



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
FIRENZE

Scuola di  
Scienze Matematiche  
Fisiche e Naturali  
Corso di Laurea in Chimica  
Curriculum Tecnologie Chimiche

# **“Stereocomplessi di PLA contenenti Pt: sintesi, caratterizzazione ed applicazioni in catalisi”**

**Relatore**

Dott. Marco Frediani

**Correlatore**

Dott. Luca Rosi

**Candidata**

Giulia Mencherini

Anno Accademico 2015/2016



## **Indice**

<b>1. Scopo del lavoro</b>	<b>pg. 5</b>
<b>2. Introduzione</b>	<b>pg. 7</b>
<b>2.1 Caratteristiche PLA</b>	<b>pg. 7</b>
<b>2.2 Sintesi PLA</b>	<b>pg. 9</b>
<b>2.2.1 Ring opening polymerization (ROP)</b>	<b>pg. 9</b>
<b>2.2.2 Sintesi del lattide</b>	<b>pg. 11</b>
<b>2.2.3 Meccanismi ROP</b>	<b>pg. 12</b>
<b>2.2.4 Stereocomplessi</b>	<b>pg. 19</b>
<b>3. Riduzione catalitica dei cloronitrobenzeni</b>	<b>pg. 23</b>
<b>3.1 Catalizzatori eterogenei</b>	<b>pg. 25</b>
<b>3.2 Catalizzatori omogenei</b>	<b>pg. 27</b>
<b>4. Discussione dei risultati</b>	<b>pg. 29</b>
<b>4.1 Composti modello</b>	<b>pg. 29</b>
<b>4.2 Macroleganti</b>	<b>pg. 31</b>
<b>4.3 Macrocomplessi</b>	<b>pg. 32</b>
<b>4.3 Test catalitici</b>	<b>pg. 33</b>

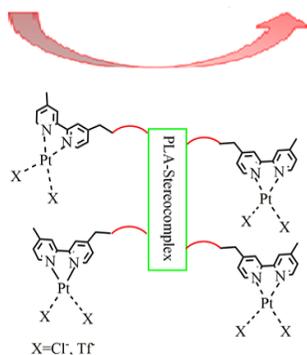
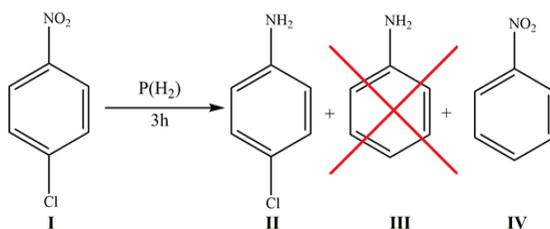
<b>5. Parte sperimentale</b>	<b>pg. 38</b>
<b>5.1 Reagenti</b>	<b>pg. 38</b>
<b>5.2 Strumenti e tecniche di caratterizzazione</b>	<b>pg. 40</b>
<b>5.2.1 Spettroscopia UV-vis</b>	<b>pg. 40</b>
<b>5.2.2 Spettroscopia NMR</b>	<b>pg. 40</b>
<b>5.2.3 Spettroscopia IR</b>	<b>pg. 40</b>
<b>5.2.4 Gas cromatografia (GC)</b>	<b>pg. 41</b>
<b>5.2.5 Autoclavi</b>	<b>pg. 41</b>
<b>5.3 Sintesi</b>	<b>pg. 42</b>
<b>5.3.1 Sintesi <math>\text{PtCl}_2[\text{Bpy}(\text{OH})]</math></b>	<b>pg. 42</b>
<b>5.3.2 Sintesi <math>(\text{P}(\text{L})\text{LA}) \text{Bpy}(\text{OH}), (\text{L}_1)</math></b>	<b>pg. 44</b>
<b>5.3.3 Sintesi <math>[\text{P}(\text{D})\text{LA}] \text{Bpy}(\text{OH}), (\text{L}_2)</math></b>	<b>pg. 46</b>
<b>5.3.4 Sintesi <math>\text{PtCl}_2(\text{L}_1)</math></b>	<b>pg. 48</b>
<b>5.3.5 Sintesi <math>\text{PtCl}_2(\text{L}_2)</math></b>	<b>pg. 50</b>
<b>5.3.6 Sintesi <math>\text{PtTf}_2 (\text{L}_1)</math></b>	<b>pg. 52</b>
<b>5.3.7 Sintesi <math>\text{PtTf}_2 (\text{L}_2)</math></b>	<b>pg. 53</b>
<b>5.3.8 Sintesi stereocomplesso di <math>\text{Pt}(\text{Cl}_2)(\text{L}_{1/2})</math></b>	<b>pg. 54</b>

<b>5.3.9 Sintesi stereocomplesso di Pt(Tf<sub>2</sub>)(L<sub>1/2</sub>)</b>	<b>pg. 55</b>
<b>5.3.10 Reazione di idrogenazione catalitica</b>	<b>pg. 55</b>
<b>6. Conclusioni</b>	<b>pg. 57</b>
<b>Ringraziamenti</b>	<b>pg. 59</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>pg. 60</b>

## **1.SCOPO DEL LAVORO**

Questo lavoro di tesi è stato incentrato sullo sviluppo di un catalizzatore eterogeneo ottenuto con leganti polimerici, detti macroleganti, e sali di platino da impiegare in processi di riduzione selettiva di 4-cloronitrobenzene. I macroleganti erano costituiti da omopolimeri dell'acido lattico funzionalizzati con un legante bipyridinico legato sull'estremità carbossilica terminale. Questi composti sono stati fatti reagire con cloruro di platino per ottenere macromolecole dette macrocomplessi. Successivamente i macrocomplessi ottenuti sono stati impiegati per modificare la sfera di coordinazione del platino sostituendo gli ioni di cloro con ioni triflato. Lo scopo di questa sostituzione è stato l'ottenimento di macromplessi in cui i leganti ancillari sono più mobili, e pertanto valutarne l'attività catalitica in rapporto ai macrocomplessi di partenza. Avendo realizzato catene isotattiche di polilattato con centri stereogenici R e S è stato possibile combinarle per ottenere strutture supramolecolari, dette stereocomplessi, con solubilità e stabilità che differiscono sensibilmente dai composti di partenza. Le strutture

supramolecolari hanno un'elevata resistenza all'idrolisi permettendo quindi di impiegare un solvente polare protico quale il metanolo per i test catalitici. Questi ultimi sono stati effettuati variando parametri fondamentali quali la pressione e la temperatura per valutare l'attività dei catalizzatori e la loro riciclabilità.



## 2 INTRODUZIONE

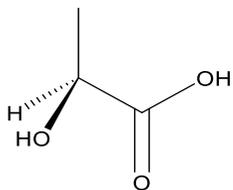
### 2.1 Caratteristiche PLA

Il poli(acido lattico) (PLA) è un polimero termoplastico appartenente alla famiglia dei poliesteri alifatici ottenuti a partire da  $\alpha$ -idrossiacidi. E' prodotto per sintesi a partire da acido lattico (nome con il quale si indica comunemente l'acido 2-idrossipropanoico), acido organico ottenuto prevalentemente dalla fermentazione batterica di carboidrati vegetali (es. amido di mais). Esistono due metodi principali per la produzione di acido lattico:

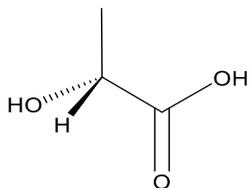
- La sintesi di origine petrolchimica che è l'unica via per ottenere una miscela racemica pura. Questa opzione è scelta solo per il 10 % della produzione totale.
- Fermentazione dell'amido di mais o di altri zuccheri ad opera dei LAB (Lactic Acid Bacteria), che forniscono esclusivamente l'enantiomero L-acido lattico.

L'enantiomero R può essere ottenuto per fermentazione utilizzando differenti batteri.

L'acido lattico è il più semplice tra gli idrossiacidi ed esiste in due configurazioni otticamente attive (enantiomeri), indicate come L (S)-acido lattico e D (R)-acido lattico



L-acido lattico



D-acido lattico

Fig.1: Struttura dei due enantiomeri dell'Acido Lattico.

Per la sintesi del polimero, il monomero di partenza è generalmente l'enantiomero "L" dell'Acido Lattico, il più diffuso ed economico; da esso si ottiene il polimero semicristallino P(L)LA (Poly-L-Lactic-Acid) ad alto peso molecolare, genericamente detto PLA ed oggi l'unico con caratteristiche commercialmente interessanti [1, 2].

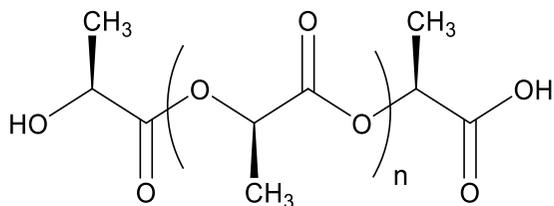


Fig.2: Struttura del PL(L)A.

Il PLA è biocompatibile [3], biodegradabile [4], compostabile [5], ed è sintetizzato da feedstock naturali rinnovabili su base annuale.

## 2.2 Sintesi PLA

Ci sono vari metodi per ottenere PLA ad alto PM, e tutti si basano su tre linee guida: deidro-policondensazione dell'acido lattico, reazioni di coupling tra oligomeri [6] e ROP (Ring Opening Polymerization). [7]

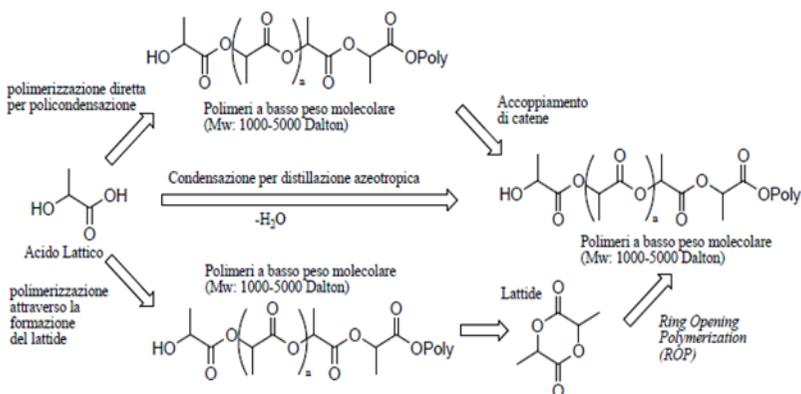


Fig. 3: Schema per la produzione di PLA ad alto peso molecolare.

### 2.2.1 Ring opening polimerization (ROP)

Il processo di ring opening polimerization (ROP) è attualmente il più impiegato nella sintesi su larga scala di PLA. Il prodotto di partenza per la reazione è il 3,6-dimetil-1,4-diossano-dione, un estere ciclico comunemente detto lattide i cui enantiomeri sono mostrati in Fig. 4.

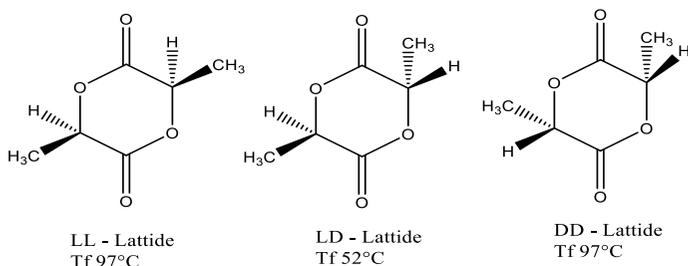


Fig.4: Possibili enantiomeri del lattide, con i relativi punti di fusione.

Tale tecnica prevede un'apertura dell'estere ciclico per azione catalitica, con successivo accrescimento della catena arrivando a PM elevati senza formazione di sottoprodotti come l'acqua. Questo è un notevole vantaggio, che semplifica e rende più efficiente il metodo rispetto ad una classica condensazione, in quanto l'eliminazione di acqua, che è di fondamentale importanza per la buona riuscita della polimerizzazione, può tuttavia causare l'idrolisi del polimero, limitando la formazione di lunghe catene.

Anche se il lattide è puro prima della ROP, si può avere la sua racemizzazione [8] durante la reazione che provocherebbe la formazione di un prodotto enantiomericamente non puro, con ricadute negative sulla tatticità, quindi sulla cristallinità e di conseguenza sulle proprietà chimico-fisiche del materiale. Per minimizzare il fenomeno di racemizzazione si controlla la T di reazione e si sceglie in modo appropriato la natura chimica del catalizzatore, da cui dipende ovviamente il meccanismo di inserzione.

Questo metodo di polimerizzazione è in grado di produrre PLA isotattico, sindiotattico, parzialmente atattico o eterotattico in funzione del tipo di catalizzatore e del prodotto di partenza.

### 2.2.2 Sintesi del lattide

Il lattide viene sintetizzato, sia su larga sia su piccola scala, sfruttando la reazione di depolimerizzazione dell'oligomero del PLA, (con masse molecolari comprese tra 1000 e 5000 g/mol). Si tratta della reazione di back-biting del prepolimero [9] effettuata a pressione ridotta e T di circa 240°C il cui meccanismo è illustrato in Fig. 5.

