con procedura di impregnazione a umido, sono i catalizzatori eterogenei di più lunga data e più diffusamente riportati per la metatesi di olefine.^{12, 34, 133-134} Con essi sono stati fatti i test iniziali che hanno permesso di dimostrare non solo la fattibilità/riproducibilità delle reazioni studiate in flusso continuo in scCO_2 (CF- scCO_2), ma anche due altri aspetti molto importanti quali la possibilità di riciclo del letto catalitico e le migliori *performance* della scCO_2 come carrier rispetto a liquidi convenzionali.

I catalizzatori su solidi mesoporosi Al/SBA ed Al/MCM, utilizzati in questa Tesi, sono stati progettati e preparati secondo un'idea in parte mutuata da alcuni studi di letteratura.^{42-44, 129, 135} Si è cercata la possibilità di disporre di supporti in grado di ancorare stabilmente la fase metallica attiva (Re_2O_7) e che, al contempo, potessero esercitare un controllo sulla cinetica/selettività di reazione grazie alla morfologia tridimensionale ordinata delle strutture SBA ed MCM. Se da un lato questi sistemi sono risultati meno selettivi di quelli convenzionali, ma più efficaci nel promuovere simultaneamente reazioni di *self-* e *cross-*metatesi, dall'altro però non c'è stata alcuna possibilità di riciclarli poiché essi si disattivano progressivamente ed in maniera irreversibile.

Infine, per ciò che riguarda la scelta dei reagenti, due ragioni principali hanno spinto ad impiegare l'1-ottene per la maggior parte degli esperimenti condotti: *i)* si tratta di un'olefina terminale che presenta caratteristiche di stabilità, volatilità, determinazione analitica ed economicità che la rendono un modello idoneo per studi fondamentali sulla metatesi; *ii)* studi precedenti del nostro gruppo hanno dimostrato che l'1-ottene possiede una buona solubilità in scCO_2 in un range di pressioni e temperature relativamente ampio.¹²¹ Questo lavoro ha comunque provato l'idoneità delle condizioni CF- scCO_2 alla metatesi anche per altre olefine terminali come l'1-esene e l'1-decene.

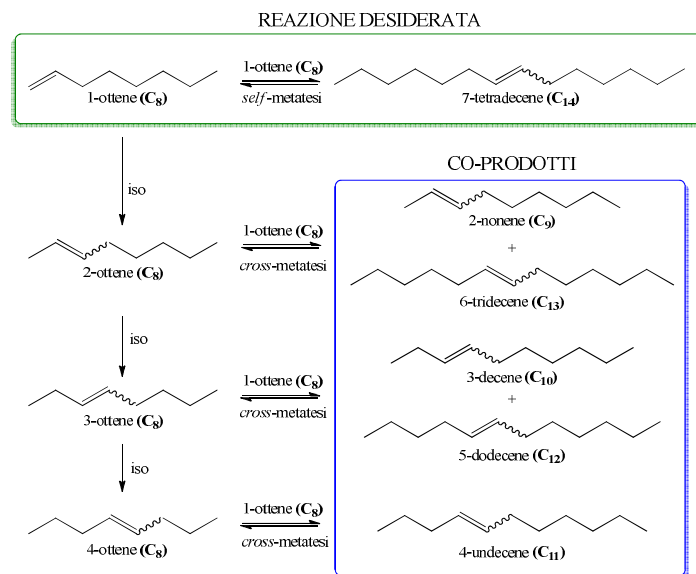
3.1 Catalizzatori supportati su γ -Al₂O₃

Nei paragrafi a seguire, se non diversamente indicato, si farà riferimento ai catalizzatori ottenuti mediante impregnazione ad umido.

3.1.1 Andamento generale della metatesi dell'1-ottene.

In presenza di catalizzatori convenzionali Re₂O₇/γ-Al₂O₃, la reazione dell'1-ottene in condizioni CF-scCO₂ fornisce il prodotto atteso dalla *self*-metatesi: il 7-tetradecene, con selettività eccellente sino al 96-97% (Schema 2.2). Più precisamente, si ottiene una miscela di isomeri cis/trans del 7-tetradecene.¹³⁶ Gli altri co-prodotti identificati sono isomeri dell'1-ottene ed olefine lineari C₉-C₁₇. Questo risultato, per quanto riguarda la metatesi di olefine terminali, è in linea con quanto riportato in letteratura da vari autori e anche dal nostro gruppo.^{30, 41, 93, 129, 133, 137} In particolare, l'alchene di partenza può subire isomerizzazione promossa sia dai siti acidi del supporto catalitico¹³⁷ che da una sequenza di addizione-eliminazione di H mediata da specie metallo-idruro, come osservato anche per il Ru.¹³⁸ La conseguenza è che gli isomeri così originati (2-, 3-, e 4-ottene) possono anch'essi dare reazioni di *cross*-metatesi, con lo stesso 1-ottene, dalle quali si formano le olefine C₉-C₁₃ osservate. A complemento di quanto già descritto nella sezione Risultati, lo Schema 3.1 illustra la situazione omettendo per semplicità l'etilene e gli altri alcheni con meno di 8 atomi di carbonio.

Al pari dell'1-ottene, anche il principale prodotto di *self*-metatesi, il 7-tetradecene, può subire isomerizzazione e *cross*-metatesi. Queste reazioni spiegano la formazione di alcheni a più elevato peso molecolare sino a C₁₇. Nel complesso, questo andamento rispecchia perfettamente anche quanto ottenuto durante le prove condotte in condizioni statiche in scCO₂.



Schema 3.1 – Reazioni dell'1-ottene in condizioni CF-scCO₂ in presenza di Re₂O₇/γ-Al₂O₃: *i*) *self*-metatesi (riquadro verde in alto); *ii*) isomerizzazione (colonna a sinistra); *iii*) *cross*-metatesi con i suoi isomeri (riquadro blu a destra)

Nel prosieguo di questa analisi, una considerazione va fatta anche per le olefine leggere co-prodotte nel corso della reazione. Si deve notare che tanto la *self*- quanto la *cross*-metatesi sono processi reversibili la cui posizione dipende dalla quantità relativa delle olefine reagenti e prodotte. Nelle condizioni *batch* esplorate per la metatesi di 1-ottene in CO₂ compressa, operando in autoclave, non vi è alcuna possibilità di rilascio degli alcheni volatili co-prodotti (primo fra tutti l'etilene, ma anche i C₃-C₅). Il risultato è che la reazione non può mai procedere a completezza come indicano i risultati sperimentali:⁴¹ in presenza di Re₂O₇/γ-Al₂O₃ si raggiunge, dopo i primi 120 minuti, una conversione d'equilibrio al 70% circa in CO₂ supercritica a 90 bar e 35 °C (d = 0.66 g/mL). Nelle condizioni CF-scCO₂, invece, la Figura 2.10 mostra che con un catalizzatore analogo (Re₂O₇/γ-Al₂O₃) la conversione è intorno al 65% nei primi 10 minuti, scende per stabilizzarsi al 50-60% nei successivi 30-40 minuti, quindi diminuisce progressivamente per disattivazione del letto catalitico.

Amnesso che si possa parlare di conversione di equilibrio in modalità CF, la sua determinazione è senz'altro meno accurata rispetto al *batch*. La dinamicità dell'ambiente di reazione CF è la ragione più plausibile di questo comportamento: vi è, da un lato, un flusso di reagenti, prodotti e sottoprodotti costantemente immessi/allontanati dal letto catalitico;

dall'altro, il catalizzatore che abbastanza rapidamente perde la propria attività. Tutto ciò in presenza di una fase supercritica come carrier, la cui funzione si esplica anche attraverso effetti di solvatazione dipendenti dalla densità della miscela reagente/carrier (*local density enhancements*)^{102, 122}. Questa (densità/miscela) si modifica continuamente nelle diverse sezioni del reattore CF. In ultima analisi, raggiungere l'equilibrio diviene arduo, se non impossibile.

I diversi batch catalitici. La Figura 2.10 mostra anche che per i due catalizzatori (Re-Al_W-B1 e Re-Al_W-B2) supportati su γ -Al₂O₃, sebbene preparati con la medesima tecnica, sono apprezzabili delle differenze: in particolare la differenza è evidente per quanto riguarda la selettività di *self*-metatesi oltre 1.5 ore di reazione. Ciò è ragionevolmente attribuibile all'impossibilità di riprodurre perfettamente ogni passaggio della metodologia di impregnazione ad umido dei catalizzatori. Per questioni di tempo, e perché questo aspetto era oltre gli scopi del lavoro, si sono seguite le preparazioni riportate in letteratura.¹²¹ Piuttosto è plausibile che, per una maggiore riproducibilità dei sistemi catalitici, sia necessario un controllo più accurato della tempistica delle operazioni di rimozione sotto vuoto dell'acqua solvente e di successiva disidratazione dei campioni (si rimanda alla sezione Sperimentale per ulteriori dettagli). Questo per assicurare che il precursore metallico NH₄ReO₄ non si depositi troppo superficialmente ovvero migri esclusivamente all'interno dei pori del supporto (γ -Al₂O₃).

La portata di reagente (F_{C8}). Una possibile interpretazione dei dati della Figura 2.11 si basa su due aspetti: *i*) il rapporto (W) reagente/metallo (fase attiva) per unità di volume del letto catalitico; *ii*) la solvatazione del reagente. Si deve notare che, nelle condizioni esaminate, la variazione della portata di 1-ottene da 0.02 a 0.1 mL/min non incide apprezzabilmente sul flusso totale di miscela inviata al reattore. Questo flusso è determinato pressoché esclusivamente dalla CO₂ carrier (1 mL/min), ciò che cambia è la frazione molare del reagente. In altre parole, se non varia sostanzialmente il tempo di contatto, cambia però la solvatazione dell'olefina in scCO₂.

A bassa F_{C8} (0.02 mL/min), l'1-ottene è plausibilmente ben solvatato e quindi, per effetto delle proprietà della scCO₂ (bassa viscosità ed alta diffusività), penetra rapidamente nel catalizzatore solido. La conversione è subito molto elevata in quanto agevolata dal basso

rapporto olefina/fase attiva presente nelle varie sezioni del letto catalitico. Ad alta F_{C8} (0.1 mL/min), la conversione di reazione è invece sfavorita dall'alto rapporto W e dalla più modesta solvatazione. Anche ammesso che il catalizzatore conservasse sempre la stessa attività (TOF, *turnover frequency*), è il bilancio tra vari fattori che determina i tempi diversi osservati per la disattivazione del sistema catalitico in funzione di F. Si deve tener conto del rapporto W, della solvatazione del reagente e dell'instaurarsi di reazioni parallele/competitive alla metatesi, la cinetica della quale è comunque dipendente dalla portata di olefina.

A valori intermedi di F_{C8} (0.05 mL/min) si ottiene un buon compromesso tra solvatazione ed attività del letto che consente valori ragionevoli di conversione (~50%) per una durata media del catalizzatore più lunga (45 min circa) in ogni singolo esperimento.

Nel complesso l'analisi degli effetti della portata di reagente, unita ai risultati su variazione di temperatura e pressione già studiati in precedenti lavori del nostro gruppo⁴¹, ha delineato una prima strategia per l'ottimizzazione della metatesi dell'1-ottene in condizioni CF-scCO₂. Su questa base, si sono investigati altri aspetti cruciali della reazione quali: *i*) il riciclo del catalizzatore e la riproducibilità della procedura, entrambi piuttosto problematici in condizioni statiche; *ii*) il confronto della scCO₂ con solventi liquidi convenzionali in condizioni di flusso continuo.

3.1.2 Riciclo, disattivazione e tecnica di preparazione dei catalizzatori

Riciclo. Come descritto nella sezione Risultati, in condizioni CF-scCO₂, sono state eseguite numerose prove di riciclo con entrambi i sistemi catalitici Re-Al_W-B1 e Re-Al_W-B2 ottenuti per impregnazione a umido su γ -Al₂O₃.

Re-Al_W-B1 è stato riattivato e reimpiegato per la metatesi condotta in tre diversi reattori a portate di 1-ottene (F_{C8}) variabili: in tutti i casi i profili corrispondenti alle medesime condizioni di reazione si sono mostrati quasi completamente sovrapponibili fra una prova e la successiva. Si veda ad esempio la Figura 2.12 riferita alla reazione condotta a 90 bar, 100 °C con $F_{C8} = 0.05$ mL/min.

