

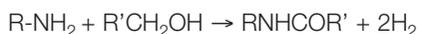


di Francesco Conti

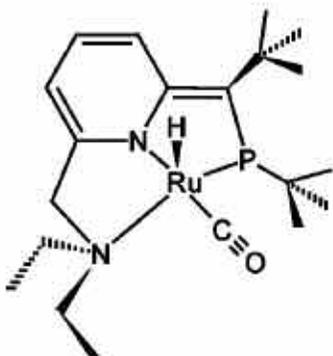
Nuova sintesi di ammidi

Una nuova via di sintesi di ammidi a partire da aldeidi ed alchil- ed arilammine è stata recentemente annunciata da ricercatori canadesi della McGill' University (*Chimica e Industria*, 2006, **88**(9), 112). Confermando l'interesse delle ammidi per la loro applicazione nel campo chimico e biochimico, sono da registrare gli interessanti risultati ottenuti da un gruppo di ricerca del Weizmann Institute su un procedimento di sintesi di ammidi a partire da alcoli ed ammine (*Science*, 2007, **317**, 790). La reazione condotta a riflusso in toluolo e catalizzata da un complesso di rutenio, ha come unico sottoprodotto idrogeno:

Cat.



Il catalizzatore è un idruro-carbonile di rutenio, contenente una pirdina dearomatizzata cui sono legati due pendagli, uno fosfinico e uno amminico. Questo legante tridentato manifesta una singolare cooperazione con il metallo: secondo gli autori, infatti, il ciclo catalitico comporta l'aromatizzazione dell'anello piridinico e il distacco reversibile del pendaglio amminico.



Questa particolarità è coerente con il meccanismo di reazione proposto che prevede: la deidrogenazione dell'alcool ad aldeide, la formazione di un emi-aminale che si coordina al metallo e la formazione dell'ammide e di un diidruro di rutenio che poi elimina idrogeno rigenerando il catalizzatore iniziale. La reazione è sensibile all'ingombro sterico in posizione α , sia dell'alcool che dell'ammina. Le ammine secondarie non reagiscono. In base ai risultati pubblicati, che evidenziano rese molto elevate per un esteso gruppo di substrati, è da ritenere che il procedimento sia di grande interesse applicativo.

Sintesi diretta di acqua ossigenata con nanocatalizzatore

Lo sviluppo di un processo per l'ottenimento di acqua ossigenata da idrogeno e ossigeno è un traguardo che diverse società e gruppi accademici tentano di raggiungere da diversi anni. La ricerca è impegnata nello sviluppo di una tecnologia alternativa a quella commerciale, basata sul ciclo catalitico di riduzione e ossidazione di alchilantichinoni in solvente organico con idrogeno e ossigeno (procedimento con alti consumi energetici richiesti dalla separazione del prodotto e dalle operazioni di purificazione e riciclo della soluzione catalitica). La disponibilità di un processo che consenta la produzione di acqua ossigenata in impianti di larga scala, a costi inferiori e con minori problemi ambientali, aprirebbe le porte all'introduzione di altre sintesi innovative, prima tra tutte l'ossidazione diretta del propilene a ossido di propilene (*Chimica e Industria*, 2003, **85**(4), 69). La produzione di acqua ossigenata mediante reazione di idrogeno e ossigeno, che ha come unico sottoprodotto acqua, è attraente anche sotto il profilo ambientale. In questo contesto si inquadra la notizia (*C&EN*, July 9, 2007, 35) del conferimento, da parte dell'Environmental Protection Agency's Green Chemistry Program, del premio 2007 alla Headwaters Technology Innovation (HTI), società impegnata dal 2004, in joint venture con Degussa, nello sviluppo congiunto del processo di sintesi diretta. Le due società hanno sviluppato un catalizzatore Pd/Pt che consente di condurre la reazione con alta selettività e al di fuori dei limiti di esplosività. Chiave di volta dell'innovazione è l'uso di un polimero contenente diversi gruppi funzionali aventi diversa affinità per i due metalli. Tale particolarità consente un rigoroso controllo del rapporto Pd-Pt, della struttura superficiale e delle dimensioni del catalizzatore (NxCat). Secondo Zhou, leader del gruppo, l'approccio seguito nella preparazione del catalizzatore, porta ad ottenere una dispersione uniforme delle nanoparticelle evitandone l'aggregazione. In base ai risultati fin qui ottenuti il gruppo di ricerca è arrivato a concludere che particelle di catalizzatore da 4 nm consentono di ottenere un'alta produzione di acqua ossigenata con una concentrazione di H_2 inferiore al 4%, al di sotto del limite di esplosività. Gli stessi ricercatori hanno anche trovato che particelle di catalizzatore di dimensioni superiori hanno minore attività mentre quelle di dimensioni inferiori spostano la selettività verso la produzione di acqua. Il dominio di queste conoscenze sul comportamento del catalizzatore è, secondo Zhou, la chiave per ottenere una selettività del 100%, rispetto all'80% ottenibile con altri processi di ossidazione diretta.