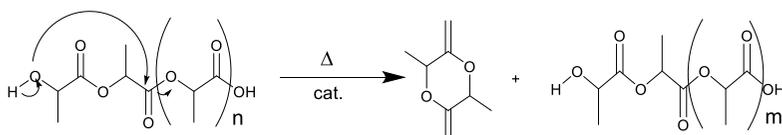


Fig.5: Meccanismo di back-biting nel processo di depolimerizzazione del PLA per l'ottenimento del lattide.

Molto interessante è il processo sviluppato dalla Cargill che prevede un procedimento di sintesi e di purificazione in continuo dei vapori di lattide, mediante distillazione a pressione ridotta dell'oligomero con riflusso in contro corrente. I prodotti ottenuti variano in base alle caratteristiche del prepolimero, cioè in funzione della purezza enantiomerica dell'acido lattico di partenza. L'oligomero è ottenuto in assenza di catalizzatori, al fine di ottenere masse molecolari più basse.

La policondensazione a pressioni ridotte e temperature di circa 150°C dell'acido lattico favorisce il prepolimero con ritenzione di configurazione: da L-acido lattico si ottiene l'oligomero P(L)LA a bassa massa molecolare. Più critica è la reazione di back-biting e la stereoconservazione dipende, oltre che dalla purezza del prepolimero, dalla temperatura e dal tipo di catalizzatore utilizzato in questo passaggio. La forma meso del lattide, otticamente inattiva, ha una temperatura di fusione (Tf) inferiore ed è separabile mediante cristallizzazione, mentre i due enantiomeri D-lattide e L-lattide sono inseparabili e formano uno stereocomplesso se presenti in quantità equimolari. Quest'ultimo ha una Tf di 126-127 °C, molto maggiore di quella delle singole molecole che risulta essere pari a 97 °C.

### **2.2.3 Meccanismi ROP**

Il processo di ROP può avvenire secondo quattro diversi meccanismi di reazione: tramite una polimerizzazione cationica, anionica, mediante l'impiego di carbeni o per inserzione coordinata.

#### **1) ROP VIA POLIMERIZZAZIONE CATIONICA:**

Tre principali classi di composti sono in grado di promuovere l'apertura dell'anello del lattide mediante un meccanismo catalitico carbocationico: acidi protici (HBr, HCl, ecc.), acidi di Lewis (ZnCl<sub>2</sub>, AlCl<sub>3</sub>, ecc.), e reagenti acilanti (Et<sub>3</sub>O<sup>+</sup> BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ecc.). Buoni risultati sono stati ottenuti da Kricheldorf [10] utilizzando acido

trifluorometansolfonico, detto comunemente “acido triflico” (vedi Fig. 6) e acido metil- difluorometansolfonico (acido metil triflico). Con una temperatura minore di 100 °C, si ottiene PLA ad alto PM otticamente attivo. La racemizzazione non avviene a causa del meccanismo di tipo SN2 che caratterizza l'attacco dell'iniziatore sul lattide protonato (nel caso si usi acido metil triflico).

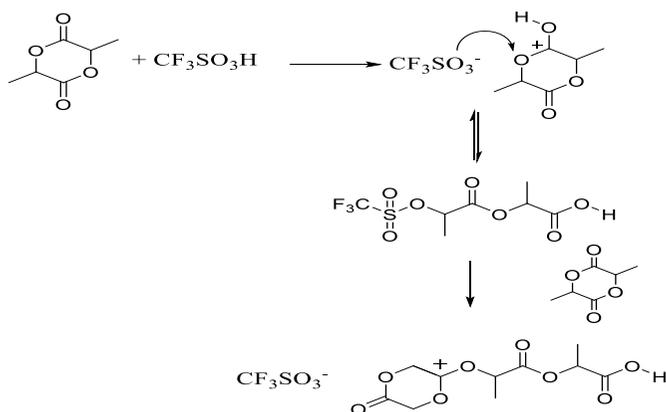


Fig.6: Meccanismo di catalisi cationica ipotizzato per la ROP del lattide.

## 2) ROP VIA POLIMERIZZAZIONE ANIONICA:

Il metodo di polimerizzazione anionica si basa sull'apertura della struttura ciclica del lattide dovuta all'attacco di specie anioniche, ad esempio alcossidi come metanoato di potassio [11], sul gruppo carbossilico dell'anello con formazione di alcossidi terminali, come illustrato in Fig. 7, che reagiscono con altre molecole di lattide per dare il polimero.

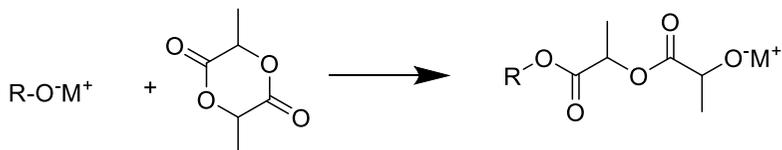


Fig.7: Apertura del lattide da parte di alcossidi.

Questa tipologia di catalisi permette di produrre polimeri con dispersione (**D**) particolarmente basse. Per contro a fronte di basse dispersioni esiste una maggiore probabilità di racemizzazione del prodotto ottenuto con il meccanismo illustrato in Fig. 8.

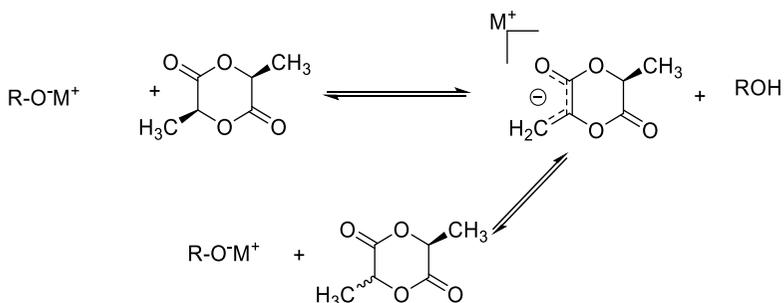


Fig.8: Meccanismo di racemizzazione del lattide catalizzato da alcossidi.

Il processo di racemizzazione può essere eliminato adottando opportune condizioni di reazione in cui la temperatura sia inferiore a 0°C. In questo modo diminuisce la velocità del processo di polimerizzazione, ma si evita l'instaurarsi di equilibri di deprotonazione tra l'alcossido e il lattide [12].

### 3) ROP PER INSERZIONE COORDINATA

Il processo di ROP per inserzione coordinata al contrario dei metodi precedentemente illustrati è una tecnica che permette approcci sintetici di polimerizzazione per apertura dell'anello del lattide con o senza solvente: si impiega il lattide allo stato fuso. Inoltre questo procedimento ricorre all'impiego di catalizzatori non tossici, utilizzabili in minori quantità e dotati di tolleranza maggiore alle impurezze. Queste condizioni fanno sì che sia possibile ottenere PLA a elevata massa molecolare otticamente attivo e biocompatibile. Anche se è possibile usare metalli a stato di ossidazione zero, i migliori catalizzatori risultano essere comunque i complessi di Sn(II) e Zn(II), alcossidi di alluminio [13, 14] e, di recente scoperta, alcuni composti delle terre rare e metalli del gruppo IV [15-17]. L'effetto catalitico di tali specie è accentuato dalla formazione del legame dativo ossigeno-metallo dovuto alle interazioni tra gli elettroni degli orbitali p di non legame (doppietti elettronici liberi) dell'atomo di ossigeno e gli orbitali d vuoti del metallo. E' di particolare rilevanza tra gli organocomposti il bis-2-etilesanoato di Sn(II)  $[(\text{Sn}(\text{Oct})_2, \text{stagno ottoato}]$  illustrato in Fig. 9, che, per la sua alta attività catalitica, è in grado di dare PLA a elevata massa molecolare con conversioni del 90 % e racemizzazione inferiore all'1 %.

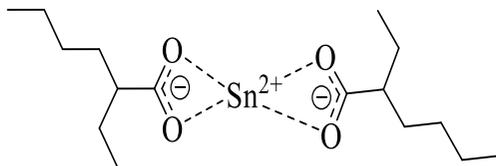


Fig.9: Struttura del  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$

Lo stagno ottoato è solubile nel lattide fuso con cui forma una fase omogenea durante la polimerizzazione. E' inoltre un composto approvato dalla FDA (Food and Drug Administration) come non tossico. Eventuali impurezze di gruppi carbossilici liberi non influenzano la massa molecolare finale del polimero, ma hanno un effetto negativo sulla velocità di polimerizzazione perché complessando il catalizzatore, abbassano la concentrazione della specie attiva per la catalisi. Al contrario, gruppi idrossilici liberi hanno una diretta influenza sulla massa molecolare finale del polimero perché interagiscono con lo stagno ottoato e con il lattide come iniziatori di polimerizzazione. Si pensa che l'attività catalitica dello stagno ottoato sia dovuta alla sua forma idrolizzata o all'alcoossido, ed infatti che moderate quantità di acqua o alcool producano effetti positivi sulla velocità di reazione, fungendo da co-catalizzatori o attivatori iniziali del catalizzatore secondo il meccanismo ipotizzato in Fig. 10.

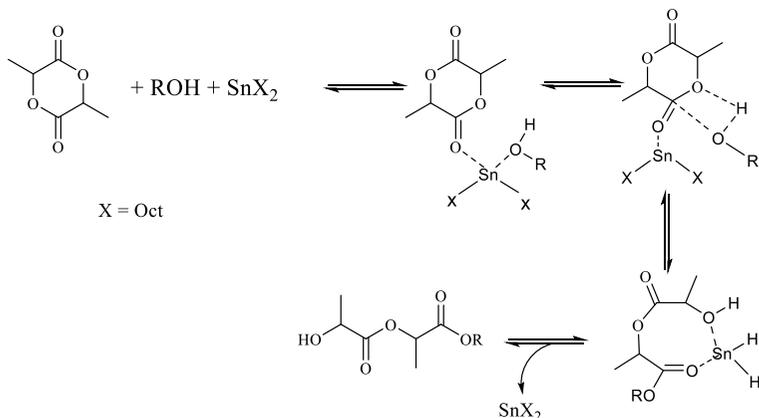


Fig.10: Ipotesi sul meccanismo di ROP per inserzione coordinata catalizzata da  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ .

Oltre ai metodi sintetici che prevedono lo svolgimento della reazione di polimerizzazione in massa sono stati messi a punto anche alcuni metodi che prevedono lo svolgimento della reazione in soluzione di toluene [18] con **D** paragonabili, a parità di concentrazione di catalizzatore, a quelle ottenute tramite la sintesi in massa. Inoltre questo tipo di approccio sintetico permette la sintesi di copolimeri [19] sia tramite reazioni di “coupling” tra PLA e catene polimeriche già formate che per crescita di queste ultime sul terminale idrossilico della catena di polilattato.

Anche gli alcossidi di alluminio [20], di Yttrio [21] e Lantanio [22] sono capaci di catalizzare l’inserzione coordinata e forniscono PLA che si distingue per bassa polidispersione, gli elevati valori di massa molecolare, gli ottimi risultati in termini di velocità di polimerizzazione, e basse **D**. Infine, di

particolare interesse risulta essere la possibilità di mettere a punto processi di ROP catalizzate da  $\text{SnCl}_2$  che prevedono l'impiego di sistemi emulsionanti [23] per sintetizzare nanosfere di PLA.

#### 4) ROP TRAMITE L'IMPIEGO DI CATALIZZATORI CARBENICI (NHCs):

Il processo ROP catalizzato da carbeni è un particolare tipo di polimerizzazione detta "Zwitterionic Ring Opening Polymerization". In genere questo approccio sintetico si avvale dell'impiego di generici carbeni eterociclici azotati (NHCs) [24]. La tecnica è chiamata zwitterionica poiché di tale natura è la catena polimerica durante la polimerizzazione: una carica positiva è localizzata sull'eterociclo azotato e una negativa sull'ossigeno di un'estremità della macromolecola come illustrato in Fig. 11.

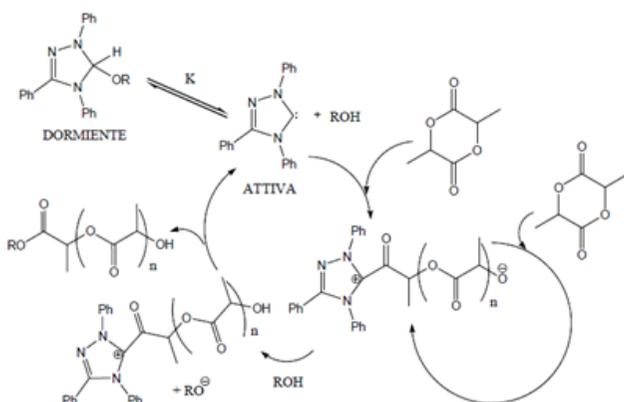


Fig.11: Meccanismo di ROP catalizzata da NHCs.