Re-Al_W-B2 ha esibito un analogo comportamento: 5 cicli identici di attivazione/reazione hanno fornito profili di conversione e selettività di *self*-metatesi sostanzialmente equivalenti (non illustrati per brevità). Le analisi ICP-OES eseguite sul catalizzatore spento al termine del 5° riciclo hanno poi dimostrato come non vi sia perdita apprezzabile di fase metallica attiva rispetto al sistema fresco (Tabella 2.7).

Questi risultati fugano ogni dubbio sia per quanto attiene la riciclabilità del letto catalitico che la riproducibilità della reazione, dimostrando così che le condizioni CF risolvono un problema centrale della metodologia *batch* in CO₂.

Disattivazione. Gli esperimenti sia con catalizzatori freschi che riciclati hanno evidenziato che tutti i sistemi impiegati si disattivano in tempi relativamente brevi, in genere non superiori ai 90 minuti. Esaminiamo le ragioni di questa disattivazione.

Le misure di fisisorbimento, le analisi ICP-OES e soprattutto TEM indicano che, eccezione fatta per moderate variazioni di area superficiale e di dimensione dei pori, il sistema catalitico spento non varia apprezzabilmente rispetto al fresco, né per cristallinità del supporto né per taglia media delle nanoparticelle di Re (Tabella 2.7, Figura 2.3 e Figura 2.24). Questi dati permettono ragionevolmente di escludere fenomeni di collasso della struttura del supporto così come di sinterizzazione del metallo.

Si è però osservato che, sebbene il peso del letto catalitico esausto non cambi rispetto al fresco (pagina 40), quando il sistema esausto a fine reazione viene lavato con acetone/scCO₂ l'effluente in uscita dal reattore contiene una minima quantità di residuo oleoso (<40 mg per ~5 mL di 1-ottene). La composizione di questo residuo è compatibile con la presenza di idrocarburi ad alto peso molecolare. Questi prodotti sono plausibilmente originati da reazioni di oligomerizzazione di alcheni che sono ben documentate come processi competitivi durante la metatesi.^{16, 139-140} Tali composti sono probabilmente la causa della disattivazione dei catalizzatori: anche se in quantità ridotta, rimanendo adsorbiti sulla superficie catalitica, gli oligomeri possono mascherare le particelle metalliche e determinarne l'avvelenamento. Questa ipotesi sembra supportata dal fatto che la disattivazione è reversibile quando il catalizzatore viene riattivato in aria a temperature (550 °C) tali da decomporre il deposito organico. Su questo argomento sono in corso ulteriori approfondimenti.

Procedura di preparazione dei catalizzatori. Con i catalizzatori di Re supportati su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparati utilizzando la procedura di preparazione *thermal spreading* (TS), sono stati ottenuti risultati tanto incoraggianti quanto inaspettati. Questo aspetto non è stato indagato approfonditamente in quanto la tecnica TS è stata impiegata solo verso la fine di questo lavoro. Tuttavia, le poche prove condotte (vedi Figura 2.21) suggeriscono come il sistema catalitico TS presenti prestazioni migliori rispetto a quelli “Wet”, riuscendo a garantire conversioni di reazione dell’ordine del 25% fino a 2.5 ore con selettività di *self*-metatesi pressoché costanti al 90% per tutta la durata dell’esperimento.

Un aspetto importante, oltre alla spiccata attività del sistema, consiste nella maggiore riproducibilità della preparazione TS rispetto alla tecnica *Wet*. Questo perché in condizioni TS non sono necessarie operazioni di essiccazione controllata di sospensioni acquose supporto/precursore ma, più semplicemente, vi è il trattamento a secco di una miscela fisica di supporto/precursore seguito poi da diretta calcinazione ad alte temperature in flusso d’aria (vedi parte Sperimentale per ulteriori dettagli). Secondo vari autori⁴² oltre a facilitare la sintesi di campioni catalitici con identiche proprietà, avrebbe due altri vantaggi: *i*) permettere una miglior dispersione della fase metallica; *ii*) evitare le conseguenze, talvolta negative, dovute alle interazioni di acqua e/o solventi protici con i solidi polari usati come supporti catalitici.

Questo tema sarà sicuramente oggetto di studi futuri: se i risultati sopra menzionati fossero confermati, non è difficile intuire la prospettiva che la tecnica TS potrebbe avere per le applicazioni della metatesi CF- scCO_2 .

3.1.3 Confronto della scCO_2 con solventi convenzionali

In considerazione dei costi di compressione e dei potenziali pericoli associati alle operazioni ad alta pressione, l’impiego di scCO_2 in sostituzione di solventi liquidi convenzionali diventa un’autentica innovazione solo quando contribuisce ad aumentare la produttività di un dato processo. La Figura 2.13 ed in particolare la Figura 2.14 mostrano come questo requisito sia soddisfatto dalla procedura CF- scCO_2 descritta per la reazione di metatesi. In tali condizioni infatti l’uso della scCO_2 permette innanzitutto di estendere

considerevolmente la vita e l'attività del catalizzatore rispetto ai solventi tradizionali (Figura 2.13) ed inoltre consente anche di recuperare la *performance* del catalizzatore dopo il suo utilizzo in un solvente liquido come ad esempio il toluene (Figura 2.14). La spiegazione di questo comportamento si può ricercare in fenomeni già precedentemente descritti (vedi Introduzione) che tipicamente si originano in presenza di fasi supercritiche, quali una solvatazione speciale dei substrati reagenti ed un generale miglioramento del trasporto di massa. Quale che sia la motivazione, questi risultati rappresentano probabilmente l'evidenza più tangibile dei vantaggi della scCO₂ rispetto ai solventi convenzionali per la reazione indagata in condizioni di flusso continuo. Essi provano inoltre che, in presenza di scCO₂ come carrier, la disattivazione del catalizzatore è in qualche maniera reversibile.

3.1.4. La reattività di differenti α -olefine

Come l'1-ottene, anche l'1-esene e l'1-decene reagiscono nelle condizioni CF-scCO₂ per dare principalmente i corrispondenti prodotti di *self*-metatesi, rispettivamente il 5-decene ed il 9-octadecene (Figura 2.20 e Figura 2.23). Questo comportamento ha confermato che la metodologia investigata può essere estesa ad altre α -olefine. Tuttavia, sebbene i risultati siano preliminari, si è notato che i profili di conversione e selettività cambiano a seconda delle diverse olefine reagenti e dei diversi catalizzatori impiegati (preparati via *Wet* o TS). Poiché, per questioni di tempo, tutti gli esperimenti sono stati eseguiti nelle migliori condizioni operative trovate per l'1-ottene (90 bar, 100 °C, $F_{CO_2} = 1$ mL/min, $F_{olefina} = 0.05$ mL/min), è plausibile che i parametri di reazione debbano essere ottimizzati caso per caso quando si usano altre olefine, tenendo conto non solo della natura del catalizzatore ma anche della volatilità relativa e della solubilità del substrato in scCO₂.

3.2 Catalizzatori con supporti mesoporosi

3.2.1 Andamento generale

Attività/selettività. Nelle medesime condizioni CF-scCO₂ impiegate per la reazione dell'1-ottene catalizzata da Re-ossido su γ -Al₂O₃, i sistemi catalitici mesoporosi (Re-Al/SBA e Re-Al/MCM) hanno presentato una buona attività globale di metatesi ma una minore

selettività rispetto alla formazione di 7-tetradecene (*self*-metatesi). In particolare, con i supporti mesoporosi, si è sempre osservata la formazione di un'ingente quantità di prodotti di cross-metatesi (olefine lineari C₉-C₁₇, si veda a titolo d'esempio la Figura 2.18), tale da rendere questa la reazione predominante. I processi di *cross*-metatesi sono conseguenti all'isomerizzazione sia del reagente (1-ottene) che del prodotto di *self*- (7-tetradecene) (Schema 3.1) e, come osservato in precedenza, tale reazione (isomerizzazione) è principalmente promossa dai siti acidi del supporto catalitico.¹³⁷ Appare quindi ragionevole che la distribuzione dei prodotti *self/cross* ottenuta con i sistemi mesoporosi rispetto ai catalizzatori convenzionali su γ -Al₂O₃, non sia dovuta tanto ad una differente attività della fase metallica (Re-ossido) quanto alla diversa acidità superficiale dei supporti coinvolti.

Disattivazione dei catalizzatori. Lo svantaggio principale dei sistemi mesoporosi consiste nella perdita irreversibile della loro attività catalitica durante i successivi ricicli (Figura 2.15). Un'ipotesi per giustificare questo comportamento può essere avanzata esaminando le caratteristiche dei catalizzatori prima e dopo il loro impiego, specialmente dal confronto delle analisi TEM (vedi sezione risultati). Con una differenziazione importante che si basa sul tipo di supporto impiegato:

- *Catalizzatore Re₂O₇ su Al/SBA.* Le immagini TEM di Figura 2.26 e Figura 2.27 suggeriscono che il catalizzatore cessa la propria attività per effetto di alterazioni della fase metallica attiva. Questa infatti, nella struttura del supporto nel sistema fresco, appare dispersa a livello atomico in piccolissimi *cluster* al di sotto del nm (Figura 2.5). Man mano che il catalizzatore viene usato per la reazione di metatesi, si originano nanoparticelle di Re di dimensioni ben superiori (3-5 nm) (Figura 2.27). Questo fenomeno, non osservato nel caso di sistemi catalitici Re₂O₇/ γ -Al₂O₃, è plausibilmente indotto da interazioni meno stabili del Re con il supporto mesoporoso Al/SBA. Queste favorirebbero una certa migrazione del metallo sulla superficie catalitica, con conseguente sinterizzazione sia durante la reazione che soprattutto nel corso dei trattamenti termici di attivazione del catalizzatore. Inoltre, è ragionevole pensare che questa sinterizzazione sia piuttosto rapida in quanto già al primo riciclo la conversione di reazione non supera il 20% dopo soli 5 minuti.

- *Catalizzatore Re₂O₇ su Al/MCM.* In questo caso le analisi TEM indicano che il catalizzatore cessa la propria attività catalitica non già per effetto della crescita delle

particelle di Re (se questa c'è, è comunque molto limitata, vedi Figura 2.29), ma soprattutto per parziale collasso della struttura del supporto Al/MCM (Figura 2.28) che non reggerebbe i trattamenti termici di attivazione ai quali è sottoposto nei tests di riciclo. Si può tuttavia concludere che il cedimento della struttura mesoporosa sia un processo più lento rispetto alla sinterizzazione metallica ipotizzata nel caso sopra (Al/SBA), in quanto la diminuzione della conversione di reazione, pur costante nei successivi ricicli, è più contenuta per il sistema Re-Al/MCM. A conferma di questo, la tipica struttura MCM ordinata a canali è ancora parzialmente visibile nelle immagini TEM del catalizzatore esausto dopo il terzo riciclo (Figura 2.28).

La procedura thermal spreading. Il *thermal spreading* (TS) applicato alla preparazione di sistemi mesoporosi non ha portato a risultati promettenti come per i catalizzatori su γ -Al₂O₃. I pochi dati a disposizione ottenuti con un catalizzatore Re₂O₇ su Al/MCM, sembrerebbero però indicare che il sistema TS sia relativamente più robusto: ancora al secondo riciclo, i profili di conversione e selettività sono praticamente sovrapponibili a quelli relativi alla prima attivazione (Figura 2.22) nonostante la conversione non superi il 15% già dopo soli 10 minuti di reazione.