Data l'elevata instabilità dei catalizzatori NHCs per poterli impiegare si deve ricorrere alla formazione *in situ* del carbene per opera di una base forte in grado di deprotonare due volte il carbonio dell'eterociclo. L'elevata instabilità fa sì che queste specie molecolari siano particolarmente attive: il carbene formato promuove una reazione di polimerizzazione, che dà luogo a prodotti caratterizzati da alta massa molecolare e da basse **D**. In presenza di co-catalizzatori alcoolici la velocità del processo è alta ed il controllo sul gruppo terminale della catena polimerica è buono. In assenza di co-catalizzatori, particolari NHCs producono PLA ciclici [25].

Il processo di ROP via NHCs ha subito nel tempo vari miglioramenti come lo sviluppo di metodi più efficienti e pratici per la formazione del carbene o l'impiego di liquidi ionici come solventi di reazione [26].

#### **2.2.4 Stereocomplessi**

Secondo la definizione data da Slager e Domb [27] con il termine etero-stereocomplesso si intende una struttura supramolecolare in cui l'interazione tra due catene polimeriche con differente tatticità prevale sull'interazione di strutture con la stessa tatticità, in quest'ultimo caso si parla di omo-stereocomplesso. E' da precisare che generalmente si intende riferirsi all'etero-stereocomplesso con il termine generico di stereocomplesso, convenzione anche qui adottata.

Il primo esempio, riportato in letteratura, di stereocomplesso tra catene polimeriche non peptidiche con diversa tatticità riguarda il polimetilmetacrilato (PMMA) [28] anche se, già nel 1953, Pauling e Corey [29] avevano individuato arrangiamenti supramolecolari di questo tipo in strutture polipeptidiche.

Recentemente è stato riportato lo stereocomplesso tra P(L)LA e P(D)LA. Quest'ultimo si può formare in soluzione, in massa (allo stato fuso), durante la sintesi o la degradazione di catene di PLA [30] purché coesistano tratti di P(L)LA e di P(D)LA. La "driving force" del processo di formazione dello stereocomplesso di PLA si suppone sia da ricercarsi [31] nella formazione di interazioni deboli tra gli atomi di idrogeno dei gruppi metilici e gli atomi di ossigeno delle funzioni carbossiliche delle catene di PLA come mostrato in Fig.12.

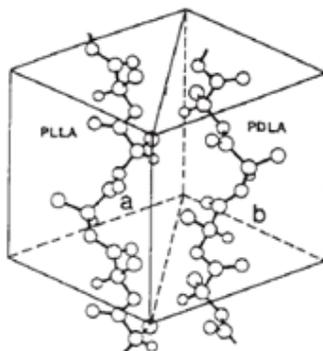


Fig.12: Formazione dello stereocomplesso tra P(L)LA (indicato con a) e P(D)LA (indicato con b).

E' di particolare interesse il fatto che la topologia delle strutture dello stereocomplesso di PLA sia dipendente dalla concentrazione iniziale [32] delle specie polimeriche P(L)LA e P(D)LA, queste differenze strutturali sono mostrate in Fig. 13.

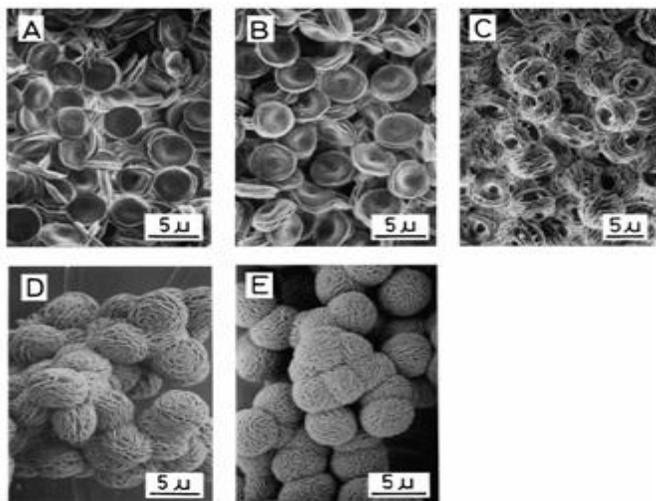


Fig.13: Immagini SEM di stereocomplessi di PLA sintetizzati da soluzioni a diversa concentrazione: A)  $10^{-2}$  g/L, B)  $10^{-1}$  g/L, C)  $3 \cdot 10^{-1}$  g/L, D) 1 g/L, E) 3 g/L.

E' rilevante il comportamento dello stereocomplesso di PLA in soluzione. Infatti se si considera il digramma di fase [33] P(L)LA-P(D)LA/cloroformio, mostrato in Fig. 14 si notano tre fasi caratteristiche. La prima è quella delle soluzioni, le altre due quelle dei gel [34]. Questi hanno topologia non uniforme con zone dove sono presenti catene libere e zone cristalline, dette cristalliti illustrati in Fig. 15.

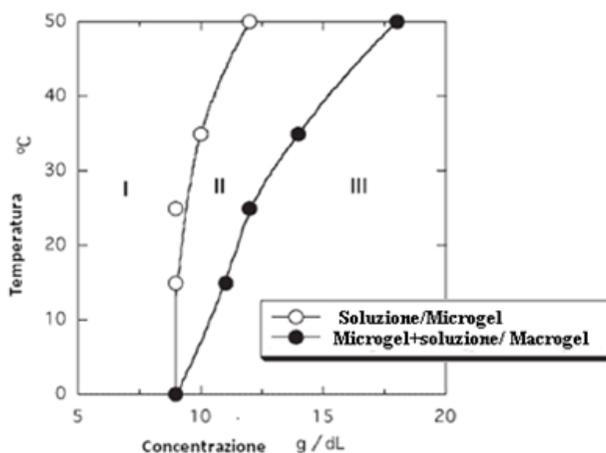


Fig.14: Diagramma di fase dello stereocomplesso di PLA ( $M_n=45000$  g/mol) in cloroformio, la zona I corrisponde a una soluzione omogenea, la zona II corrisponde ad una soluzione torbida contenente un microgel, e la zona III a un macrogel.

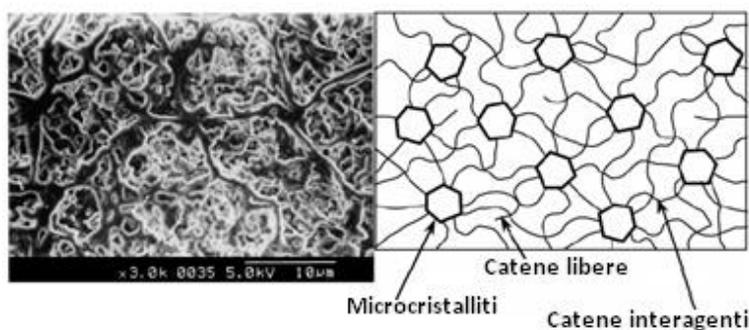


Fig.15: A sinistra immagine SEM di un gel composto dallo stereocomplesso di PLA e a destra la rappresentazione schematica dove sono mostrate le varie regioni del gel.

Le caratteristiche chimico-fisiche dello stereocomplesso differiscono da quelle dei leganti liberi, infatti la solubilità diminuisce e  $T_f$  aumenta da circa 180°C fino a 230°C. I cambiamenti di queste proprietà sono dovuti alla formazione di legami deboli che permettono l'assemblaggio della struttura supramolecolare. Quest'ultima ha ripercussioni sulla stabilità delle catene polimeriche che compongono lo stereocomplesso: sia la degradazione termica [35] che la degradazione idrolitica [36] che quella idrolitica catalizzata da enzimi [37] sono inibite rispetto quelle a cui vanno incontro i leganti liberi nelle stesse condizioni di reazione. Gli stereocomplessi di PLA trovano varie applicazioni come film o fibre biodegradabili [38], come hydrogel e come sistemi di "drug delivery" e storage [39]. Di particolare interesse è la capacità degli stereocomplessi di PLA di indurre la formazione di sferuliti cristalline se aggiunti a soluzioni di P(L)LA o di P(D)LA con funzione di veri e propri agenti di nucleazione [40].

### **3. RIDUZIONE CATALITICA DEI CLORONITROBENZENI**

I cloronitrobenzeni sono composti utilizzati in varie applicazioni. In particolare il 4-cloronitrobenzene è un intermedio comune nella produzione di molti composti industrialmente utili, tra cui i comuni antiossidanti che si trovano nelle gomme [41]. Inoltre è un precursore del farmaco antilebbra commercializzato come Dapsone [42]. Il "National Institute for Occupational Safety and Health" considera il 4-cloronitrobenzene come un potenziale

cancerogeno che può essere assorbito attraverso la pelle [38].

Tale composto è anche l'intermedio di un' ampia classe di prodotti chiamate diazine dai quali derivano farmaci come alcuni sulfamidici, antimalarici, ipnotici e antitiroidei.

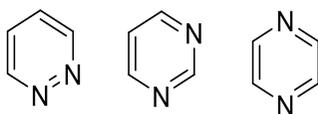


Fig.16: I tre isomeri diazinici.

Il cloronitrobenzene subisce la riduzione selettiva del gruppo nitro ottenendo come classe di intermedi le cloro aniline (Fig. 17). Quest'ultima è un sintone importante utilizzato nell'industria chimica per la produzione di pesticidi, farmaci e coloranti. È un precursore della clorexidina, un comune antimicrobico e battericida.

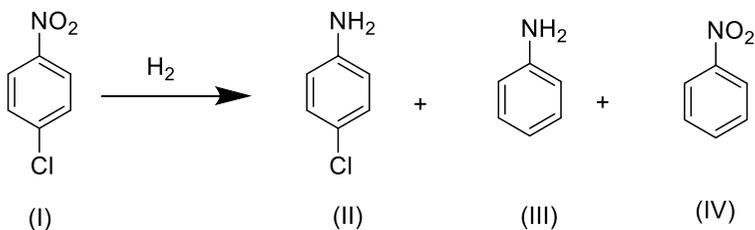


Fig. 17: Schema di riduzione del gruppo nitro.

### ***3.1 Catalizzatori eterogenei***

L'applicazione dei metodi catalitici in chimica organica è una area di ricerca molto vasta. Nel corso degli anni, vari catalizzatori metallici sono stati sviluppati allo scopo di ottenere elevata attività e selettività [43]. E' stato inoltre dimostrato, che i catalizzatori di metalli nobili supportati su carbone, polimeri e ossidi metallici mostrano una buona attività catalitica, anche in condizioni di reazione blande per la riduzione selettiva di cloronitro composti [44]. Un esempio di catalizzatore supportato viene discusso da Torres et al. [45] osservando gli effetti di una serie di zeoliti MCM-41 modificati con Ti supportato e dei loro catalizzatori d'oro. Vengono studiate le caratteristiche delle specie superficiali di Au per l'idrogenazione eterogenea di nitrocomposti aromatici. Questi catalizzatori sono stati testati per l'idrogenazione del nitrobenzene in un reattore di tipo "batch" utilizzando etanolo come solvente a 25 °C. In letteratura è riportato anche l'utilizzo di un nanocomposito di Ni supportato su nitruri di carbonio modificati utilizzato nella idrogenazione di 4-cloronitrobenzene da Teng Fu et al. [46]. E' stato dimostrato che ad alta conversione, il catalizzatore mantiene un'alta selettività, ciò è attribuito alle proprietà superficiali del catalizzatore e all'assenza di un sito per l'assorbimento di 4-cloronitrobenzene, che impedisce la rottura del legame C-Cl. Allo stesso modo Yan et al. [47], descrivono l'idrogenazione in fase liquida di 3/4-cloronitrobenzene promossa da Fe su una lega di Ni-Fe-P. Il

Fe supportato su Ni-P amorfo è stato preparato mediante riduzione chimica della soluzione acquosa contenente  $\text{NiCl}_2$  e  $\text{FeCl}_3$  con  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  a  $70^\circ\text{C}$ . Viene quindi utilizzato come catalizzatore per l'idrogenazione in fase liquida di 3-cloronitrobenzene e 4-cloronitrobenzene alle corrispondenti cloroaniline in alcool a  $110^\circ\text{C}$  sotto 1.0 MPa di idrogeno. Ad un adeguato contenuto di Fe ( $X_{\text{Fe}} = 0.25$ ), il catalizzatore Ni-Fe-P ha una più alta attività e selettività rispetto a Ni-P e Fe-P.