La quantità di catalizzatore. Il confronto tra i sistemi mesoporosi e quelli convenzionali su γ -Al₂O₃, ha richiesto per i primi (mesoporosi) l'impiego di reattori di dimensioni maggiori per compensare l'elevata voluminosità dei supporti Al/SBA e Al/MCM. A parità di carico catalitico (circa 1.3 g), il paragone tra i sistemi Re-MCM_W-1-B1 e Re-Al_W-B1 ha permesso di evidenziare che: *i*) la conversione di reazione presenta un profilo simile per entrambi i catalizzatori freschi (Figura 2.17), indicando che in presenza di una stessa quantità di fase metallica si ottengono sistemi con analoghe attività per la reazione di metatesi; *ii*) in accordo a quanto descritto sopra, la distribuzione dei prodotti riflette le caratteristiche di acidità superficiale del supporto. In particolare, Re-MCM_W-1-B1 favorisce l'isomerizzazione delle olefine reagente/prodotti, con conseguente incremento nella formazione dei prodotti di *cross*-metatesi. Non si osservano però altri sottoprodotti, diversamente da quanto accade impiegando minori quantità di catalizzatore (Figura 2.16); *iii*) infine, nei ricicli successivi, il sistema mesoporoso perde progressivamente attività (Figura 2.19), plausibilmente per collasso della struttura ordinata del supporto come dedotto dall'analisi TEM.

3.3 Conclusioni

Nel caso dei catalizzatori eterogenei di Re-ossido supportati su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, i risultati ottenuti per la metatesi di 1-olefine provano che le condizioni operative CF-scCO₂ permettono un ottimo controllo delle condizioni e dell'ambiente di reazione e sono senz'altro migliorative rispetto alle condizioni *batch*. Gli aspetti salienti possono essere così riassunti: *i*) il flusso continuo garantisce un'ottima riproducibilità nelle prove di reattività. Il letto $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ si rivela robusto e stabile almeno sino a 5 riattivazioni/ricicli senza alcuna sostanziale perdita di attività catalitica tra una prova e la successiva. Il catalizzatore tuttavia, nelle condizioni sperimentate, si disattiva in tempi relativamente brevi (circa 90 minuti). Sebbene le ragioni di questa disattivazione richiedano un ulteriore approfondimento, è plausibile che essa sia legata alla formazione di sottoprodotti di oligomerizzazione che avvelenerebbero la fase metallica; *ii*) la CO₂ supercritica si è dimostrata un carrier di gran lunga più efficace rispetto a liquidi convenzionali quali *n*-esano e toluene. L'uso di CO₂ non solo permette di estendere la produttività del catalizzatore, ma addirittura di recuperare le *performance* di quest'ultimo una volta disattivato dopo l'impiego con solventi convenzionali; *iii*) le condizioni CF-scCO₂ si sono rivelate applicabili alla *self*-metatesi di diverse 1-olefine (1-ottene, 1-esene ed 1-decene) ma la sperimentazione condotta sinora suggerisce che le condizioni debbano essere ottimizzate caso per caso in funzione anche della volatilità relativa e della solubilità dell'alchene reagente in scCO₂; *iv*) infine, un'ulteriore interessante prospettiva è l'impiego di catalizzatori preparati per *thermal spreading*. Oltre alla facilità di preparazione, la tecnica TS sembra offrire il vantaggio di aumentare sostanzialmente la vita del catalizzatore mantenendo allo stesso tempo selettività molto elevate verso il prodotto di *self*-metatesi per tutta la durata della reazione. Ad ora tuttavia, i dati sono ancora preliminari ed andranno approfonditi in futuro.

Lo studio condotto con l'impiego di catalizzatori di Re-ossido supportati su alluminosilicati mesoporosi (Al/SBA che su Al/MCM) ha invece evidenziato quanto segue: *i*) entrambi i *sets* di catalizzatori su Al/SBA e Al/MCM, usati per la reazione di 1-ottene in condizioni CF-scCO₂, hanno mostrato una spiccata tendenza a favorire processi di *cross*-metatesi, l'origine dei quali è da ricercarsi nella diversa acidità superficiale del supporto

mesoporoso rispetto alla $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; *ii*) i sistemi mesoporosi non si sono rivelati particolarmente robusti. Essi non solo si disattivano rapidamente ma, altrettanto velocemente una volta spenti, perdono progressivamente ed irreversibilmente la propria efficacia, rendendone impraticabile la riattivazione/riciclo. Le analisi TEM hanno fornito una possibile spiegazione per questo comportamento. In particolare, è verosimile che la disattivazione sia dovuta ad un fenomeno di sinterizzazione della fase metallica attiva per i catalizzatori supportati su Al/SBA, mentre essa (disattivazione) sia determinata da un parziale collasso della struttura mesoporosa ordinata per i sistemi su Al/MCM; *iii*) a differenza dei catalizzatori convenzionali supportati su $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, l'impiego della procedura *thermal spreading* non ha portato ad apprezzabili miglioramenti di *performance* almeno per il caso esaminato di Re-Al/MCM. Nonostante ciò, è stata osservata una maggior resistenza del catalizzatore alle successive riattivazioni.

A testimonianza dell'originalità della procedura e dei risultati ottenuti, va infine menzionato che parte del presente lavoro di Tesi è stato oggetto dell'articolo:

Maurizio Selva,* Sandro Guidi, Alvisè Perosa, Michela Signoretto, Pete Licence, Thomas Maschmeyer, "Continuous-Flow Alkene Metathesis: The Model Reaction of 1-Octene Catalyzed by $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with Supercritical CO_2 as a Carrier" *Green Chem.* **2012**, *14*, 2727-2737; DOI: 10.1039/C2GC35983A

Capitolo 4

4 Parte sperimentale

4.1 Generale

Tutti i reagenti ed i solventi utilizzati sono stati di grado ACS.

L'1-ottene, 1-esene, 1-decene, NH_4ReO_4 , acetone, *n*-esano, dietilere sono stati forniti dalla Sigma Aldrich; il toluene è stato fornito dalla Riedel-de haën, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Puralox 10/240 ($A_s = 257 \text{ m}^2/\text{g}$) è stata fornita dalla Sasol.

Tutte le soluzioni acquose sono state preparate con acqua ultrapura, purificata con apparecchiatura Millipore Milli-Q Gradient.

Quando utilizzato, il toluene è stato purificato/anidrificato secondo procedure note.¹⁴¹

Tutti i gas sono stati forniti da SIAD. Aria ed azoto impiegati nella fase di attivazione dei catalizzatori sono stati di grado R. L' N_2 è stato ulteriormente seccato utilizzando filtri drierite R/13X (Aldrich 362840-400ML). La CO_2 è stata di tipo SFC/SFE con grado di purezza del 99.998%.

Per seguire le reazioni e caratterizzare i prodotti è stato utilizzato uno spettrometro di massa (GC/MS) costituito da un detector di massa Agilent Technologies 5975, operante a 70 eV, accoppiato ad un gascromatografo Agilent Technologies 6890N equipaggiato con una colonna capillare Varian FactorFour con fase stazionaria VF-23ms ($L = 30 \text{ m}$, diametro interno = 0.32 mm, diametro esterno 0.45 mm e spessore del film = 0.25 μm).

Le apparecchiature utilizzate per condurre le reazioni in scCO_2 sono state: *i*) una pompa reciprocante per la CO_2 (PU-2080- CO_2 Plus); *ii*) un back pressure regulator (BP-2080 Plus); *iii*) due termoregolatori (CAL Controls, mod. cal 3300) connessi uno ad una calza riscaldante da 65 W e l'altro a due cartucce riscaldanti cilindriche a (RS 731-300); *iv*) un rivestimento cilindrico del reattore in ottone fabbricato presso l'officina meccanica del Centro Interdipartimentale di Servizi alle Discipline Sperimentali dell'Università, (vedi Figura 4.2) ; *v*) due pompe HPLC Shimadzu LC-10AS; *vi*) tubature da 1/16", 1/4", 3/8" e raccorderia Swagelok in acciaio inox.

Altre apparecchiature delle quali ci si è avvalsi nella fase di preparazione dei catalizzatori sono state: *i*) termoregolatori CAL Controls, mod. cal 3300; *ii*) forno elettrico cilindrico (diametro interno = 2.1 cm, diametro esterno = 10 cm ed altezza = 32.5 cm) per alte temperature (sino a 800 °C); *iii*) Pompa a membrana Ilmvac MPC 301Z (230 V, 50 Hz); *iv*) stufa da vuoto NSV 9035 della Isco.

4.2 Setup dell'apparecchiatura per la metatesi in flusso continuo in CO₂

L'impianto operante in flusso continuo è stato già schematizzato in Figura 2.9. Di seguito vengono forniti ulteriori dettagli sui materiali/componenti impiegati.

Tutti i collegamenti tra i vari componenti dell'attrezzatura (pompe, reattori, back pressure regulator, etc.) sono stati eseguiti mediante tubi in acciaio inox che, se non specificato diversamente, sono stati scelti con diametro interno di 1/16".

Il reattore è stato realizzato con un tubo di acciaio inox del diametro di 1/4" e della lunghezza di 12 cm alle cui estremità sono stati sistemati due frits (Supelco: porosità = 2 µm, diametro 1/4"). La connessione del reattore all'impianto è avvenuta mediante riduttori Swagelok 1/4-1/16". Un particolare del reattore è mostrato in **Figura 4.1**.



Figura 4.1 – Il reattore (diametro interno 1/4", riduttori ad 1/16")

Per alcuni test (vedi Figura 2.17) sono stati usati reattori della medesima lunghezza, ma di diametro maggiore pari a 3/8", e connessi all'impianto mediante frits e riduttori da 3/8 ad 1/16".

Grazie a due riscaldatori a cartuccia, comandati da un termoregolatore dotato di termocoppia, immersi in un blocco cilindrico di ottone costituito da due sezioni richiudibili a cerniera (Figura 4.2), è stato possibile riscaldare il reattore alla temperatura desiderata nei processi di attivazione e reazione.



Figura 4.2 – Blocco per il riscaldamento del reattore. A sinistra: nella parte superiore sono visibili i fori per alloggiare le cartucce riscaldanti; al centro: il reattore tubolare è posizionato nel blocco di ottone; a destra: il reattore chiuso nel blocco di ottone. In prossimità della cerniera, è visibile il foro di alloggiamento della termocoppia.

In maniera analoga al reattore è stata realizzata anche la camera di premiscelazione costituita da un tubo lungo 6 cm e del diametro interno di 1/4" riempito completamente di lana di quarzo (Supelco) e connesso al sistema tramite due riduttori 1/4-1/16". Grazie ad una calza riscaldante avvolta per tutta la lunghezza della camera e collegata ad un termoregolatore equipaggiato con termocoppia, è stata controllata la temperatura della miscela reagente prima dell'ingresso al reattore.

Nel tratto dell'impianto a monte della camera di premiscelazione è stata allacciata: *i*) una linea controllabile tramite apposita valvola per la connessione del reattore ad una bombola di N_2 e una di aria (ognuna delle quali intercettabile) da impiegarsi durante la fase di attivazione del catalizzatore; *ii*) una linea alimentata da due pompe HPLC(a) ed HPLC(b) pescanti da due serbatoi contenenti l'alchene reagente ed il solvente di lavaggio a fine reazione. Ognuna delle pompe è isolabile dal sistema mediante valvole HIP (V5 e V6).

A valle del reattore invece è stato installato il Back Pressure Regulator, equipaggiato con valvola HIP di intercettazione ed una via di sfogo a pressione atmosferica utilizzata durante la fase di attivazione.

La Figura 4.3 è una foto dell'impianto che evidenzia le componenti principali.