Degna di nota è anche l'attività catalitica di nanoparticelle metalliche (MNPs), la quale è altamente dipendente dalla natura del supporto [48]. Un'esempio di nanoparticelle supportate viene discusso da Dongil et al. [49] i quali utilizzano nanoparticelle di Pd supportate su nanotubi di carbonio (CNT) e ossido di grafite (GO) ottenuti da riduzione con etilene glicole e con metodo di impregnazione convenzionale. I catalizzatori sono stati testati nella idrogenazione chemoselettiva di 4-cloronitrobenzene, ed è stata valutata la loro prestazione catalitica. È stato inoltre osservato che la sintesi di nanoparticelle di Pd impiegando glicole etilenico ha generato particelle di palladio metallico di dimensioni più piccole rispetto a quelle formatesi con il metodo di impregnazione convenzionale. La presenza di gruppi ossidrilici sulla superficie del supporto ha favorito l'attività e diminuito la selettività. Sembra che l'etilene glicole reagisca con i gruppi superficiali di GO favorendo l'alta selettività. Allo stesso modo Sahu et al. [50] hanno

sviluppato un metodo *one-step* conveniente per sintetizzare particelle di palladio altamente disperse supportate su silice come PdNP-NMe<sub>2</sub>@SiO<sub>2</sub>. Le reazioni di Suzuki di coupling con bromuri arilici sono state eseguite in acqua distillata a temperatura ambiente; mentre le reazioni con cloruri arilici sono state condotte in soluzione acqua-etanolo a 90°C. Il catalizzatore può essere riutilizzato almeno tre volte senza compromettere la sua attività, mentre dal quarto riciclo in poi è stata notata una progressiva diminuzione della resa.

Un altro esempio dell' utilizzo di catalizzatori eterogenei in reazioni di riduzioni è proposto da Layek et al. [51] che utilizzano nanoparticelle di oro depositate su ossido di magnesio nanocristallino. Questo è un catalizzatore molto efficace per la riduzione di nitroareni in mezzo acquoso a temperatura ambiente. Come fonte di idrogeno viene utilizzato boroidruro di sodio per la riduzione di gruppi nitro. Il catalizzatore una volta utilizzato viene recuperato per semplice centrifugazione e riutilizzato per più cicli.

### **3.2 Catalizzatori omogenei**

I catalizzatori omogenei dei metalli di transizione sono composti ben definiti, la cui composizione chimica è nota. Questi offrono eccellenti opportunità in condizioni blande e nelle reazioni selettive [52]. I vantaggi di questi catalizzatori rispetto ai catalizzatori eterogenei comprendono: reazioni più rapide, maggiore selettività del prodotto desiderato, resistenza ai comuni veleni catalitici come composti di

zolfo, e condizioni più blande di funzionamento. Nonostante gran parte del lavoro di catalisi omogenea riguardi la conversione di molecole organiche insature, in particolar modo quelle olefiniche e acetileniche, recenti studi hanno permesso la loro applicazione anche per l'idrogenazione selettiva dei nitro composti. Importanti applicazioni di questa tecnica sono state studiate da Suggitt et al. [53] ed includono la capacità di idrogenare composti nitroaromatici anche in presenza di gruppi funzionali altamente reattivi come alogenuri acilici. Funzionano in presenza di solventi polari e aromatici. I catalizzatori impiegati per i suddetti studi sono stati scelti tra i metalli del gruppo VIII della tavola periodica. Derivati di questi metalli possono essere impiegati in soluzione o come complessi ionici in diversi stati di ossidazione, di solito tra -2 e +8. Knifton et al. [54] trattano i catalizzatori omogenei descrivendo una tecnica di idrogenazione e impiegando complessi di rutenio combinato con idrossido di ammonio. Tutto ciò per effettuare l'idrogenazione selettiva di substrati contenenti gruppi nitro-aromatici con orto-sostituenti ingombranti e/o reattivi, alle loro corrispondenti ammine aromatiche. La selettività della reazione varia generalmente da 85 a 100%. Nel 1981 Sen et al. [55] effettuarono la riduzione omogenea di nitrocomposti aromatici utilizzando come catalizzatore Pd modificato con trifenilfosfina. La riduzione dei cloro nitrobenzeni può avvenire anche per via elettrochimica come descritto da Bard et al. [56]. Questi ultimi studiarono tramite tecniche

potenziostatiche e voltammetriche la riduzione di alonitrobenzeni in ammoniaca liquida, usando un elettrodo di Pt e come elettrodo di riferimento Ag/ AgNO<sub>3</sub>.

#### **4. DISCUSSIONE DEI RISULTATI**

Questo lavoro si colloca in un filone di ricerca atto a indagare l'applicazione in catalisi di nanoparticelle di platino stabilizzate da stereocomplessi di PLA. Al fine di ottenere queste strutture è necessario realizzare leganti bipyridinici, detti macroleganti, legati a catene di PLA di opportuna massa molecolare, al fine di garantire un adeguato contributo di stabilizzazione sterica alle nanoparticelle metalliche per regolarne la crescita fino a un opportuno diametro. Nello specifico si è optato per valori di massa molecolare di circa 9000 g/mol per le catene di PLA impiegate. I macroleganti sono stati fatti reagire con PtCl<sub>2</sub> ottenendo delle macromolecole organometalliche dette macrocomplessi sintetizzandone poi i relativi stereocomplessi (Lx/y).

##### ***4.1 Composti modello***

Per costruire un background a cui riferirsi nell'analisi delle specie polimeriche sintetizzate sono stati presi in considerazione alcuni composti modello. Il primo è stato (4'-metil-2,2'-bipyridin-4-il)metanolo (Bpy(OH)) che è stato impiegato come riferimento per l'analisi dei dati spettroscopici dei polimeri funzionalizzati, nell'estremità carbossilica terminale, con questa specie. Il secondo

composto preso in considerazione è stato il complesso tra Bpy(OH) e  $\text{PtCl}_2$ . Quest'ultimo è stato sintetizzato solubilizzando la bipyridina e il  $\text{PtCl}_2$  in acetonitrile a temperatura ambiente per tre ore sotto agitazione. Il  $\text{PtCl}_2$  è aggiunto in leggero eccesso. Nel corso della reazione la miscela passa da un colore marrone scuro a un colore giallo chiaro. Si procede quindi a filtrare il tutto su filtro di PTFE per eliminare i residui in sospensione aggiungendo poi n-esano per precipitare il prodotto ottenuto. Quindi si procede alla filtrazione in depressione e al lavaggio del solido con n-esano e all'essiccazione del prodotto sotto vuoto. La formazione del prodotto è confermata da dati spettroscopici NMR, dove si ha uno shift a frequenze più alte dei segnali degli idrogeni bipyridinici dell'ordine di 0.1-0.3 ppm, "shift" dovuto alla coordinazione dell'anello bipyridinico sul centro metallico. Oltre a questo anche i profili degli spettri di assorbimento UV variano come riportato in Fig. 18.

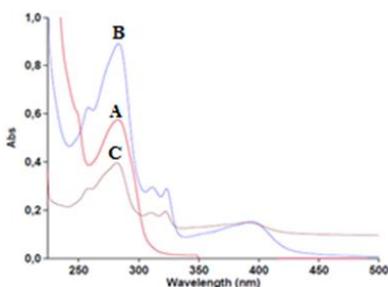


Fig.18: Spettro UV (ingrandimento della finestra 224-500 nm) del legante libero L1 (A), del macrocomplesso  $\text{PtCl}_2(\text{L1})$ (B) e del modello Bpy (C).

Il composto modello presenta assorbimenti a 311 nm e a 314 nm, in questa zona il macrocomplesso presenta assorbimento a 311 nm e a 314 nm, mentre l'assenza di bande diagnostiche nello spettro del legante conferma che, a queste lunghezze d'onda, questo tipo di assorbimento è dovuto esclusivamente alla coordinazione del legante sul centro metallico.

Inoltre possiamo osservare un assorbimento a 400 nm nello spettro del macrocomplesso, osservabile soltanto quando il legante è coordinato al metallo.

#### **4.2 Macroleganti**

Questo lavoro di tesi è incentrato sullo sviluppo di un catalizzatore eterogeneo a base di Pt da impiegare in processi catalitici di riduzione selettiva di 4-cloronitrobenzene. Tale catalizzatore è stato ottenuto a partire da leganti polimerici, detti macroleganti, e sali di Pt(II). Come macroleganti sono stati impiegati omopolimeri dell'acido lattico funzionalizzati con leganti bipyridinici sull'estremità del gruppo carbossilico in particolare: [P(L)LA-(BpyOH)] ( $L_1$ ), [P(D)LA-(BpyOH)] ( $L_2$ ). Questi composti sono stati fatti reagire con  $PtCl_2$  per ottenere macrocomplessi quali:  $PtCl_2(L_1)$ ,  $PtCl_2(L_2)$ .

### 4.3 Macrocomplessi

In questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati vari macrocomplessi, come riportato in Fig. 19.

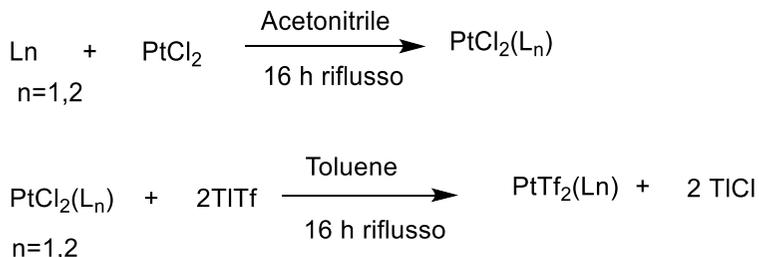


Fig.19: Reazione di formazione di macrocomplessi.

I macroleganti sintetizzati sono stati fatti reagire con  $\text{PtCl}_2$  e  $\text{TITf}$  per formare macrocomplessi in soluzione di acetonitrile e toluene. Nel corso della reazione la miscela di reazione è passata da un colore marrone scuro a un colore giallo chiaro. Si è proceduto quindi a filtrare il tutto, su filtro di PTFE, per eliminare i residui in sospensione per poi precipitare con n-esano il complesso ottenuto e separarlo per filtrazione in depressione. Tutti i polimeri sono stati essiccati sotto vuoto a  $50^\circ\text{C}$  per una notte e infine conservati in una busta di plastica. I prodotti ottenuti sono solidi di colore variabile tra il giallo e il marrone.

Le rese sono comprese tra 76% e 91%.

### ***4.3. Test catalitici***

In questo lavoro di tesi si sono effettuate reazioni di idrogenazione del 4-cloronitrobenzene.

Questo substrato rappresenta uno dei composti modello comunemente impiegati nello studio dell'attività e selettività di catalizzatori in reazioni di idrogenazione di composti carbonilici insaturi. Le condizioni di reazione sono state definite sulla base di studi di idrogenazione di substrati carbonilici in presenza di catalizzatori omogenei di platino riportati in letteratura . Le reazioni di idrogenazione sono state eseguite ad una temperatura di 50 °C, a varie pressione di H<sub>2</sub>. In tabella 1 si riporta l'influenza della pressione di idrogeno sulla reazione di idrogenazione del 4-cloronitrobenzene.

	Catalizzatore	P(atm)	T (°C)	Conversione (%)	Selettività (%)
1	Pt(PLLABpy)Cl <sub>2</sub>	10	50	100	100
2	Pt(PLA-Bpy)Cl <sub>2</sub>	5	50	6,5	94
3	Pt(PLA-Bpy)Cl <sub>2</sub>	10	50	29,3	98
3 <sup>a</sup>	Pt(PLA-Bpy)Cl <sub>2</sub>	10	80	18,8	100
5	Pt(PLA-Bpy)Cl <sub>2</sub>	15	50	59,6	100
6	Pt(PLA-Bpy)Cl <sub>2</sub>	20	50	70,8	100
7	Pt(PLA-Bpy)Tf <sub>2</sub>	5	50	50,3	98
8	Pt(PLA-Bpy)Tf <sub>2</sub>	10	50	55,5	99
9	Pt(PLA-Bpy)Tf <sub>2</sub>	15	50	62,6	99
10	Pt(PLA-Bpy)Tf <sub>2</sub>	20	50	88,7	100
11	Pt(PLA-Bpy)Tf <sub>2</sub>	25	50	97,0	97

**Tab.1:** Condizioni di reazione e risultati dei test catalitici a) catalizzatore riciclato da test 2.

Di seguito riportiamo in Fig. 20 gli spettri IR del complesso Pt(PLA-Bpy)Cl<sub>2</sub> (A) e del catalizzatore recuperato al termine della reazione di idrogenazione (B), dai quali notiamo che la banda della bipyridina libera (738 cm<sup>-1</sup>) nota in letteratura [57] è assente. La sua assenza è una conferma della stabilità del catalizzatore, in quanto il legante rimane coordinato al metallo prima e dopo catalisi. Questo ci permette di dire che il nostro composto è stabile nelle condizioni di reazione.

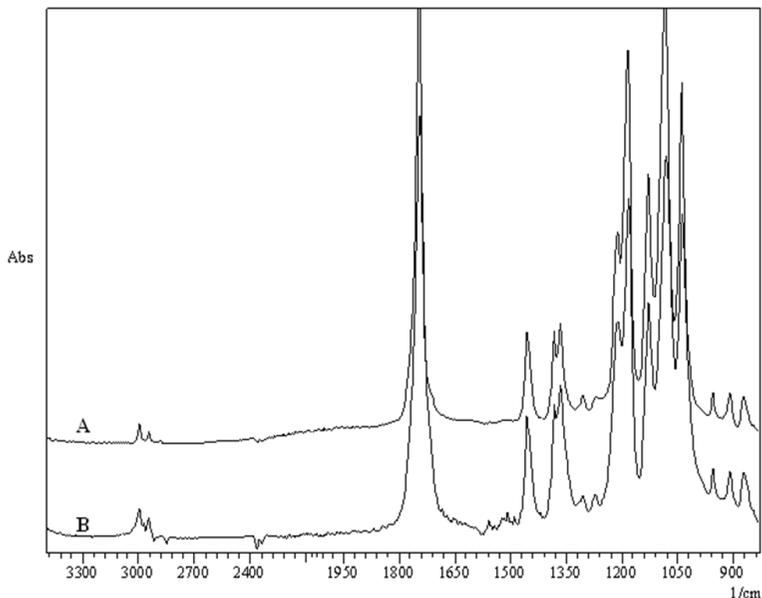


Fig. 20: Spettri IR del complesso  $\text{Pt}(\text{PLA-Bpy})\text{Cl}_2$ (A) e del catalizzatore recuperato al termine della reazione di idrogenazione (B).

Lo scopo di questo lavoro è stato quello di sintetizzare un catalizzatore a base di Pt che potesse funzionare come catalizzatore di riduzione selettiva di cloronitrobenzeni. Come composto modello, come substrato di reazione, è stato scelto il 4-cloronitrobenzene. Questo perché l'ingombro sterico tra il cloro e il gruppo nitro è trascurabile, dato che sono legati a parti opposte dell'anello aromatico. Il primo step è stato quello di sintetizzare un catalizzatore omogeneo a base di Pt coordinato al PLA modificato. L'utilizzo di questo catalizzatore è interessante perché, come riportato in un precedente lavoro di Bartoli et al. [58], è solubile nelle condizioni di reazioni. Infatti il

legante polimerico che governa la solubilità del catalizzatore è solubile nel mezzo di reazione, ma insolubile nelle condizioni di quenching. Il problema del  $\text{Pt}(\text{PLLA-Bpy})\text{Cl}_2$  è che nelle condizioni di reazione che volevamo utilizzare, il catalizzatore non è stabile, e si decompone. Questo perché la reazione di riduzione selettiva del cloronitrobenzene deve essere condotta in un solvente polare, quale il metanolo. Quest'ultimo però, nelle condizioni di reazione essendo un solvente protico idrolizza il PLLA. Questo problema è stato aggirato eterogenizzando il catalizzatore, ovvero rendendolo resistente all'idrolisi. Il modo più semplice considerando il PLLA è utilizzare uno stereocomplesso. Questo, come già riportato, è una struttura supramolecolare basata sulla combinazione di catene di PLA isotattiche ad opposta tatticità. Questa struttura ha un'alta temperatura di fusione, si decompone a temperature più alte ed è maggiormente resistente all'idrolisi, pertanto nelle condizioni di reazioni utilizzate non si idrolizza, tranne che nel caso in cui si lavori a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , dove comincia una parziale idrolisi in corrispondenza dei gruppi terminali cioè in regioni a bassa cristallinità. Quindi, come riportato da Werner et al. [57] è possibile ottenere un granulo di stereocomplesso con le bipyridine esposte al solvente. Dobbiamo adesso considerare il centro metallico, abbiamo un catalizzatore eterogeneo che funziona già peggio di uno omogeneo, contenente del  $\text{PtCl}_2$ . È stato testato il  $\text{PtCl}_2$  in varie condizioni (Tab. 1) dove si evince che l'aumento di pressione comporta un aumento di

conversione con una selettività che rimane pressoché intatta, perché la formazione di nitrobenzene e anilina è del tutto trascurabile. Abbiamo ritenuto che per incrementare l'attività del sistema catalitico fosse utile rendere più labili i leganti ancillari. Ossia sostituire l'anione Cl in grado di creare un legame molto stabile con il Pt, con un legante labile come l'anione triflato. Sono stati effettuati test catalitici ed il complesso funziona meglio, mantenendo inalterata la selettività e aumentando la conversione. Dopo questi test, sono stati provati anche i ricicli, dove è stato visto che la reattività diminuisce, cioè il catalizzatore si disattiva. Si pensa che questa perdita di attività sia dovuta alla formazione di specie ossido sulla superficie del Pt, perché se si formassero specie nano particellari, queste dovrebbero funzionare meglio. Quindi dal dato catalitico abbiamo escluso la formazione di specie nano particellari. Si può concludere dicendo che la sintesi del sistema catalitico rappresenta uno "step", nella direzione del poter realizzare catalizzatori eterogenei a base di PLLA contenenti centri metallici di Pt variamente funzionalizzati. A temperature troppo alte tuttavia il catalizzatore comincia ad idrolizzarsi.

## 5. PARTE SPERIMENTALE

### 5.1 Reagenti

Le sostanze gassose, liquide e solide, con relative purezze e produttori, utilizzate in questo lavoro di tesi sono riepilogate nel seguente elenco:

1. Azoto (Siad, purezza 99.998 %) è stato seccato prima dell' uso mediante passaggio in una colonna di Drierite (CaSO<sub>4</sub> = 97 % e CoCl<sub>2</sub> = 3 %) (Aldrich).
2. Sn(Oct)<sub>2</sub>, (Sigma, 95 %).
3. L-lattide, (3S,6R)-cis-3,6-dimetil-1,4-diossano-dione (Purac, purezza 98%).
4. D-lattide, (3R,6R)-cis-3,6-dimetil-1,4-diossano-dione (Purac, purezza 98%).
5. n-Esano (Romil-SA, isomero-n: purezza >95%)
6. Diclorometano deuterato, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Backer, purezza 99.5%)
7. Diclorometano, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Aldrich, purezza 99.8%)
8. Bpy(OH), (4'-metil-2,2'-bipiridin-4-il)metanolo (TIC, purezza 97%)
9. Toluene (Panreac, purezza >99.5%)
10. Idrogeno, (Siad, purezza 99.8%)

11. Anilina (Sigma Aldrich purezza 99,5%)
12. Nitrobenzene (Sigma Aldrich purezza 98%)
13. 1-Cloro-4-nitrobenzene( Aldrich purezza 99%)
14. Diossano (Carlo Erba purezza 99%)
15.  $\text{PtCl}_2$
16. Metanolo ( Aldrich chromasolv anidro)
17. TlTf
18. Cloroformio deuterato ( $\text{CDCl}_3$ , Aldrich, purezza 99.8%)
19. Dimetilsolfossido deuterato (DMSO, Aldrich, purezza 99.8%)

I solventi anidri sono stati ottenuti con apparecchiatura Pure-solv Micro-SD.

## **5.2 Strumenti e tecniche di caratterizzazione**

### **5.2.1 Spettroscopia UV-vis**

Gli spettri UV-vis dei polimeri e dei complessi sono stati registrati con uno strumento Varian modello Cary 4000 UV-vis spectrophotometer. Le misure sono state eseguite su soluzioni alle concentrazioni di 0.3 mg/mL in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> utilizzando cuvette di quarzo da 1 cm di cammino ottico.

### **5.2.2 Spettroscopia NMR**

Gli spettri <sup>1</sup>H-NMR e <sup>13</sup>C-NMR dei composti organici sintetizzati sono stati acquisiti ad una frequenza di 400 MHz (per il protone) con uno spettrometro Varian Mercury Plus, utilizzando come solvente CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, utilizzando gli idrogeni residui del solvente come riferimento. I valori di *chemical shift* sono espressi in (ppm) rispetto al tetrametilsilano (TMS) utilizzato come standard esterno. Le notazioni s, d, t, q, m, bs (riferite alla molteplicità del segnale) indicano rispettivamente: singoletto, doppietto, tripletto, quartetto, multipletto e “broad signal”.

### **5.2.3 Spettroscopia IR**

Le analisi FT-IR ATR sono state condotte con uno spettrofotometro infrarosso a trasformata di Fourier Shimadzu mod. IR Affinity-1 equipaggiato con un sistema ATR Golden Gate a cella di diamante Specac per analisi in riflettanza, collegato a un PC gestito dal software Shimadzu

IR-Solution versione 1.50SU. Gli spettri sono stati riportati in trasmittanza percentuale (T%) nel range di frequenze 4000 – 600  $\text{cm}^{-1}$ , utilizzando 60 scansioni per ciascun campione e una risoluzione di 2  $\text{cm}^{-1}$ . Per ciascuna analisi il prodotto è stato deposto sul cristallo del Golden Gate, in quantità sufficiente a coprirne l'intera superficie (0.5-1 mg) e, assicurato un adeguato contatto tra campione e cristallo, è stato acquisito lo spettro. Il background è stato registrato prima di ciascuna analisi, effettuando un'acquisizione senza campione.

#### **5.2.4 GAS CROMATOGRAFIA (GC)**

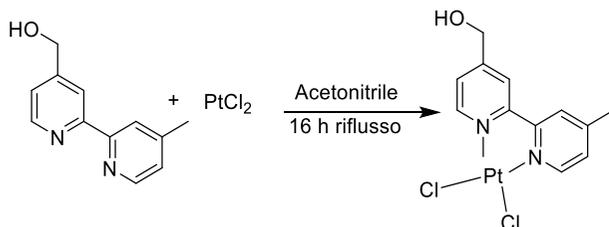
Le analisi GC sono state effettuate con apparecchiatura Shimadzu 2010 equipaggiata con un detector a ionizzazione di fiamma (FID) e con una colonna capillare VFWAX da 30 m (0.25 mm i.d., 0.25  $\mu\text{m}$  spessore del film). Le analisi GC-MS sono state effettuate con apparecchiatura Shimadzu QP 5000 equipaggiata con una colonna CP-WAX 52 CB WCOT da 30 m (0.32 mm i.d., 0.50  $\mu\text{m}$  spessore del film).

#### **5.2.5 AUTOCLAVI**

Le prove catalitiche sono state effettuate in fiale di vetro inserite in autoclavi basculanti d'acciaio, riscaldate per immersione in un bagno d'olio termostato alla temperatura desiderata.

## 5.3 Sintesi

### 5.3.1 Sintesi $PtCl_2[Bpy(OH)]$



In un pallone ad un collo da 50 mL sono stati posti Bpy(OH) (80 mg, 0.37 mmol) e  $PtCl_2$  (80 mg, 0.30 mmol) che sono stati solubilizzati in 15 mL di acetonitrile. La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione per 16 h a refluxo. Nel corso della reazione la soluzione è passata da un colore marrone scuro ad uno giallo chiaro. Si è proceduto quindi a filtrare il tutto su filtro di PTFE da 0.20  $\mu m$  per eliminare i residui in soluzione aggiungendo poi acqua per precipitare il prodotto. Si è filtrato il precipitato su buckner e si è lavato il solido con acqua e si è proceduto all'essiccazione del prodotto sotto vuoto a 50°C per una notte.

Si è recuperato un solido (0.084 g).

Resa: 53%

Analisi elementare

Teorica: 29.89% C, 2.51% H, 5.81% N, 40.45% Pt

Sperimentale: 29.71% C, 2.40% H, 5.80% N

$^1\text{H}$  NMR (DMSO, 400 MHz, ppm):  $\delta = 9.30$  (d, 2H,  $J = 1.7$  Hz, H 6,6'), 8.39 (s, 2H, H 3,3'), 7.72 (d, 2H,  $J = 2.2$  Hz, H 5,5'), 5.78 (t, 2H), 4.66 (d, 4H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO, 75 MHz, ppm):  $\delta = 157.4$  (s, C 4,4'), 156.2 (s, C 2,2'), 148.3 (s, C 6,6'), 124.7 (s, C 5,5'), 121.8 (s, C 3,3'), 61.8 (s,  $\text{CH}_2$ ).

FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3408 (m,  $\nu_{\text{OH}}$ ), 3066 (w,  $\nu_{\text{CH}}$  aromatico), 2920 (w,  $\nu_{\text{CH}}$  alifatico), 1618 (s,  $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ ), 1427 (s, ring breathing mode), 1060 (s,  $\nu_{\text{CO}}$ ).

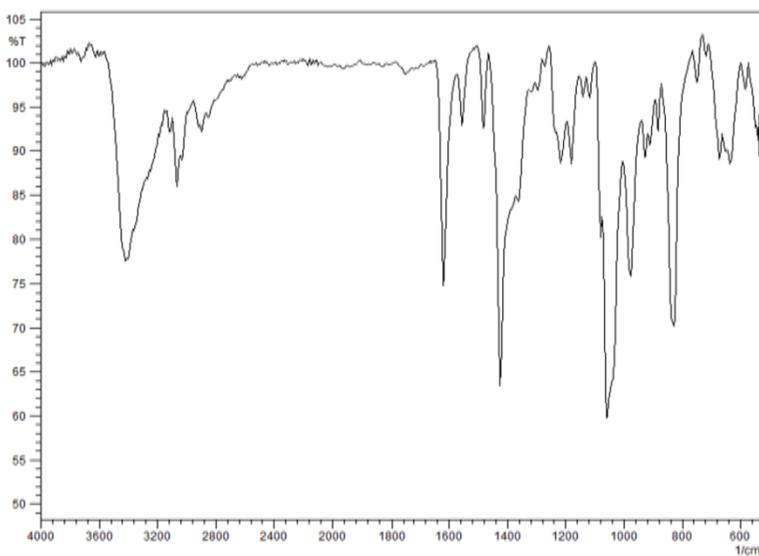
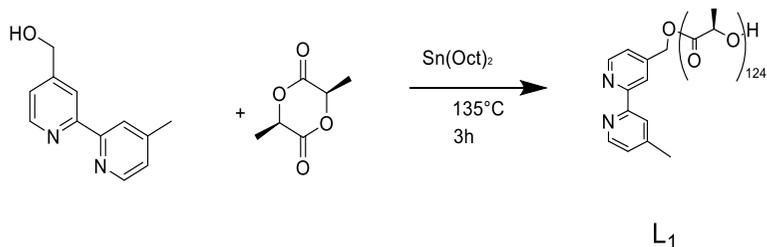


Fig.21: Spettro IR del  $\text{Pt}(\text{Cl})_2(\text{Bpy}(\text{OH}))$ .