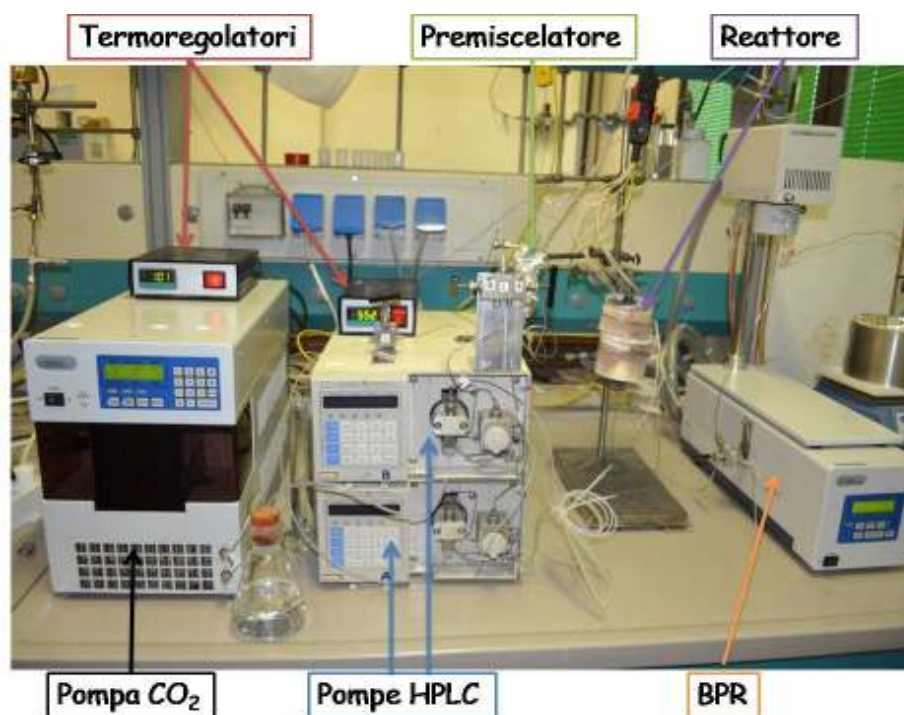


Figura 4.3 – Foto dell'impianto operante in flusso continuo

4.3 Preparazione catalizzatori

Tutti i catalizzatori di Re-ossido supportato sono stati preparati impiegando due metodologie riportate in letteratura, ovvero l'impregnazione ad umido^{30, 32, 128} ed il *thermal spreading*³⁵⁻⁴⁰. Il tenore teorico di Renio è stato stabilito pari al 7% in peso in quanto questo è il valore più comunemente utilizzato per i catalizzatori di metatesi.^{30, 129} Inoltre, le procedure di preparazione sono state applicate con le stesse modalità indipendentemente dal tipo di materiale di supporto impiegato.

- *Impregnazione ad umido*

Preparazione di $Re_2O_7/\gamma-Al_2O_3$. In un pallone da 100 mL dotato di ancoretta magnetica sono stati posti 0.541 g (2.02 mmoli) di NH_4ReO_4 e fatti sciogliere in 8 mL di acqua MQ. Alla

soluzione sono stati aggiunti 5 g di $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Puralox 10/240 ($\text{As} = 257 \text{ m}^2/\text{g}$). La sospensione così ottenuta è stata posta in agitazione per 30 minuti e quindi portata quasi a secchezza molto rapidamente al rotavapor (a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ e circa 90 mbar). Successivamente essa è stata ripresa con una seconda aliquota di acqua MQ (8 mL), posta in agitazione per altri 15 minuti e portata definitivamente a secchezza in modo graduale diminuendo la pressione (a $50 \text{ }^\circ\text{C}$) da 200 fino a 90 mbar con una rampa di 15 mbar ogni 5 minuti. Una volta raggiunti i 90 mbar, la temperatura è stata aumentata a 60°C e la sospensione è stata essiccata per 1.5 ore. La polvere risultante è stata posta in un reattore tubolare in quarzo riscaldato elettricamente e calcinata in flusso d'aria (circa $32 \text{ mL}/\text{min}$)^c ad una temperatura di 550°C per 4 ore. La temperatura finale ($550 \text{ }^\circ\text{C}$) è stata raggiunta con una rampa di temperatura di $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Una volta raffreddato il forno a temperatura ambiente, il reattore è stato svuotato ed il catalizzatore raccolto (circa 5 g) è stato conservato in stufa da vuoto ($50 \text{ }^\circ\text{C}$, pressione $< 1 \text{ mbar}$).

La procedura appena descritta è stata applicata a differenti supporti variando la quantità finale di catalizzatore in base alle esigenze. La Tabella 4.1 riassume i valori in peso di supporto e precursore, i volumi delle aliquote di acqua ed i tempi di agitazione (necessari per omogeneizzare la sospensione) che sono stati utilizzati.

Tabella 4.1 – Quantità di supporto e precursore (NH_4ReO_4), volumi delle aliquote di acqua e tempi di agitazioni utilizzati per la preparazione dei catalizzatori con procedura di impregnazione ad umido.

Supporto		Quantità NH_4ReO_4 (g)	1° aliquota acqua MQ (mL)	Tempi di agitazione (min)	2° aliquota acqua MQ (mL)
Tipo	Quantità (g)				
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	5	0.541	8	30	8
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7	0.759	12	30	12
Mesoporoso ^a	2.5	0.271	6	90 ^b	24

^a Per ciascuno dei supporti mesoporosi è stata utilizzata la stessa quantità in peso

^b Nel caso dei supporti mesoporosi è stato necessario prolungare il tempo di agitazione per ottenere una completa omogeneizzazione

^c Flusso misurato a 550°C

- *Thermal spreading*

Preparazione di $Re_2O_7/\gamma-Al_2O_3$. In un mortaio sono stati pesati 0.759 g di NH_4ReO_4 e macinati per 10 minuti fino ad avere una polvere finemente suddivisa. Sono stati quindi aggiunti 7 g di $\gamma-Al_2O_3$. La miscela meccanica così ottenuta è stata ulteriormente macinata per 30 minuti, caricata in un reattore tubolare di quarzo riscaldato elettricamente, e quindi calcinata in flusso d'aria (32 mL/min) ad una temperatura di 500 °C per 8 ore. La temperatura finale (500 °C) è stata raggiunta con una rampa di temperatura di 1 °C/min. Una volta raffreddato il reattore a temperatura ambiente, il catalizzatore è stato raccolto e conservato in stufa da vuoto (50°C, pressione < 1 mbar).

Come per la procedura di impregnazione ad umido, la Tabella 4.2 riassume i valori in peso di supporto e precursore che sono stati utilizzati.

Tabella 4.2 - Quantità di supporto e precursore (NH_4ReO_4) utilizzati per la preparazione dei catalizzatori con procedura *thermal spreading*.

Supporto		Quantità
Tipo	Quantità (g)	NH_4ReO_4 (g)
$\gamma-Al_2O_3$	7	0.759
Mesoporoso ^a	2.5	0.271

^a Per qualsiasi supporto mesoporoso è stata utilizzata la stessa quantità in peso

4.4 Caratterizzazione catalizzatori

Per questioni di tempo solo alcuni dei catalizzatori preparati sono stati completamente caratterizzati (vedi sezione Risultati). In tal caso, si è proceduto mediante analisi ICP-OES, TEM ed EDX e fisisorbimento di N_2 (metodo BET e BJH).

Analisi ICP-OES. L'impiego di questa tecnica ha richiesto preliminarmente la disgregazione dei campioni solidi per ottenere soluzioni acquose diluite (1 ppm di Re). La procedura è stata la seguente: una piccola aliquota di catalizzatore (50 mg) è stata introdotta in un recipiente in teflon (*advanced composite vessel*) assieme a 5 mL di H_2O Milli-Q, 3 mL di acqua regia e 1.5 mL di HF. Il recipiente tappato è stato collocato in un forno

a microonde MDS 2000, portato a 170 °C e mantenuto a questa temperatura per 1 ora. Dopo raffreddamento a temperatura ambiente, il contenitore è stato aperto e la miscela è stata addizionata di 5 mL di soluzione satura di H₃BO₃. Si è dunque ripetuto un altro ciclo di riscaldamento a 170 °C per 1 ora nel forno a microonde. Infine, la soluzione è stata travasata quantitativamente in un matraccio da 50 mL, portata a volume con H₂O Milli-Q e trasferita in una bottiglietta di polietilene pretrattato con HNO₃. La stessa procedura, senza l'aggiunta di catalizzatore, è stata effettuata per la preparazione del bianco. Le analisi ICP sono state effettuate dal gruppo di ricerca del Prof. E. Argese del Dip.to di Scienze Molecolari e Nanosistemi. Lo strumento utilizzato è stato un ICP-OES Optima 3100 XL della Perkin-Elmer, operante ad un flusso di 18 L/min per il gas plasmageno, 0.5 L/min per il gas ausiliario e 0.65 L/min al nebulizzatore, ad una potenza di 1400 Watt per il generatore di radiofrequenza e con un flusso di 1.8 mL/min per l'introduzione del campione. Prima di procedere con le analisi, sono state preparate cinque soluzioni standard con concentrazioni di Re comprese tra 10 e 200 ppb, mediante le quali lo strumento è stato calibrato per l'isotopo ¹⁸⁷Re. Per i campioni analizzati, le misure ICP (condotte alla lunghezza d'onda di 197.248 nm) hanno permesso di valutare il tenore di Re. I dati sono stati riportati nella sezione Risultati.

Fisisorbimento di N₂. Le misure di area superficiale e dimensione dei pori sono state effettuate presso i laboratori della Prof.ssa M. Signoretto del Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi. È stato impiegato un analizzatore automatico Micrometrics ASAP 2010 secondo la procedura riportata di seguito. Un'aliquota di catalizzatore (150 mg) è stata introdotta nell'ampolla portacampioni dello strumento dove, per prima cosa, è stato eseguito un trattamento termico in vuoto (110 °C per 2 ore), al fine di eliminare l'umidità ed eventuali altri contaminanti adsorbiti sul solido quando esposto all'atmosfera. Dopo il pretrattamento, l'ampolla con il catalizzatore è stata trasferita al ramo di misura dello strumento ed immersa in un dewar contenente azoto liquido. L'analisi è stata eseguita alla temperatura di condensazione dell'N₂ così da minimizzare le interazioni tra le particelle di azoto e massimizzare quelle tra N₂ e la superficie del solido. Sul campione sono state inviate opportune aliquote di azoto aumentando a mano a mano la pressione. Lo strumento misura il volume assorbito dal campione solido in funzione della pressione di N₂, e fornisce le corrispondenti isoterme di assorbimento e desorbimento. I valori di area superficiale e di

dimensione dei pori dei catalizzatori analizzati sono stati riportati nella sezione Risultati. Per semplicità i profili di assorbimento e desorbimento sono stati omessi.

Analisi TEM. Le analisi TEM ed EDX sono state effettuate presso i laboratori della Prof.ssa P. Canton del Dipartimento di Scienze Molecolari e Nanosistemi. Le immagini ad alta risoluzione sono state ottenute usando un TEM JEM 3010UHP (300 kV) della JOEL equipaggiato con un filamento a singolo cristallo di LaB₆ accoppiato ad un detector a raggi X (EDX) Energy TEM 200 della INCA. Tutti i campioni seccati sono stati depositati su reticoli di carbonio (200 mesh) supportati su dischetti di rame. Le immagini scattate e gli spettri EDX sono stati riportati nella sezione Risultati.

4.5 La reazione di metatesi in flusso continuo

4.5.1 Procedura generale con scCO₂ come solvente

Verranno ora descritte le fasi di attivazione/reazione secondo l'ordine temporale delle operazioni condotte. Per una miglior comprensione, ci si riferisca allo Schema di Figura 2.9 ed alla Figura 4.1 e Figura 4.2.

Attivazione del catalizzatore

Il catalizzatore di scelta è stato inizialmente caricato nel reattore tubolare descritto in Figura 4.1 (volume interno di 0.85 o 3.5 cm³). Questo reattore è stato alloggiato verticalmente nel blocco riscaldante (Figura 4.2) e collegato nel tratto compreso tra il preriscaldatore e il BPR come schematizzato in Figura 2.9.

Il BPR è stato quindi regolato alla pressione di 90 bar. Le valvole V3, V4 e V7 di Figura 2.9 sono state quindi aperte per flussare aria (proveniente dalla relativa bombola) attraverso il reattore, ad una pressione di circa 1.5 atm e a ~80 mL/min. Tramite il termoregolatore (b) è stata data potenza alle cartucce immerse nel blocco riscaldante. La temperatura è stata costantemente monitorata mediante termocoppia inserita a contatto del reattore a circa metà della sua altezza. Una volta raggiunti i 550 °C, il flusso d'aria è stato mantenuto per 2.5 ore. Successivamente, senza variare la temperatura, si è chiusa la valvola

V3 ed aperta la V2, per rimpiazzare l'aria con un uguale flusso di azoto (80 mL/min) mantenuto per 1.5 ore.

Ultimata la fase di attivazione, il reattore è stato lasciato raffreddare sotto flusso di azoto sino alla temperatura di reazione di 100 °C.