### 5.3.2 Sintesi (P(L)LA)Bpy(OH), (L<sub>1</sub>)

(P(L)LA, PM = 9000 g/mol)



In tubo Schlenk sono stati introdotti Bpy(OH) (100 mg, 0.46 mmol), L-Lattide (4.00 g, 0.88 mmol) e Sn(Oct)<sub>2</sub> (5 mg, 0.012 mmol). L'aggiunta di Bpy(OH) e L-Lattide è stata effettuata in drybox. Infine si è immerso il tubo in un bagno ad olio termostato a 135°C, sotto agitazione per 3h. La miscela di reazione è diventata inizialmente fluida per solidificarsi di nuovo. Quindi il tubo di Schlenk è stato tolto dal bagno e lasciato raffreddare a temperatura ambiente, procedendo alla eliminazione dalle pareti dei cristalli di lattide che si sono formati per sublimazione utilizzando carta imbevuta di diclorometano. Il prodotto è stato solubilizzato in diclorometano in bagno a ultrasuoni e successivamente per aggiunta di n-esano è stato precipitato e recuperato per filtrazione su buckner; successivamente essiccato sotto vuoto a 50°C per una notte. Si è recuperato un solido (3.338 g) di colore bianco.

Resa: 81%

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ppm):  $\delta$  = 8.67 (d, 1H,  $J$  = 1.7 Hz, H 6,6'), 8.36 (s, 1H, H 3,3') 7.27 (d, 1H,  $J$  = 2.2 Hz, H 5,5'), 5.28 (s, 2H,  $\text{CH}_2$  in posizione 4), 5.24-5.00 (bs, 72CH delle catene di PLA), 4.35 (q, 1H,  $J$  = 2.3 Hz, CH terminale delle catene di PLA), 2.47 (s, 3H,  $\text{CH}_3$  della BYP), 1.86-1.05 (bs, 220  $\text{CH}_3$  delle catene di PLA). FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2998-2937 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 1747 (s,  $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1456 (m,  $\nu_{\text{asHCH}}$ ), 1382 (m,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 1359 (m,  $\nu_{\text{HCH}}$ ), 1180 (s,  $\nu_{\text{asC-O}}$ ), 1129-1043 (s,  $\nu_{\text{C-O}}$ ), 995 (w,  $\nu_{\text{C-CH}_3}$ ), 871 (m,  $\nu_{\text{COC}}$ ).

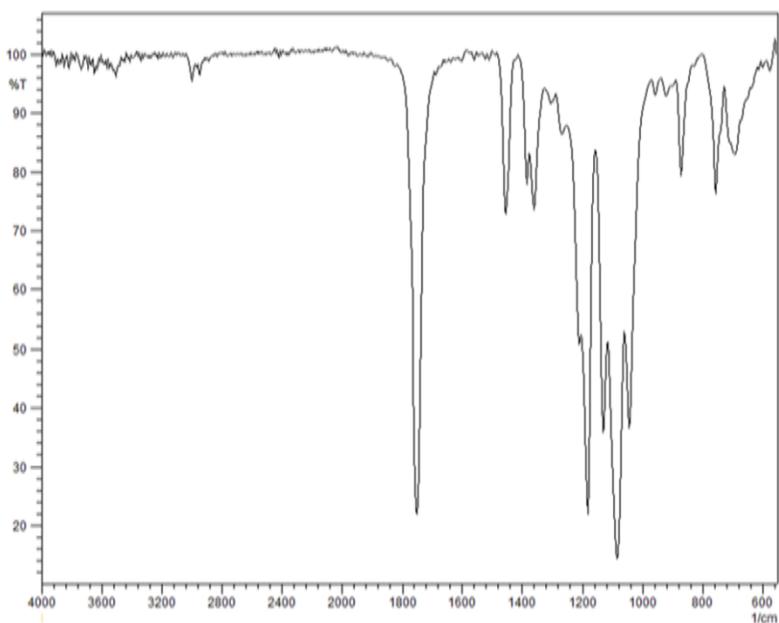


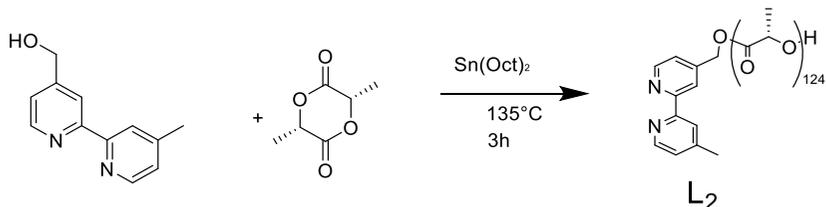
Fig. 22: Spettro IR del [P(L)LA]-Bpy(OH).

Tg: 53°C

Tf: 161°C

### 5.3.3 Sintesi [P(D)LA]Bpy(OH), (L<sub>2</sub>)

(P(D)LA, PM = 9000 g/mol



In tubo Schlenk sono stati introdotti Bpy(OH) (100 mg, 0.46 mmol), D-Lattide (4.00 g, 0.88 mmol) e Sn(Oct)<sub>2</sub> (5 mg, 0.012 mmol). L'aggiunta di Bpy(OH) e di D-Lattide è stata effettuata in drybox. Infine si è immerso il tubo in un bagno ad olio termostato a 135°C, sotto agitazione per 3 h. La miscela di reazione è diventata fluida per solidificarsi successivamente. Quindi il tubo di Schlenk è stato tolto dal bagno e lasciato raffreddare a temperatura ambiente, Si è proceduto alla eliminazione dalle pareti dei cristalli di lattide che si sono formati per sublimazione utilizzando carta imbevuta di diclorometano. Il prodotto è stato solubilizzato in diclorometano utilizzando un bagno a ultrasuoni, successivamente per aggiunta di n-esano è stato precipitato, recuperato per filtrazione su buckner e successivamente essiccato sotto vuoto a 50°C per una notte. Si è recuperato un solido (3.156 g) di colore bianco.

Resa: 77%

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, ppm):  $\delta$  = 8.65 (d, 1H,  $J$ = 1.7 Hz, H 6,6'), 8.39 (s, 1H, H 3,3') 7.25 (d, 1H,  $J$ = 2.2 Hz, H 5,5'), 5.26 (s, 2H,  $\text{CH}_2$  in posizione 4), 5.23-5.16 (bs, 78 CH delle catene di PLA), 4.34 (q, 1H,  $J$ =2.3 Hz, CH terminale delle catene di PLA), 2.47 (s, 3H,  $\text{CH}_3$  del BYP), 1.60-1.58 (bs, 236 $\text{CH}_3$  delle catene di PLA).

FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3000-2945 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 1746 (s,  $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1454 (m,  $\nu_{\text{asHCH}}$ ), 1382 (m,  $\nu_{\text{CH}_3}$  bending), 1358 (m,  $\nu_{\text{asHCH}}$ ), 1180 (s,  $\nu_{\text{asCOC}}$ ), 1128-1042 (s,  $\nu_{\text{C-O}}$ ), 992 (w,  $\nu_{\text{C-CH}_3}$ ), 871 (m,  $\nu_{\text{COC}}$ ).

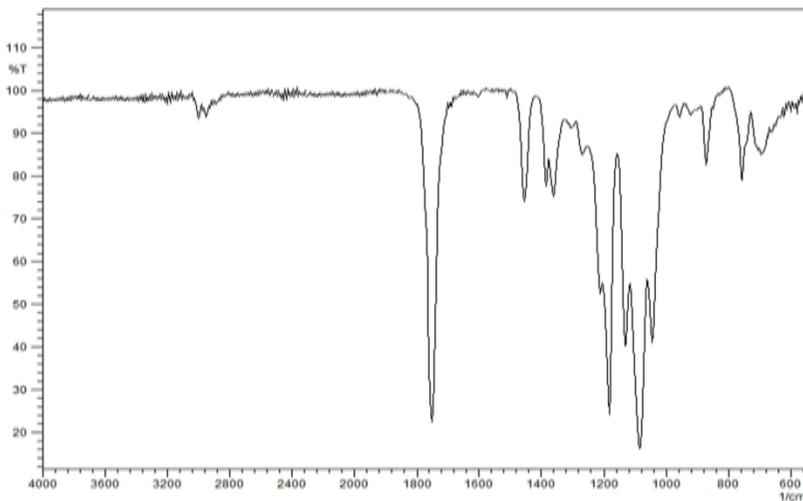
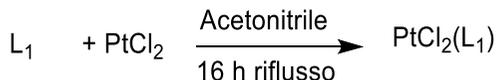


Fig.23: Spettro IR del [P(D)LA]-Bpy(OH).

Tg: 55°C

Tf: 161°C

### 5.3.4 Sintesi PtCl<sub>2</sub>(L<sub>1</sub>)



In un pallone ad un collo da 50 mL L<sub>1</sub> (1.00 g, 0.11 mmol) e PtCl<sub>2</sub> (30 mg, 0.11 mmol) sono stati solubilizzati in 25 mL di acetonitrile. La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione per 16 h a riflusso. Nel corso della reazione la soluzione è passata da un colore marrone scuro ad un colore giallo chiaro. Si è proceduto quindi a filtrare il tutto su filtro di PTFE da 0.20 µm per eliminare i residui in soluzione, successivamente si è aggiunta acqua per precipitare il prodotto. Si è filtrato il precipitato su buckner, lavato il solido con acqua ed essiccato sotto vuoto a 50°C per una notte.

Si è recuperato un solido (0.907 g) di colore giallo.

Resa: 88%

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, ppm): 5.29 (s, 2H, CH<sub>2</sub> in posizione 4), 5.26-5.05 (bs, 133 CH delle catene di PLA), 4.37 (q, 1H, J=2.3 Hz, CH terminale delle catene di PLA), 2.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub> BYP), 1.86-1.05 (bs, 441 CH<sub>3</sub> delle catene di PLA).

FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3006-2951 (w, ν<sub>CH</sub>), 1748 (s, ν<sub>CO</sub>), 1454 (m, ν<sub>asHCH</sub>), 1383 (m, σ<sub>CH3</sub>), 1356 (m, ν<sub>HCH</sub>), 1180 (s, ν<sub>asCOC</sub>), 1127-1048 (s, ν<sub>CO</sub>), 959 (w, ν<sub>CCH3</sub>), 865 (m, ν<sub>OCC</sub>).

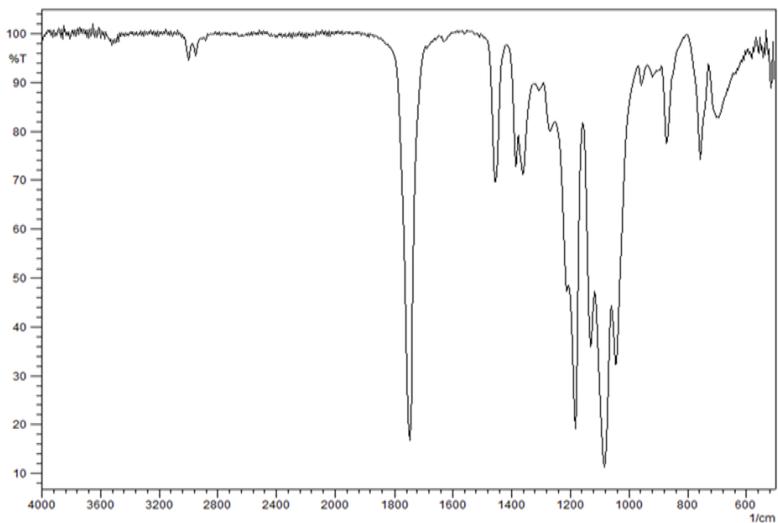
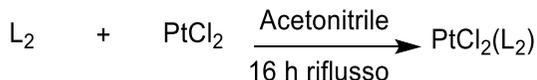


Fig.24 : Spettro IR del PtCl<sub>2</sub>(L<sub>1</sub>).

Tg: 57°C

Tf: 157°C

### 5.3.5 Sintesi PtCl<sub>2</sub>(L<sub>2</sub>)



In un pallone ad un collo da 50 mL L<sub>2</sub> (1.00 g, 0.11 mmol) e PtCl<sub>2</sub> (26 mg, 0.10 mmol) sono stati solubilizzati in 25 mL di acetonitrile. La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione per 16 h a riflusso ad una temperatura di 110 ° C. Nel corso della reazione la soluzione è passata da un colore marrone scuro ad uno giallo chiaro. Si è proceduto quindi a filtrare il tutto su filtro di PTFE da 0.20 µm per eliminare i residui in sospensione, successivamente si è aggiunta acqua per precipitare il prodotto. Si è filtrato il precipitato su buckner, lavato il solido con acqua e essiccato sotto vuoto a 50°C per una notte.

Si è recuperato un solido (0.931 g) di colore giallo.

Resa: 91%

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, ppm): 5.29 (s, 2H, CH<sub>2</sub> in posizione 4), 5.24-5.16 (bs, 133 CH delle catene di PLA), 4.36 (q, 1H, J=2.3 Hz, CH terminale delle catene di PLA), 2.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub> BYP), 1.60-1.58 (bs, 441 CH<sub>3</sub> delle catene di PLA).

FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3006-2951 (w,  $\nu_{\text{CH}}$ ), 1746 (s,  $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1454 (m,  $\nu_{\text{asHCH}}$ ), 1383 (m,  $\sigma_{\text{CH}_3}$ ), 1359 (m,  $\nu_{\text{asHCH}}$ ), 1182 (s,  $\nu_{\text{asCOC}}$ ), 1131-1042 (s,  $\nu_{\text{C-O}}$ ), 959 (w,  $\nu_{\text{CCH}_3}$ ), 871 (m,  $\nu_{\text{COC}}$ ).

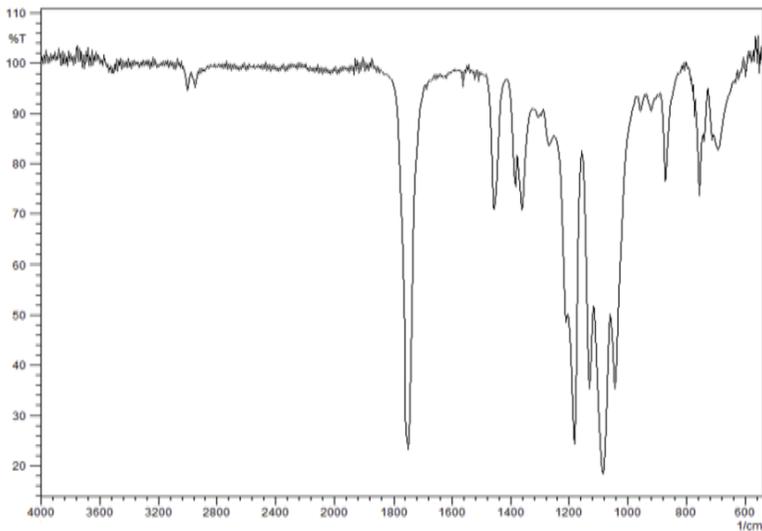
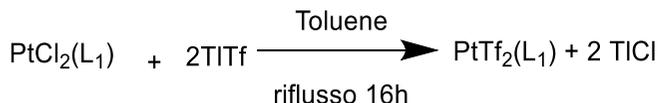


Fig.25: Spettro IR del  $\text{Pt}(\text{Cl}_2)(\text{L}_2)$ .

Tg:  $57^\circ\text{C}$

Tf:  $160^\circ\text{C}$

### 5.3.6 Sintesi PtTf<sub>2</sub>(L<sub>1</sub>)

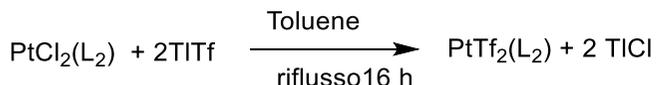


In un pallone ad un collo da 50 mL L<sub>1</sub> (0.60 g, 0.066 mmol) e TITf (24 mg, 0.68 mmol) sono stati solubilizzati in 30 mL di toluene. La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione per 16 h a riflusso ad una temperatura di 110° C. Nel corso della reazione la soluzione è passata da un colore marrone scuro ad un colore giallo chiaro. Si è proceduto quindi a filtrare il tutto su filtro di PTFE da 0.20 µm per eliminare i residui in sospensione, successivamente si è aggiunta acqua per precipitare il prodotto. Si è filtrato il precipitato su buckner, lavato con acqua e essiccato sotto vuoto a 50°C per una notte.

Si recupera un solido (0.56 g) di colore grigio.

Resa 90%.

### 5.3.7 Sintesi PtTf<sub>2</sub>(L<sub>2</sub>)

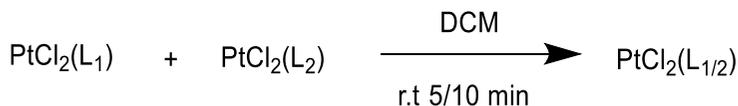
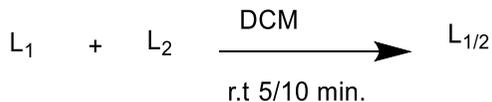


In un pallone ad un collo da 50 mL Pt(Cl<sub>2</sub>)(L<sub>2</sub>) (0.60 g, 0.066 mmol) e TITf (24 mg, 0.68 mmol) sono stati solubilizzati in 30 mL di toluene. La miscela di reazione è stata lasciata sotto agitazione per 16 h a refluxo ad una temperatura di 110° C. Nel corso della reazione la soluzione è passata da un colore marrone scuro ad un colore giallo chiaro. Si è proceduto quindi a filtrare il tutto su filtro di PTFE da 0.20 µm per eliminare i residui in sospensione, successivamente si è aggiunta acqua per precipitare il prodotto . Si è filtrato il precipitato su buckner, lavato il solido con acqua e essiccato sotto vuoto a 50°C per una notte.

Si è recuperato un solido (0.56 g) di colore grigio.

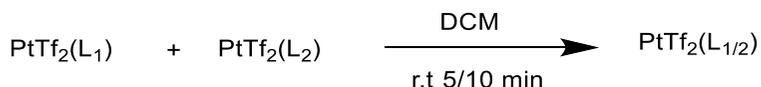
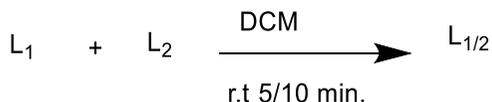
Resa 88%.

### 5.3.8 Sintesi stereocomplesso di $PtCl_2(L_{1/2})$



Si solubilizzano in due beute da 25 mL 300 mg di ciascun precursore polimerico dello stereocomplesso in 5 mL di diclorometano. Si uniscono poi le due soluzioni in un pallone da 25 mL e si lascia il tutto sotto agitazione per 15 min. Si nota che la soluzione ottenuta da limpida diviene torbida. Si rimuove il solvente e si procede all'essiccazione del prodotto sotto vuoto a 50°C per una notte. Si recupera quantitativamente un solido arancione.

### 5.3.9 Sintesi stereocomplesso di $PtTf_2(L_{1/2})$



Si solubilizzano in due beute da 25 mL 300 mg di ciascun precursore polimerico dello stereocomplesso in 5 mL di diclorometano. Si uniscono poi le due soluzioni in un pallone da 25 mL e si lascia il tutto sotto agitazione per 15 min. Si nota che la soluzione ottenuta da limpida diviene torbida. Si rimuove il solvente e si procede all'essiccazione del prodotto sotto vuoto a 50°C per una notte. Si recupera quantitativamente un solido bianco/grigio.

### 5.3.10 Reazione di idrogenazione catalitica

Le reazioni di idrogenazione sono state condotte impiegando come substrato il 4-cloronitrobenzene.

Le reazioni sono state eseguite in una fiala di vetro della capacità di 10 mL posta all'interno di un'autoclave di acciaio inox, basculante. Il solvente utilizzato è stato il metanolo, il rapporto catalizzatore/substrato pari a 0.5% in moli. L'autoclave, dopo pressurizzazione con idrogeno, è stata riscaldata, per mezzo di un bagno ad olio termostato alla

temperatura di 50°C, per tempi di reazione di 3 ore. Per gli schemi di reazione vedi Fig.17.

Al termine della reazione l'autoclave è stata raffreddata mediante un bagno di ghiaccio e acqua; l'idrogeno eliminato, la miscela di reazione è stata filtrata con imbuto Buchner recuperando il catalizzatore allo stato solido. La soluzione è stata conservata all'interno di una fiala a +4°C mentre il solido è stato prima essiccato in stufa a 50°C sotto vuoto e poi conservato a +4°C.

## 6. Conclusioni

In questo lavoro di tesi sono stati sintetizzati efficientemente dei macroleganti bipyridinici a base di PLA con catene isotattiche di polimero per ottenere strutture supramolecolari, dette stereocomplessi. Le bipyridine sono state impiegate come centri per la coordinazione del  $\text{PtCl}_2$ . È stato scelto di utilizzare il  $\text{PtCl}_2$  perché è un prodotto commerciale stabile, del quale sono noti composti di coordinazione con leganti bipyridinici. Per incrementare la reattività del centro metallico sono stati sostituiti i due leganti ancillari cloruro con il triflato, essendo quest'ultimo un legante ancillare più mobile. I complessi di platino sintetizzati sono stati combinati per ottenere stereocomplessi e si è poi proceduto ad impiegarli come catalizzatori in reazioni di riduzione selettiva di 4-cloronitrobenzene. La specie chimica  $\text{Pt}(\text{PLLA-Bpy})\text{Cl}_2$  si è dimostrata di per sé molto efficiente raggiungendo completa conversione con selettività totale. Tuttavia si è osservata la totale idrolisi del legante PLA dovuta alla necessità di usare il MeOH come solvente di reazione. Quindi il PLLA è stato sostituito con gli stereocomplessi che hanno dimostrato una maggior stabilità degradandosi parzialmente solo a  $80^\circ\text{C}$ . I risultati dei test catalitici hanno messo in evidenza buoni valori di conversione e una quasi totale selettività verso la produzione di 4-cloroanilina. Le specie contenenti triflato hanno mostrato attività migliori in linea con la maggior mobilità del legante ancillare. Dai test

di riciclo del catalizzatore è stato evidenziato come l'attività del catalizzatore stesso subisca un crollo, dopo una sua riutilizzazione dovuto probabilmente alla formazione di specie ossido sulla superficie del metallo.

Considerando i dati raccolti i catalizzatori sintetizzati si sono dimostrati un interessante primo approccio all'impiego di supporti polimerici a base di PLA per la sintesi di catalizzatori eterogenei da utilizzare nello studio di reazioni di idrogenazione di cloronitroderivati a cloroaniline.

## Ringraziamenti

Desidero ringraziare il Dott. Marco Frediani per avermi proposto questo progetto di Tesi permettendomi di svolgere un'esperienza formativa stimolante in cui mi ha seguito con pazienza e disponibilità. Il Dott. Luca Rosi per la grande disponibilità, affidabilità e affabilità che ha sempre mostrato. Vi ringrazio tutti per la pazienza, i consigli e il tempo che avete speso per me. Non possono mancare i ringraziamenti a Mattia Bartoli per avermi seguita costantemente in questo periodo anche a più di 10000 km di distanza, per aver discusso con lui tutti i passaggi di quello che ho fatto e per l'immensa pazienza dimostratami. Un grazie ad Irene che mi ha aiutata e supportata mentre invevo contro tutto e tutti, con la sua calma è riuscita a darmi un po' di quella tranquillità, che in questo periodo mi è mancata. Infine un ringraziamento speciale alle persone che mi vogliono bene: un grazie di cuore a Lorenzo, il mio fidanzato e compagno di tanti momenti, che con estrema pazienza ha sopportato i momenti peggiori, ma che nonostante tutto mi è stato accanto con amore incoraggiandomi e credendo in me. La sua presenza è stata per me fondamentale. Alla mia famiglia che mi ha permesso di arrivare in fondo a questo traguardo sostenendomi con tutto l'amore possibile, senza di loro nulla sarebbe stato possibile. Grazie alle amiche di sempre, alle compagne di vita che mi sono sempre state vicino, sostenendomi in ogni momento.