La reazione

Una volta che il reattore ha raggiunto stabilmente la temperatura di 100 °C, è stato acceso il termoregolatore (a) per riscaldare la camera di premiscelazione. Dopo circa 10 min, è stato interrotto il flusso di N₂ (V2, V4 e V7 chiuse), è stata aperta la valvola V1 ed avviata la pompa di alimentazione della CO₂ nel sistema (1 mL/min). La pressione finale di esercizio (90 bar) è stata stabilizzata nel reattore grazie al BPR. A questo punto, la pompa HPLC (b) è stata accesa ed impostata al valore di flusso desiderato per cominciare il pompaggio dell'olefina reagente. Per evitare la diffusione di CO₂ nel circuito della pompa HPLC, la valvola V6 (che immette l'olefina nella camera di premiscelazione) è stata aperta solo dopo aver raggiunto una pressione di circa 100 bar nella linea della stessa olefina. Dopo circa 5 minuti, in uscita dal BPR, è stato ottenuto un aerosol formato da CO₂ e miscela di reazione che è stato raccolto per condensazione in provette da 10 mL raffreddate in un bagno di acqua/ghiaccio. Il campionamento in ogni provetta è avvenuto per la durata di 5 minuti ad intervalli prestabiliti. La composizione della miscela è stata analizzata mediante GC/MS.

Pulizia e spegnimento

A reazione ultimata (in genere dopo 2 ore), il flusso di reagente è stato interrotto e la valvola V6 chiusa. Dopo aver lasciato uscire tutta la miscela di reazione ancora presente nel sistema (circa 10 minuti), l'intero apparato è stato pulito con un flusso di acetone (1.5 mL/min, per 20 minuti) inviato dalla pompa HPLC (a). Al termine, una volta spenta questa pompa, solo quando è cessata la fuoriuscita di acetone dal BPR, è stato fermato anche il flusso di CO₂. Il sistema è stato quindi svuotato dalla CO₂ residua abbassando gradualmente il valore di pressione al BPR fino a pressione atmosferica. Infine i termoregolatori sono stati spenti.

4.5.2 Procedura con impiego di solventi convenzionali

Il toluene impiegato come carrier di reazione è stato preventivamente disaerato secondo una procedura¹⁴² che prevede la ripetizione di 3 cicli N₂/vuoto nei quali il solvente viene congelato in azoto liquido, trattato sotto vuoto con una pompa a membrana e successivamente scongelato a temperatura ambiente per liberare i gas disciolti.

Nelle prove eseguite con *n*-esano la procedura di disaerazione non è stata applicata.

Negli esperimenti condotti in solventi convenzionali, l'attivazione del catalizzatore è avvenuta con la stessa procedura descritta sopra. È stata invece modificata la fase di reazione rispetto alle prove in scCO₂.

La fase di reazione con solventi convenzionali

Ultimata l'attivazione del letto catalitico ed impostati i termoregolatori alla temperatura di reazione (100 °C), tramite la pompa HPLC (b), è stata inviata nel sistema una soluzione di 1-ottene/solvente precedentemente preparata. In particolare, la soluzione in *n*-esano è stata ottenuta aggiungendo 5.03 mL di 1-ottene a 300 mL di *n*-esano in modo da garantire la stessa frazione molare di 1-ottene delle prove in CO₂ ($X_{C8} = 1.396 \cdot 10^{-2}$), mentre, per quella in toluene sono stati disciolti 6.25 mL di 1-ottene nel medesimo volume (300 mL) di solvente ($X_{C8} = 1.396 \cdot 10^{-2}$). Per garantire la stessa portata di olefina delle prove condotte in CO₂, i flussi per le due soluzioni sono stati rispettivamente di 2.98 e 2.45 mL/min. Un'ulteriore accortezza è stata porre la soluzione reagente in un pallone con atmosfera controllata di N₂ per evitarne una prolungata esposizione all'aria. Il valore di pressione al BPR è stato impostato a 90 bar come per le reazioni in CO₂.

La miscela in uscita dal BPR (non più sotto forma di aerosol) è stata campionata in provette da 20 mL con tempistiche identiche alle prove in CO₂. La composizione della miscela è stata analizzata mediante GC/MS.

La fase di pulizia del sistema a fine reazione è stata condotta in maniera del tutto analoga a quanto descritto precedentemente.

4.6 Caratterizzazione prodotti di metatesi

Metatesi dell'1-ottene con catalizzatore $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

A titolo di esempio, la Figura 4.4 riporta l'analisi gascromatografica della miscela in uscita dal BPR dopo i primi 5 minuti di reazione per la metatesi dell'1-ottene con catalizzatore $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Re-Al_W-B1) in condizioni CF-scCO₂ a 100 °C e 90 bar. Sono evidenziati i prodotti di *self*-metatesi (cis- e trans-7-tetradecene), i prodotti di isomerizzazione e di *cross*-metatesi del reagente (2-nonene, 3-decene, 4-undecene, 5-dodecene e 6-tridecene). Il rapporto tra gli isomeri cis/trans è risultato essere circa 1:4, in accordo ai dati di letteratura.¹²¹

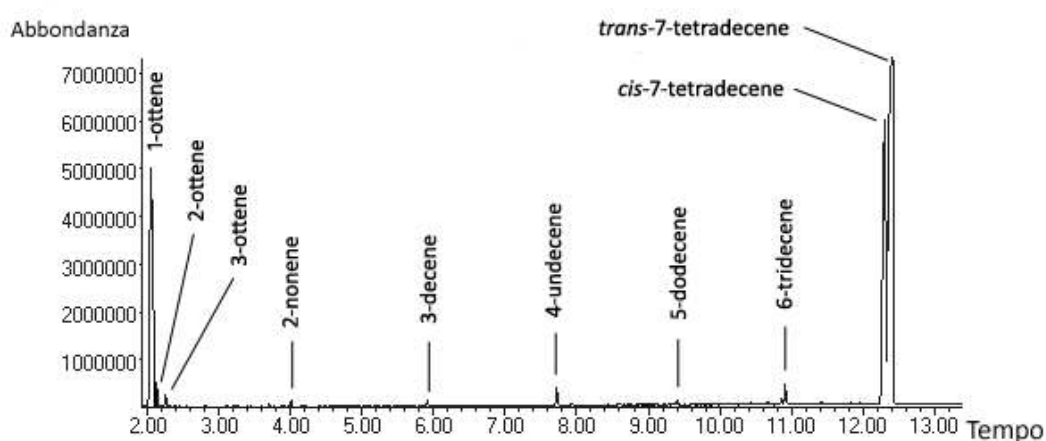


Figura 4.4 – Gascromatogramma a 5 minuti della miscela di reazione della metatesi dell'1-ottene condotta a 100 °C e 90 bar in scCO₂ in flusso continuo con catalizzatore $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Re-Al_W-B1)

Gli spettri di massa degli isomeri cis e trans del 7-tetradecene sono riportati rispettivamente nelle Figura 4.5 e Figura 4.6. Oltre allo ione molecolare ($M^+ = 196$), si nota la classica frammentazione di molecole con lunga catena alchilica, caratterizzata dalla comparsa di ioni differenziati per 14 unità di massa (gruppi CH_2).¹⁴³

Gli spettri acquisiti per entrambi gli isomeri sono stati confrontati con il database Wiley in dotazione al software dello spettrometro di massa. I prodotti sono stati riconosciuti come 7-tetradecene cis (rif. 33341) e trans (rif. 33342) con *match quality* rispettivamente del 96 e 97%.

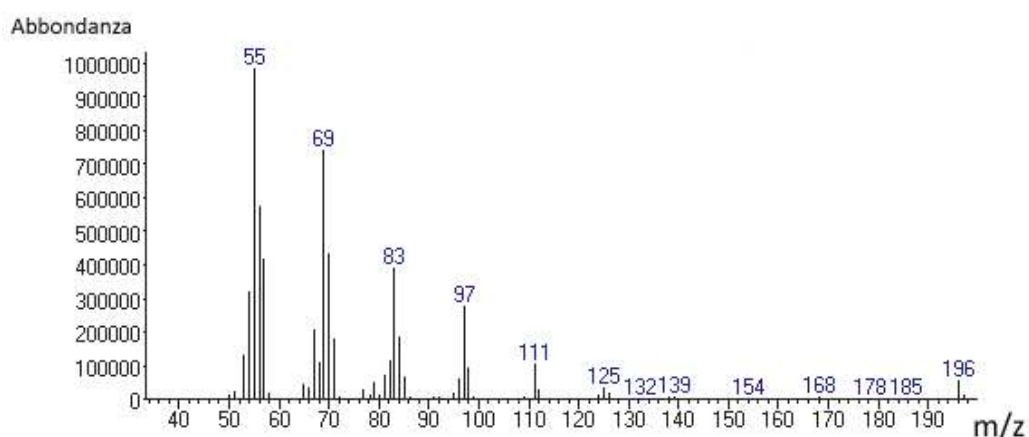


Figura 4.5 – Spettro di massa del cis-7-tetradecene

GC/MS (intensità relativa, 70 eV) m/z: 196 ($[M]^+$, 4 %), 111 (10), 98 ($[M-(CH_2)_7]^+$, 8), 97 (27), 85 (6), 84 ($[M-(CH_2)_8]^+$, 17), 83 (42), 82 (10), 81 (6), 71 (16), 70 ($[M-(CH_2)_9]^+$, 46), 69 (70), 67 (20), 57 (41), 56 ($[M-(CH_2)_{10}]^+$, 60), 55 (100), 54 (30). Database Wiley: Rif. 33341, *match quality* 96%

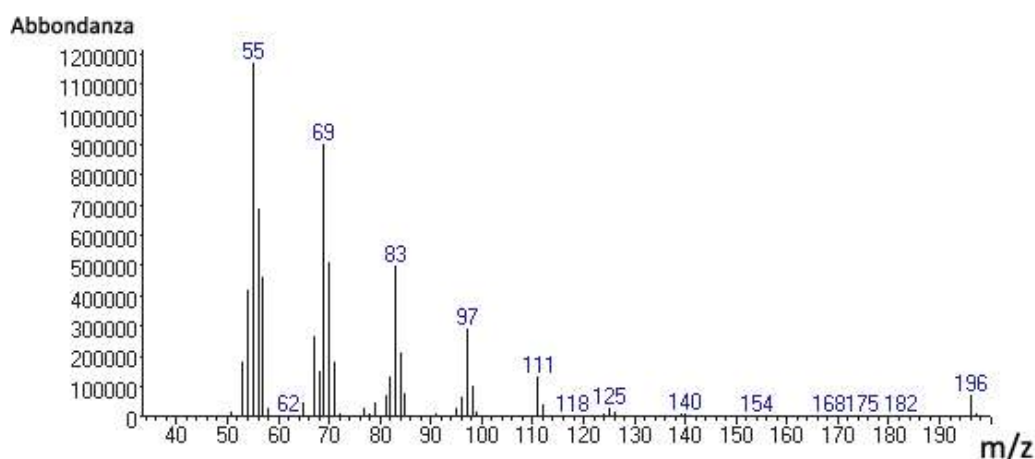


Figura 4.6 – Spettro di massa del trans-7-tetradecene

GC/MS (intensità relativa, 70 eV) m/z: 196 ($[M]^+$, 6 %), 111 (11), 98 ($[M-(CH_2)_7]^+$, 8), 97 (24), 85 (6), 84 ($[M-(CH_2)_8]^+$, 17), 83 (41), 82 (11), 71 (15), 70 ($[M-(CH_2)_9]^+$, 42), 69 (74), 68 (12), 67 (22), 57 (38), 56 ($[M-(CH_2)_{10}]^+$, 56), 55 (100), 54 (34). Database Wiley: Rif. 33342, *match quality* 97%

La struttura del 7-tetradecene è stata confermata anche per confronto con un campione commerciale autentico (Aldrich 227560).

Tutti i composti di isomerizzazione e di *cross-metatesi* presentano anch'essi frammentazioni caratteristiche di sostanze con catene alchiliche lineari (ioni frammento differenziati per 14 unità di massa). L'assegnazione della struttura è stata fatta in base agli ioni molecolari e per confronto con gli spettri presenti nel database Wiley dello strumento. La Tabella 4.3 riporta i valori del relativo *match quality* e, tra parentesi, i riferimenti della libreria Wiley.

Tabella 4.3 - Principali frammentazioni osservate negli spettri GC/MS dei composti di isomerizzazione e *cross-metatesi* dell'1-ottene

Composto	Segnali MS (intensità relativa, 70 eV)	% Match quality (Rif. Wiley)
1-ottene	m/z: 112 ([M] ⁺ , 4 %), 84 ([M-(CH ₂) ₂] ⁺ , 11), 83 (20), 71 (6), 70 ([M-(CH ₂) ₃] ⁺ , 48), 69 (33), 57 (14), 56 ([M-(CH ₂) ₄] ⁺ , 71), 55 (100), 53 (14)	91 (116372)
2-ottene	m/z: 112 ([M] ⁺ , 9 %), 84 ([M-(CH ₂) ₂] ⁺ , 4), 83 (20), 70 ([M-(CH ₂) ₃] ⁺ , 29), 69 (11), 57 (9), 56 ([M-(CH ₂) ₄] ⁺ , 19), 55(100), 53 (12)	91 (3597)
3-ottene	m/z: 112 ([M] ⁺ , 14 %), 83 (11), 70 ([M-(CH ₂) ₃] ⁺ , 78), 69 (28), 57 (4), 56 ([M-(CH ₂) ₄] ⁺ , 21), 55 (100), 53 (20)	64 (3598)
2-nonene	m/z: 126 ([M] ⁺ , 10 %), 97 (4), 84 ([M-(CH ₂) ₃] ⁺ , 18), 83 (12), 70 ([M-(CH ₂) ₄] ⁺ , 33), 69 (46), 57 (6), 56 ([M-(CH ₂) ₅] ⁺ , 91), 55 (100), 53 (7)	83 (6385)
3-decene	m/z: 140 ([M] ⁺ , 5%), 111 (14), 98 ([M-(CH ₂) ₃] ⁺ , 13), 97 (32), 84 ([M-(CH ₂) ₄] ⁺ , 26), 83 (39), 82 (11), 71 (10), 70 ([M-(CH ₂) ₅] ⁺ , 90), 69 (70), 68 (11), 67 (12), 57 (62), 56 ([M-(CH ₂) ₆] ⁺ , 100), 55 (89), 54 (13), 53 (10)	n.d.
4-undecene	m/z: 154 ([M] ⁺ , 10 %), 97 (11), 84 ([M-(CH ₂) ₅] ⁺ , 11), 83 (27), 71 (6), 70 ([M-(CH ₂) ₆] ⁺ , 34), 69 (56), 67 (18), 57 (17), 56 (41), 55 (100), 54 (22), 53 (9)	94 (15562)
5-dodecene	m/z: 168 ([M] ⁺ , 5 %), 111 (19), 98 ([M-(CH ₂) ₅] ⁺ , 11), 97 (15), 84 ([M-	97 (21249)

	(CH ₂) ₆] ⁺ , 10), 83 (49), 82 (7), 71 (6), 70 ([M-(CH ₂) ₇] ⁺ , 49), 69 (66), 67 (5), 57 (20), 56 ([M-(CH ₂) ₈] ⁺ , 33), 55 (100), 54 (29)	
6-tridecene	m/z: 182 ([M] ⁺ , 8 %), 111 (5), 98 ([M-(CH ₂) ₆] ⁺ , 9), 97 (21), 84 ([M-(CH ₂) ₇] ⁺ , 11), 83 (24), 82 (10), 71 (12), 70 ([M-(CH ₂) ₈] ⁺ , 37), 69 (74), 67 (19), 57 (35), 56 ([M-(CH ₂) ₉] ⁺ , 69), 55 (100), 54 (34)	n.d.

Metatesi di 1-esene e 1-decene

Le Figura 4.7 e Figura 4.8 riportano rispettivamente le analisi gascromatografiche delle miscele campionate a 5 minuti per la reazione di metatesi di 1-esene ed a 30 minuti per l'1-decene. Queste reazioni sono state condotte a 100 °C e 90 bar rispettivamente con i catalizzatori Re-Al_W-B2 e Re-Al_{TS}-B1 in presenza di scCO₂ in flusso continuo come solvente.

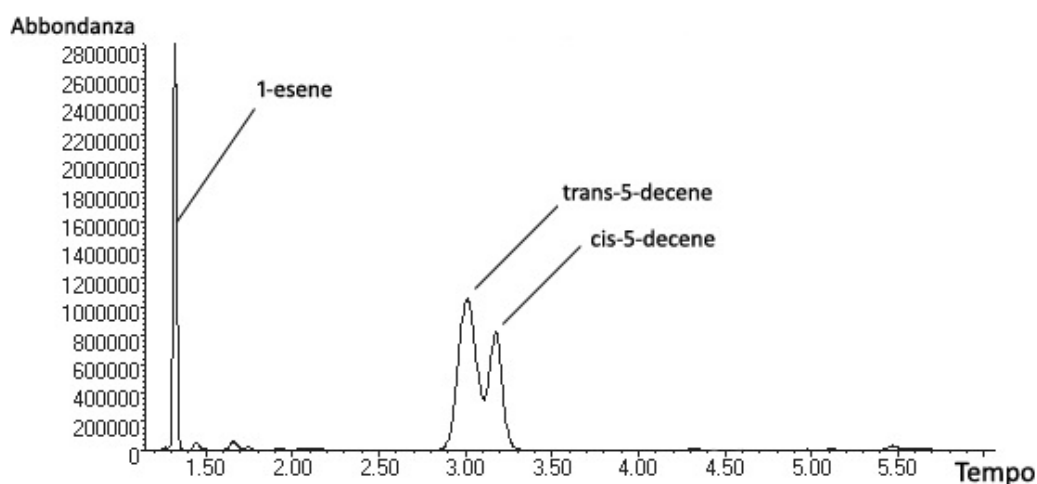


Figura 4.7 – Gascromatogramma a 5 minuti della miscela di reazione della metatesi dell'1-esene condotta a 100 °C e 90 bar in scCO₂ in flusso continuo con catalizzatore (Re-Al_W-B2). In tal caso, l'assegnazione cis/trans è stata fatta in funzione della presunta stabilità relativa degli isomeri (trans > cis).

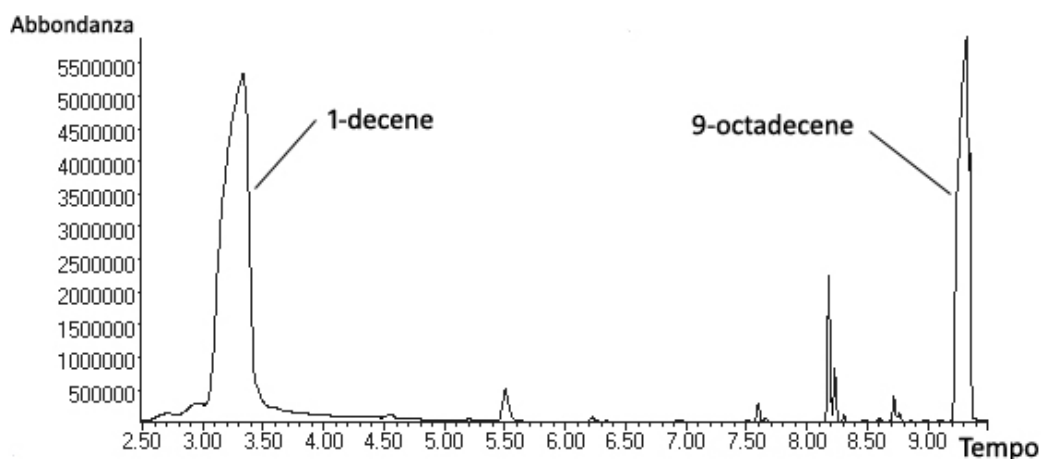


Figura 4.8 – Gascromatogramma a 30 minuti della miscela di reazione della metatesi dell'1-decene condotta a 100 °C e 90 bar in scCO₂ in flusso continuo con catalizzatore Re-Al_{TS}-B1. Sebbene il segnale relativo al prodotto (9-octadecene) presenti una spalla, non è stato possibile risolvere i corrispondenti isomeri cis/trans.

Per entrambi i substrati, la struttura del prodotto di *self*-metatesi è stata assegnata mediante analisi di massa e gli spettri sono riportati in Figura 4.9 e Figura 4.10. Oltre agli ioni molecolari ($M^+ = 140$ e $M^+ = 252$), anche in questo caso si nota la classica frammentazione di molecole con lunga catena alchilica differenziate per 14 unità di massa (gruppi CH₂).

Gli spettri acquisiti sono stati confrontati con il database Wiley in dotazione al software dello spettrometro di massa.

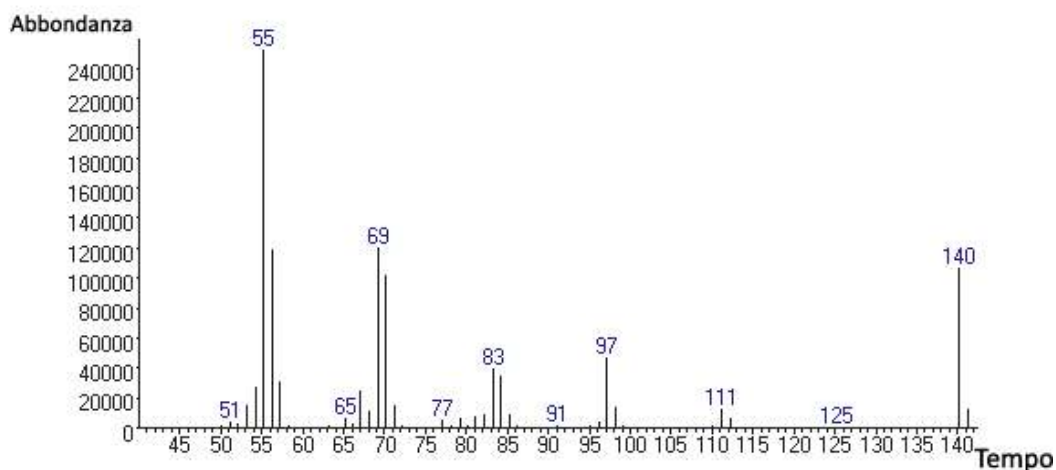


Figura 4.9 – Spettro di massa del 5-decene

GC/MS (intensità relativa, 70 eV) m/z: 140 ($[M]^+$, 41 %), 97 (18), 84 ($[M-(CH_2)_4]^+$, 13), 83 (15), 70 ($[M-(CH_2)_5]^+$, 38), 69 (46), 67 (10), 57 (11), 56 ($[M-(CH_2)_9]^+$, 45), 55 (100), 54 (10), *match quality* 95%

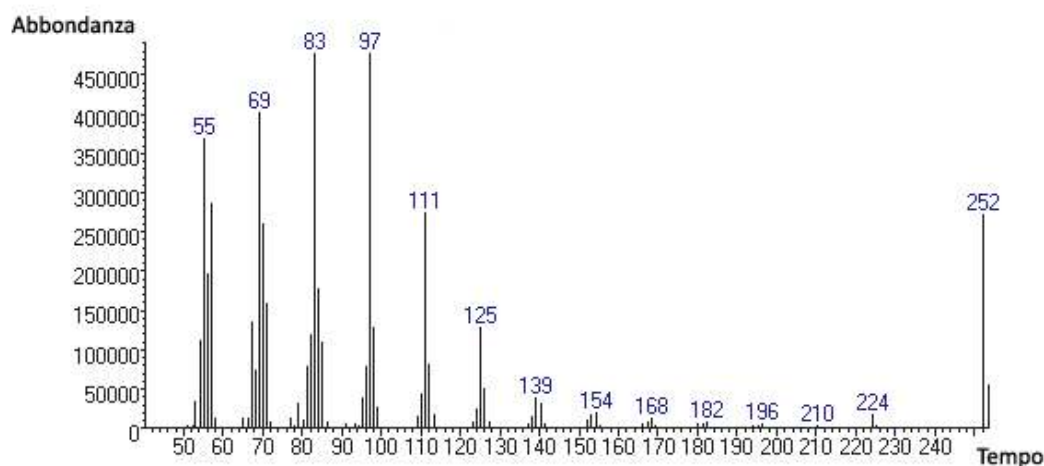


Figura 4.10 – Spettro di massa del 9-octadecene

GC/MS (intensità relativa, 70 eV) m/z: 252 ($[M]^+$, 65 %), 224 ($[M-(CH_2)_2]^+$, 4), 210 ($[M-(CH_2)_3]^+$, 1), 196 ($[M-(CH_2)_4]^+$, 1), 182 ($[M-(CH_2)_5]^+$, 2), 168 ($[M-(CH_2)_6]^+$, 3), 154 ($[M-(CH_2)_7]^+$, 4), 153 (4), 140 ($[M-(CH_2)_8]^+$, 7), 139 (8), 126 ($[M-(CH_2)_9]^+$, 11), 125 (26), 112 ($[M-(CH_2)_{10}]^+$, 17), 111 (56), 99 (5), 98 ($[M-(CH_2)_{11}]^+$, 25), 97 (100), 85 (22), 84 ($[M-(CH_2)_{12}]^+$, 37), 83 (100), 71 (33), 70 ($[M-(CH_2)_{13}]^+$, 55), 69 (85), 57 (63), 56 ($[M-(CH_2)_{14}]^+$, 44), 55 (81). *Match quality* 87%