## Bibliografia

- [1] M. Nofar, A. Ameli, C.B. Park, A novel technology to manufacture biodegradable polylactide bead foam products, *Materials & Design*, 83 (2015) 413-421.
- [2] J.D. Badia, E. Strömberg, S. Karlsson, A. Ribes-Greus, Material valorisation of amorphous polylactide. Influence of thermo-mechanical degradation on the morphology, segmental dynamics, thermal and mechanical performance, *Polymer Degradation and Stability*, 97 (2012) 670-678.
- [3] J. Li, M. Kong, X.J. Cheng, Q.F. Dang, X. Zhou, Y.N. Wei, X.G. Chen, Preparation of biocompatible chitosan grafted poly (lactic acid) nanoparticles, *International journal of biological macromolecules*, 51 (2012) 221-227.
- [4] F. Kawai, K. Nakadai, E. Nishioka, H. Nakajima, H. Ohara, K. Masaki, H. Iefuji, Different enantioselectivity of two types of poly (lactic acid) depolymerases toward poly (L-lactic acid) and poly (D-lactic acid), *Polymer degradation and stability*, 96 (2011) 1342-1348.
- [5] E. Rudnik, *Compostable polymer materials*, Elsevier, 2010.
- [6] K. Masutani, C.W. Lee, Y. Kimura, Synthesis of stereo multiblock polylactides by dual terminal couplings of poly-L-lactide and poly-D-lactide prepolymers: A new route to high-performance polylactides, *Polymer*, 53 (2012) 6053-6062.
- [7] S. Penczek, J.B. Pretula, Ring-Opening Polymerization, in: *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2016.
- [8] Y. Ishijima, Y. Maruta, A. Abiko, Racemization-free Synthesis of Lactide Using an Onium Salt Catalyst, *Chemistry Letters*, 41 (2012) 1456-1458.
- [9] D.K. Yoo, D. Kim, D.S. Lee, Synthesis of lactide from oligomeric PLA: Effects of temperature, pressure, and catalyst, *Macromolecular research*, 14 (2006) 510-516.
- [10] I.C. Stewart, C.C. Lee, R.G. Bergman, F.D. Toste, Living ring-opening polymerization of N-sulfonylaziridines: Synthesis of high

molecular weight linear polyamines, *Journal of the American Chemical Society*, 127 (2005) 17616-17617.

[11] J. Kiehl, C. Delaite, S. Bistac, A.S. Schuller, H. Farge, Synthesis of graft copolymers of poly(methacrylic acid)-g-poly( $\epsilon$ -caprolactone) by coupling ROP and RAFT polymerizations, *Polymer*, 53 (2012) 694-700.

[12] R. Datta, S.-P. Tsai, P. Bonsignore, S.-H. Moon, J.R. Frank, Technological and economic potential of poly (lactic acid) and lactic acid derivatives, *FEMS Microbiology Reviews*, 16 (1995) 221-231.

[13] W. Ziemkowska, J. Kochanowski, M.K. Cyrański, Synthesis, structures and  $\epsilon$ -caprolactone polymerization activity of aluminum N,N'-dimethyloxalamidates, *Journal of Organometallic Chemistry*, 695 (2010) 1205-1209.

[14] Z. Tang, Y. Yang, X. Pang, J. Hu, X. Chen, N. Hu, X. Jing, Controlled and stereospecific polymerization of rac-lactide with a single-site ethyl aluminum and alcohol initiating system, *Journal of Applied Polymer Science*, 98 (2005) 102-108.

[15] O. Dechy-Cabaret, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, Controlled ring-opening polymerization of lactide and glycolide, *Chemical Reviews*, 104 (2004) 6147-6176.

[16] M. Frediani, D. Sémeril, A. Mariotti, L. Rosi, P. Frediani, L. Rosi, D. Matt, L. Toupet, Ring Opening Polymerization of Lactide under Solvent-Free Conditions Catalyzed by a Chlorotitanium Calix [4] arene Complex, *Macromolecular Rapid Communications*, 29 (2008) 1554-1560.

[17] Y. Kim, J.G. Verkade, Living polymerization of lactide using titanium alkoxide catalysts, in: *Macromolecular Symposia*, Wiley Online Library, 2005, pp. 105-118.

[18] D.A. Marques, S. Jarmelo, G. Baptista, M. Cristina, M. Gil, Poly (lactic acid) Synthesis in Solution Polymerization, in: *Macromolecular symposia*, Wiley Online Library, 2010, pp. 63-71.

[19] Y. You, C. Hong, W. Wang, W. Lu, C. Pan, Preparation and characterization of thermally responsive and biodegradable block

copolymer comprised of PNIPAAm and PLA by combination of ROP and RAFT methods, *Macromolecules*, 37 (2004) 9761-9767.

[20] P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssie, Aluminium alkoxides: A family of versatile initiators for the ring-opening polymerization of lactones and lactides, in: *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, Wiley Online Library, 1991, pp. 103-116.

[21] A. Khvostov, B. Bulychev, V. Belsky, A. Sizov, Ytterbium (+ 2) indenyl complexes: synthesis and crystal structures of (C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Yb·DME, rac-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(1-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Yb(THF)<sub>2</sub>, and rac-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[1-(4,7-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>)]Yb(THF)<sub>2</sub>, *Journal of Organometallic Chemistry*, 584 (1999) 164-170.

[22] W. Lin, W.L. Sun, Z.Q. Shen, Lanthanum heterocyclic Schiff-base complex initiated ring-opening polymerization of ε-caprolactone, *Chinese Chemical Letters*, 18 (2007) 1133-1136.

[23] V.G. Babak, R. Gref, E. Dellacherie, The effect of hydrophilic-lipophile of water-soluble poly(ethylene glycol)-poly(lactic acid) diblock copolymers on the stability of microscopic emulsion films and nanoemulsions, *Mendeleev Communications*, 8 (1998) 105-107.

[24] L.R. Collins, L.A. Moffat, M.F. Mahon, M.D. Jones, M.K. Whittlesey, Lactide polymerisation by ring-expanded NHC complexes of zinc, *Polyhedron*, 103, Part A (2016) 121-125.

[25] V. Katiyar, H. Nanavati, Ring-opening polymerization of L-lactide using N-heterocyclic molecules: mechanistic, kinetics and DFT studies, *Polymer Chemistry*, 1 (2010) 1491-1500.

[26] K. Park, J.U. Ha, M. Xanthos, Ionic liquids as plasticizers/lubricants for polylactic acid, *Polymer Engineering & Science*, 50 (2010) 1105-1110.

[27] J. Slager, A.J. Domb, Biopolymer stereocomplexes, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 55 (2003) 549-583.

[28] H. Kusuyama, M. Takase, Y. Higashihata, H.-T. Tseng, Y. Chatani, H. Tadokoro, Structural change of st-PMMA on drawing, absorption and desorption of solvents, *Polymer*, 23 (1982) 1256-1258.

- [29] L. Pauling, R.B. Corey, Two rippled-sheet configurations of polypeptide chains, and a note about the pleated sheets, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 39 (1953) 253-256.
- [30] D. Brizzolara, H.-J. Cantow, K. Diederichs, E. Keller, A.J. Domb, Mechanism of the stereocomplex formation between enantiomeric poly (lactide) s, *Macromolecules*, 29 (1996) 191-197.
- [31] D. Brizzolara, H.J. Cantow, R. Mülhaupt, A.J. Domb, Novel materials through stereocomplexation, *Journal of Computer-Aided Materials Design*, 3 (1996) 341-350.
- [32] H. Tsuji, F. Horii, S.H. Hyon, Y. Ikada, Stereocomplex formation between enantiomeric poly (lactic acid) s. 2. Stereocomplex formation in concentrated solutions, *Macromolecules*, 24 (1991) 2719-2724.
- [33] H. Tsuji, Poly (lactide) stereocomplexes: formation, structure, properties, degradation, and applications, *Macromolecular Bioscience*, 5 (2005) 569-597.
- [34] S. Li, M. Vert, Synthesis, characterization, and stereocomplex-induced gelation of block copolymers prepared by ring-opening polymerization of L (D)-lactide in the presence of poly (ethylene glycol), *Macromolecules*, 36 (2003) 8008-8014.
- [35] H. Tsuji, I. Fukui, Enhanced thermal stability of poly (lactide) s in the melt by enantiomeric polymer blending, *Polymer*, 44 (2003) 2891-2896.
- [36] H. Tsuji, M. Suzuki, In Vitro Hydrolysis of Blends from Enantiomeric Poly (lactide) s. 2. Well-Stereocomplexed Fiber and Film, *繊維学会誌*, 57 (2001) 198-202.
- [37] N. Fischel-Ghodsian, Mitochondrial RNA processing and translation: link between mitochondrial mutations and hearing loss?, *Molecular genetics and metabolism*, 65 (1998) 97-104.
- [38] H. Tsuji, S.H. Hyon, Y. Ikada, Stereocomplex formation between enantiomeric poly (lactic acid) s. 3. Calorimetric studies on blend films cast from dilute solution, *Macromolecules*, 24 (1991) 5651-5656.

- [39] G.L. Loomis, J.R. Murdoch, Polylactide compositions, in, Google Patents, 1990.
- [40] M. Böhning, H. Goering, A. Fritz, K.-W. Brzezinka, G. Turkey, A. Schönhals, B. Schartel, Dielectric study of molecular mobility in poly (propylene-graft-maleic anhydride)/clay nanocomposites, *Macromolecules*, 38 (2005) 2764-2774.
- [41] R. Kline, J. Miller, Preparation and Activity of Polymerizable Antioxidants for Emulsion Rubbers, *Rubber Chemistry and Technology*, 46 (1973) 96-105.
- [42] M. Matsumoto, S. Aiso, H. Senoh, K. Yamazaki, H. Arito, K. Nagano, S. Yamamoto, T. Matsushima, Carcinogenicity and chronic toxicity of para-chloronitrobenzene in rats and mice by two-year feeding, *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology*, 25 (2006).
- [43] N.M. Julkapli, S. Bagheri, Graphene supported heterogeneous catalysts: An overview, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 948-979.
- [44] G.G. Wildgoose, C.E. Banks, R.G. Compton, Metal nanoparticles and related materials supported on carbon nanotubes: methods and applications, *Small*, 2 (2006) 182-193.
- [45] C.C. Torres, J.B. Alderete, G. Pecchi, C.H. Campos, P. Reyes, B. Pawelec, E.G. Vaschetto, G.A. Eimer, Heterogeneous hydrogenation of nitroaromatic compounds on gold catalysts: Influence of titanium substitution in MCM-41 mesoporous supports, *Applied Catalysis A: General*, 517 (2016) 110-119.
- [46] T. Fu, P. Hu, T. Wang, Z. Dong, N. Xue, L. Peng, X. Guo, W. Ding, High selectivity top-chloroaniline in the hydrogenation of p-chloronitrobenzene on Ni modified carbon nitride catalyst, *Chinese Journal of Catalysis*, 36 (2015) 2030-2035.
- [47] X. Yan, J. Sun, Y. Wang, J. Yang, A Fe-promoted Ni-P amorphous alloy catalyst (Ni-Fe-P) for liquid phase hydrogenation of m- and p-chloronitrobenzene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 252 (2006) 17-22.
- [48] S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, Metal nanoparticles supported on two-dimensional graphenes as

heterogeneous catalysts, *Coordination Chemistry Reviews*, 312 (2016) 99-148.

[49] A.B. Dongil, L. Pastor-Pérez, J.L.G. Fierro, N. Escalona, A. Sepúlveda-Escribano, Synthesis of palladium nanoparticles over graphite oxide and carbon nanotubes by reduction in ethylene glycol and their catalytic performance on the chemoselective hydrogenation of para-chloronitrobenzene, *Applied Catalysis A: General*, 513 (2016) 89-97.

[50] D. Sahu, A.R. Silva, P. Das, Facile synthesis of palladium nanoparticles supported on silica: An efficient phosphine-free heterogeneous catalyst for Suzuki coupling in aqueous media, *Catalysis Communications*, 86 (2016) 32-35.

[51] K. Layek, M.L. Kantam, M. Shirai, D. Nishio-Hamane, T. Sasaki, H. Maheswaran, Gold nanoparticles stabilized on nanocrystalline magnesium oxide as an active catalyst for reduction of nitroarenes in aqueous medium at room temperature, *Green chemistry*, 14 (2012) 3164-3174.

[52] A. Behr, P. Neubert, *Applied homogeneous catalysis*, John Wiley & Sons, 2012.

[53] J. Knifton, R. Suggitt, Homogeneous catalysts useful in the reduction of nitroaromatics to amines, in, *Google Patents*, 1974.

[54] J.F. Knifton, Homogeneous ruthenium catalysts useful in the reduction of ortho-substituted nitroaromatics to amines, in, *Google Patents*, 1979.

[55] T.K. Banerjee, D. Sen, Homogeneous reduction of aromatic nitrocompounds by a Triphenylphosphine complex of Palladium, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 31 (1981) 676-682.

[56] T. Teherani, A.J. Bard, *Electrochemistry in Liquid Ammonia. VII Halonitrobenzenes*, *Acta Chem. Scand. B*, 37 (1983).

[57] W. Oberhauser, C. Evangelisti, R.P. Jumde, G. Petrucci, M. Bartoli, M. Frediani, M. Mannini, L. Capozzoli, E. Passaglia, L. Rosi, Palladium-nanoparticles on end-functionalized poly(lactic acid)-based stereocomplexes for the chemoselective cinnamaldehyde

hydrogenation: Effect of the end-group, *Journal of Catalysis*, 330 (2015) 187-196.

[58] M. Bartoli, L. Rosi, G. Petrucci, L. Armelao, W. Oberhauser, M. Frediani, O. Piccolo, V.D. Rathod, S. Paganelli, An easily recoverable and recyclable homogeneous polyester-based Pd catalytic system for the hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated carbonyl compounds, *Catalysis Communications*, 69 (2015) 228-233.