Metatesi dell'1-ottene su catalizzatori mesoporosi

A titolo d'esempio, la Figura 4.11 riporta l'analisi gascromatografica della miscela in uscita dal BPR dopo i primi 5 minuti di reazione per la metatesi dell'1-ottene catalizzata da Re-MCM_W-1-B1 in condizioni CF-scCO₂ a 100 °C e 90 bar. Sono indicati i prodotti di *self*-metatesi (cis- e trans-7-tetradecene), i prodotti di isomerizzazione e di *cross*-metatesi del reagente (2-nonene, 3-decene, 4-undecene, 5-dodecene e 6-tridecene). Sono inoltre evidenziati prodotti con catena alchilica più lunga (>C₁₄) probabilmente dovuti a *cross*-metatesi del 7-tetradecene.

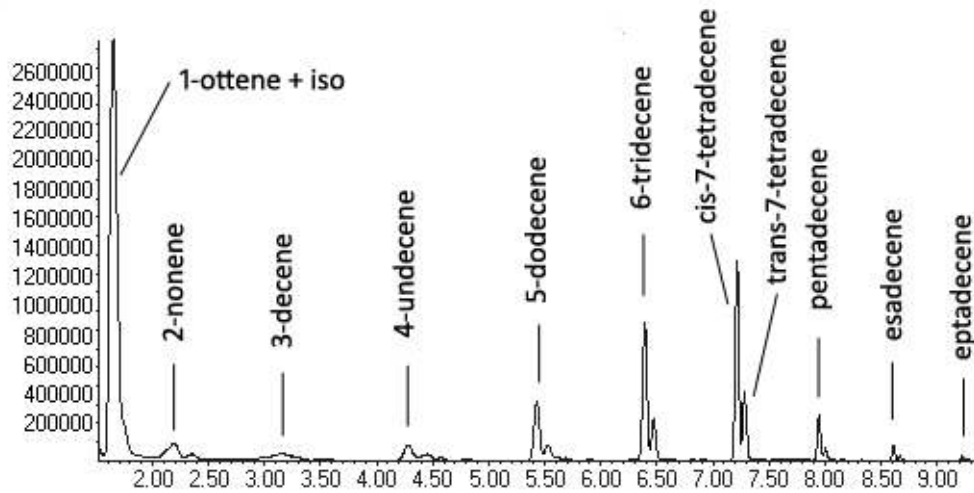


Figura 4.11 – Gasromatogramma a 5 minuti della miscela di reazione della metatesi dell'1-ottene condotta a 100 °C e 90 bar in scCO_2 in flusso continuo con catalizzatore $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{MCM}$ ($\text{Re-MCM}_W\text{-1-B1}$)

Per i composti da C_8 a C_{14} , le analisi di massa hanno fornito spettri con le medesime frammentazioni precedentemente descritte.

La struttura dei composti più pesanti ($>\text{C}_{14}$) è stata assegnata per confronto con spettri di massa presenti nel database Wiley in dotazione al software dello spettrometro. In tutti i casi, il *match quality* è risultato $> 90\%$.

5 Riferimenti

- ¹ Schuster, M.; Blechert, S., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2036-2056.
- ² Ivin, K. J.; Mol, J. C. In *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press **1997**
- ³ Curzons, A. D.; Constable, D. J. C.; Mortimer, D. N.; Cunningham, V. L., *Green Chem.* **2001**, *3*, 1-6.
- ⁴ Rouhi, A. M., *Chem. Eng. news Archive* **2002**, *80*, 29-38.
- ⁵ Mol, J. C., *J. Mol. Catal. A* **2004**, *213*, 39-45.
- ⁶ Company, P. P., *Hydrocarbon Process* **1967**, *46*, 232.
- ⁷ Halsey, R. B.; Coleman, S. T. *Metathesis process using a fluidized bed reactor*. US2009203950A1, **2009**.
- ⁸ Plotkin, J. S., *Catal. Today* **2005**, *106*, 10-14.
- ⁹ Amingues, P.; Chauvin, Y.; Coommereuc, D.; Lai, C. C.; Liu, Y. H.; Pan, J. M., *Hydrocarbon Process* **1990**, *83*, 79.
- ¹⁰ Banks, R. L.; Banaslak, D. S.; Hudson, P. S.; Norell, J. R., *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 21-33.
- ¹¹ Banks, R. L., *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 269-276.
- ¹² Schuster, M.; Blechert, S., *Angew Chem Int Edit* **1997**, *36*, 2037-2056.
- ¹³ Weissermel, K.; Arpe, H. J. In *Industrial Organic Chemistry*, 3rd ed.; Wiley-VCH **2008**
- ¹⁴ Anderson, E. B.; Buchmeiser, M. R., *Synlett* **2012**, *2012*, 185,207.
- ¹⁵ Çetinkaya, S.; Özker, T.; Bayram, R., *Appl. Catal. A General* **2011**, *393*, 24-28.
- ¹⁶ Grubbs, R. H.; Miller, S. J.; Fu, G. C., *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 446-452.
- ¹⁷ Mol, J. C., *J. Mol. Catal.* **1994**, *90*, 185-199.
- ¹⁸ Bosma, R. H. A.; van den Aardweg, F.; Mol, J. C., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1132-1133.
- ¹⁹ Marvey, B. B.; du Plessis, J. A. K.; Vosloo, H. C. M.; Mol, J. C., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *201*, 297-308.
- ²⁰ Biermann, U.; Metzger, J. O., *Topics in Catalysis* **2004**, *27*, 119-130.
- ²¹ Herrmann, W. A.; Wagner, W.; Flessner, U. N.; Volkhardt, U.; Komber, H., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1636.
- ²² Mol, J. C., *Catal. Today* **1999**, *51*, 289-299.
- ²³ Van Dam, P.; Mittelmeijer, M.; Boelhouwer, C., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1974**, *51*, 389-392.
- ²⁴ Mol, J. C., *Green Chem.* **2002**, *4*, 5-13.
- ²⁵ Choo, Y.-M.; Ooi, K.-E.; Ooi, I.-H.; Tan, D., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1996**, *73*, 333-336.
- ²⁶ Tsuji, J.; Hashiguchi, S., *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2955-2958.
- ²⁷ Grubbs, R. H.; Chang, S., *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413-4450.
- ²⁸ Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2903-2906.
- ²⁹ Trnka, T. M.; Grubbs, R. H., *Acc. Chem. Res.* **2000**, *34*, 18-29.
- ³⁰ Oikawa, T.; Ookoshi, T.; Tanaka, T.; Yamamoto, T.; Onaka, M., *Micropor. Mesopor. Mat.* **2004**, *74*, 93-103.
- ³¹ Chabanas, M.; Baudouin, A.; Copéret, C.; Basset, J.-M., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2062-2063.
- ³² Kawai, T.; Yamazaki, Y.; Taoka, T.; Kobayashi, K., *J. Catal.* **1984**, *89*, 452-461.
- ³³ Amigues, P.; Chauvin, Y.; Commereuc, D.; Hong, C. T.; Lai, C. C.; Liu, Y. H., *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 39-50.
- ³⁴ Andreini, A.; Xiaoding, X.; Mol, J. C., *Appl. Catal.* **1986**, *27*, 31-40.

- ³⁵ Bakala, P. C.; Briot, E.; Millot, Y.; Piquemal, J.-Y.; Brégeault, J.-M., *J. Catal.* **2008**, *258*, 61-70.
- ³⁶ Sampieri, A.; Pronier, S.; Blanchard, J.; Breyse, M.; Brunet, S.; Fajerweg, K.; Louis, C.; Pérot, G., *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 537-544.
- ³⁷ Jentoft, F. C.; Schmelz, H.; Knözinger, H., *Appl. Catal. A General* **1997**, *161*, 167-182.
- ³⁸ Braun, S.; Appel, L. G.; Camorim, V. L.; Schmal, M., *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6584-6590.
- ³⁹ Kaluža, L.; Zdražil, M.; Žilková, N.; Čejka, J., *Catal. Commun.* **2002**, *3*, 151-157.
- ⁴⁰ Handzlik, J.; Ogonowski, J.; Stoch, J.; Mikołajczyk, M.; Michorczyk, P., *Appl. Catal. A General* **2006**, *312*, 213-219.
- ⁴¹ Selva, M.; Perosa, A.; Fabris, M.; Canton, P., *Green Chem.* **2008**, *11*, 229-238.
- ⁴² Balcar, H.; Čejka, J. In *Mesoporous Molecular Sieves as Supports for Metathesis Catalysts Metathesis Chemistry*, Springer Netherlands **2007**
- ⁴³ Balcar, H.; Čejka, J. In *Mesoporous Molecular Sieves Based Catalysts for Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization Green Metathesis Chemistry*, Springer Netherlands **2010**
- ⁴⁴ Balcar, H.; Čejka, J., *Macromol. Symposia* **2010**, *293*, 43-47.
- ⁴⁵ Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834-10843.
- ⁴⁶ Ying, J. Y.; Mehnert, C. P.; Wong, M. S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 56-77.
- ⁴⁷ Čejka, J., *Appl. Catal. A General* **2003**, *254*, 327-338.
- ⁴⁸ Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F., *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 1176-1191.
- ⁴⁹ Bhanudas, N.; Narendra, N. G., *Recent Patents on Nanotechnology* **2009**, *3*, 213-224.
- ⁵⁰ Che, S.; Garcia-Bennett, A. E.; Yokoi, T.; Sakamoto, K.; Kunieda, H.; Terasaki, O.; Tatsumi, T., *nature* **2003**, *2*, 801-805.
- ⁵¹ Corma, A., *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373-2420.
- ⁵² Taguchi, A.; Schüth, F., *Micropor. Mesopor. Mat.* **2005**, *77*, 1-45.
- ⁵³ Mayr, M.; Buchmeiser, M. R.; Wurst, K., *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 712-719.
- ⁵⁴ Buchmeiser, M. R., *Catal. Today* **2005**, *105*, 612-617.
- ⁵⁵ Dragutan, I.; Dragutan, V., *Platinum Metals Rev.* **2008**, *52*, 71-82.
- ⁵⁶ Buchmeiser, M. R., *Chem. Rev.* **2008**, *109*, 303-321.
- ⁵⁷ Hughes, W. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 532-537.
- ⁵⁸ Calderon, N., *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 127-132.
- ⁵⁹ Grubbs, R. H.; Brunck, T. K., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2538-2540.
- ⁶⁰ Hérisson, J. L.; Chauvin, Y., *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161-176.
- ⁶¹ Schrock, R.; Rocklage, S.; Wengrovius, J.; Rupprecht, G.; Fellmann, J., *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 73-83.
- ⁶² Wengrovius, J. H.; Schrock, R. R.; Churchill, M. R.; Missert, J. R.; Youngs, W. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4515-4516.
- ⁶³ Kress, J.; Wesolek, M.; Osborn, J. A., *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun* **1982**, 514-516.
- ⁶⁴ Kress, J.; Osborn, J. A.; Greene, R. M. E.; Ivin, K. J.; Rooney, J. J., *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 874-876.
- ⁶⁵ Kress, J.; Osborn, J. A.; Greene, R. M. E.; Ivin, K. J.; Rooney, J. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 899-901.
- ⁶⁶ Kress, J.; Osborn, J. A.; Amir-Ebrahimi, V.; Ivin, K. J.; Rooney, J. J., *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun* **1988**, 1164-1166.
- ⁶⁷ McCoy, J. R.; Faron, M. F., *J. Mol. Catal.* **1991**, *66*, 51-58.

- ⁶⁸ Lombardo, E. A.; Lo Jacono, M.; Hall, W. K., *J. Catal.* **1980**, *64*, 150-162.
- ⁶⁹ Olsthoorn, A. A.; Moulijn, J. A., *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 147-160.
- ⁷⁰ Grünert, W.; Stakheev, A. Y.; Feldhaus, R.; Anders, K.; Shpiro, E. S.; Minachev, K. M., *J. Catal.* **1992**, *135*, 287-299.
- ⁷¹ Edreva-Kardjieva, R. M.; Andreev, A. A., *J. Catal.* **1985**, *94*, 97-107.
- ⁷² Edreva-Kardjieva, R. M.; Andreev, A. A., *J. Catal.* **1986**, *97*, 321-329.
- ⁷³ Ellison, A.; Bickerstaffe, A.; Diakun, G.; Worthington, P., *J. Mol. Catal.* **1986**, *36*, 67-77.
- ⁷⁴ Ellison, A.; Diakun, G.; Worthington, P., *J. Mol. Catal.* **1988**, *46*, 131-149.
- ⁷⁵ Nakamura, R.; Echigoya, E., *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 147-156.
- ⁷⁶ Xiaoding, X.; Andreini, A.; Mol, J. C., *J. Mol. Catal.* **1985**, *28*, 133-140.
- ⁷⁷ Yide, X.; Xinguang, W.; Yingzhen, S.; Yihua, Z.; Xiexian, G., *J. Mol. Catal.* **1986**, *36*, 79-89.
- ⁷⁸ Coverdale, A. K.; Dearing, P. F.; Ellison, A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 567-568.
- ⁷⁹ Hietala, J.; Root, A.; Knuutila, P., *J. Catal.* **1994**, *150*, 46-55.
- ⁸⁰ Sibeijn, M.; Spronk, R.; Veen, J. A. R.; Mol, J. C., *Catal. Lett.* **1991**, *8*, 201-208.
- ⁸¹ Vuurman, M. A.; Stufkens, D. J.; Oskam, A.; Wachs, I. E., *J. Mol. Catal.* **1992**, *76*, 263-285.
- ⁸² Kerkhof, F. P. J. M.; Moulijn, J. A.; Thomas, R., *J. Catal.* **1979**, *56*, 279-283.
- ⁸³ Williams, K. P. J.; Harrison, K., *J. Am. Chem. Soc., Faraday Transactions* **1990**, *86*, 1603-1606.
- ⁸⁴ Arnoldy, P.; Bruinsma, O. S. L.; Moulijn, J. A., *J. Mol. Catal.* **1985**, *30*, 111-123.
- ⁸⁵ Maksimov, Y. V.; Kushnerev, M. Y.; Dumesic, J. A.; Nechitailo, A. E.; Fridman, R. A., *J. Catal.* **1976**, *45*, 114-117.
- ⁸⁶ Xiaoding, X.; Mol, J. C.; Boelhouwer, C., *J. Am. Chem. Soc., Faraday Transactions I* **1986**, *82*, 2707-2718.
- ⁸⁷ Yide, X.; Jiasheng, H.; Zhiying, L.; Xiexian, G., *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 275-285.
- ⁸⁸ Duquette, L. G.; Cieslinski, R. C.; Jung, C. W.; Garrou, P. E., *J. Catal.* **1984**, *90*, 362-365.
- ⁸⁹ Kapteijn, F.; Mol, J. C., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1982**, *78*, 2583-2592.
- ⁹⁰ Kawai, T.; Makuoka, N.; Ishikawa, T., *J. Mol. Catal.* **1990**, *60*, 209-219.
- ⁹¹ Tamagaki, S.; Card, R. J.; Neckers, D. C., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6635-6639.
- ⁹² Bosma, R. H. A.; Van Den Aardweg, G. C. N.; Mol, J. C., *J. Org. Chem.* **1985**, *280*, 115-122.
- ⁹³ Weiss, K.; Guthmann, W.; Denzner, M., *J. Mol. Catal.* **1988**, *46*, 341-349.
- ⁹⁴ Spronk, R.; Mol*, J. C., *Appl. Catal.* **1991**, *70*, 295-306.
- ⁹⁵ Schneider, M. F.; Junga, H.; Blechert, S., *Tetrahedron* **1995**, *51*, 13003-13014.
- ⁹⁶ Sita, L. R., *Macromolecules* **1995**, *28*, 656-657.
- ⁹⁷ Faron, M. F.; Tucker, R. L., *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 85-90.
- ⁹⁸ Crimmins, M. T.; King, B. W., *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4192-4193.
- ⁹⁹ Melis, K.; De Vos, D.; Jacobs, P.; Verpoort, F., *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *169*, 47-56.
- ¹⁰⁰ Semeril, D.; Olivier-Bourbigou, H.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H., *Chem. Commun.* **2002**, 146-147.
- ¹⁰¹ Yao, Q.; Zhang, Y., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3395-3398.
- ¹⁰² Stark, A.; Ajam, M.; Green, M.; Raubenheimer, H. G.; Ranwell, A.; Ondruschka, B., *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1934-1941.
- ¹⁰³ Burtcher, D.; Grella, K., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 442-454.
- ¹⁰⁴ Miao, X.; Fischmeister, C.; Bruneau, C.; Dixneuf, P. H., *ChemSusChem* **2008**, *1*, 813-816.
- ¹⁰⁵ Kabro, A.; Ghattas, G.; Roisnel, T.; Fischmeister, C.; Bruneau, C., *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3695-3700.

- ¹⁰⁶ Kniese, M.; Meier, M. A. R., *Green Chem.* **2010**, *12*, 169-173.
- ¹⁰⁷ Fürstner, A.; Ackermann, L.; Beck, K.; Hori, H.; Koch, D.; Langemann, K.; Liebl, M.; Six, C.; Leitner, W., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9000-9006.
- ¹⁰⁸ Michalek, F.; Mädge, D.; Rühle, J.; Bannwarth, W., *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 577-581.
- ¹⁰⁹ De Simone, J. M.; Mistele, C. D. *Olefin metathesis reactions in carbon dioxide medium*. US5840820, **1998**.
- ¹¹⁰ Fürstner, A.; Leitner, W.; Koch, D.; Langemann, K.; Six, C. *Selective olefin metathesis of bifunctional or polyfunctional substrates in compressed carbon dioxide as reaction medium*. US6348551, **2002**.
- ¹¹¹ Leitner, W.; Theyssen, N.; Hou, Z.; Kottsieper, K. W.; Solinas, M.; Giunta, D. *Process for Continuous Ringclosing Metathesis in Compressed Carbon Dioxide*. US2006252951, **2006**.
- ¹¹² Kendall, J. L.; Canelas, D. A.; Young, J. L.; DeSimone, J. M., *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 543-564.
- ¹¹³ Jessop, P. G.; Leitner, W., *Supercritical Fluids as Media for Chemical Reactions*. In *Chemical Synthesis Using Supercritical Fluids*, Wiley-VCH Verlag GmbH: **2007**; pp 1-36.
- ¹¹⁴ Hansen, C. M. In *Hansen Solubility Parameters, A User's Handbook*, CRC Press **1999**
- ¹¹⁵ Weinstein, R. D.; Renslo, A. R.; Danheiser, R. L.; Tester, J. W., *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2878-2887.
- ¹¹⁶ Kainz, S.; Brinkmann, A.; Leitner, W.; Pfaltz, A., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6421-6429.
- ¹¹⁷ Castrucci, P. *Apparatus and method for semiconductor wafer cleaning*. US2004134515, **2005**.
- ¹¹⁸ Chester, T. L.; Pinkston, J. D.; Raynie, D. E., *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 301-320.
- ¹¹⁹ Baiker, A., *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 453-474.
- ¹²⁰ Tadd, A. R.; Marteel, A.; Mason, M. R.; Davies, J. A.; Abraham, M. A., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 4514-4522.
- ¹²¹ Fabris, M.; Aquino, C.; Ward, A. J.; Perosa, A.; Maschmeyer, T.; Selva, M., *Top Catal* **2009**, *52*, 315-321.
- ¹²² G. Hitzler, M.; R. Smail, F.; Poliakoff, M.; K. Ross, S., *Chem. Commun.* **1998**, 359-360.
- ¹²³ Gray, W. K.; Smail, F. R.; Hitzler, M. G.; Ross, S. K.; Poliakoff, M., *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10711-10718.
- ¹²⁴ Hyde, J. R.; Licence, P.; Carter, D.; Poliakoff, M., *Appl. Catal. A: General* **2001**, *222*, 119-131.
- ¹²⁵ Hintermair, U.; Zhao, G.; Santini, C. C.; Muldoon, M. J.; Cole-Hamilton, D. J., *Chem. Commun.* **2007**, 1462-1464.
- ¹²⁶ Duque, R.; Ochsner, E.; Clavier, H.; Caijo, F.; Nolan, S. P.; Mauduit, M.; Cole-Hamilton, D. J., *Green Chem.* **2011**, *13*, 1187-1195.
- ¹²⁷ Licence, P.; Fabris, M.; Perosa, A.; Selva, M. In *Green Solvents for Synthesis*, October 10-13, **2010** Berchtesgaden (D)
- ¹²⁸ Anand, R.; Maheswari, R.; Hanefeld, U., **2006**, *242*, 82-91.
- ¹²⁹ Hamtil, R.; Žilková, N.; Balcar, H.; Čejka, J., *Appl. Catal. A: General* **2006**, *302*, 193-200.
- ¹³⁰ Meynen, V.; Cool, P.; Vansant, E. F., *Micropor. Mesopor. Mater.* **2009**, *125*, 170-223.
- ¹³¹ Mokaya, R.; Jones, W., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 207-213.
- ¹³² Spamer, A.; Dube, T. I.; Moodley, D. J.; van Schalkwyk, C.; Botha, J. M., *Appl. Catal. A General* **2003**, *255*, 153-167.
- ¹³³ Spronk, R.; Vanveen, J. A. R.; Mol, J. C., *J. Catal.* **1993**, *144*, 472-483.
- ¹³⁴ Mol, J. C.; Andreini, A., *J. Mol. Catal.* **1988**, *46*, 151-156.

- ¹³⁵ Topka, P.; Balcar, H.; Rathouský, J.; Žilková, N.; Verpoort, F.; Čejka, J., *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *96*, 44-54.
- ¹³⁶ Questo rapporto è analogo a quello descritto in altri lavori: Oikawa, T.; Ookoshi, T.; Tanaka, T.; Yamamoto, T.; Onaka, M., *Micropor. Mesopor. Mat.* **2004**, *74*, 93-103
- ¹³⁷ Kawai, T.; Okada, T.; Ishikawa, T., *J. Mol. Catal.* **1992**, *76*, 249-261.
- ¹³⁸ McGrath, D. V.; Grubbs, R. H., *Organometallics* **1994**, *13*, 224-235.
- ¹³⁹ Calderon, N.; Ofstead, E. A.; Ward, J. P.; Judy, W. A.; Scott, K. W., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4133-4140.
- ¹⁴⁰ Connon, S. J.; Blechert, S., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 1900-1923.
- ¹⁴¹ Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F. In *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd ed.; Pergamon Press **1988**
- ¹⁴² Kieboom, A. P. G. In *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd edition ed.; WILEY-VCH Verlag **1988**
- ¹⁴³ Gioia, B.; Stradi, R.; Rossi, E. In *Guida al corso di metodi fisici in Chimica Organica Vol. II: massa*, CUSL **1992**