

ABSTRACT

Gold nanoparticles (AuNPs) emerged as very promising catalysts in a lot of organic reactions and industrial applications. These catalysts are in fact capable of catalysing chemical processes under mild conditions and according to the principles of Green Chemistry. Considering these peculiar features, during the years, scientific research has been addressed toward the design of more and more performing heterogeneous gold catalysts. To this aim, very relevant is the role of the support; as a matter of fact this allows preventing the sintering of the AuNPs but can also affect the catalyst performances by e.g. tuning the selectivity of the reaction.

Among the heterogeneous gold catalysts, AuNPs embedded in a porous crystalline polymer matrix consisting of polystyrene-co-cis-1,4-polybutadiene (sPSB) appeared of relevant research interest because of the peculiar reactivity patterns observed in a number of organic reactions, such as the selective aerobic oxidation of alcohols, nitroarenes reduction and aerobic oxidative esterification of cinnamyl alcohol.

This PhD thesis has been mainly addressed to the applications of the AuNPs-sPSB catalyst in Green Chemistry to assess the potential of this gold catalyst in organic reactions of interest in sustainable catalysis, such as the intermolecular and intramolecular hydroamination of arylacetylenes with anilines, and selective oxidation and oxidative esterification of HMF.

The intermolecular hydroamination of anilines with phenylacetylenes allowed the synthesis of aromatic ketimines in high yields and with excellent regio- and stereo-selectivity; the AuNPs-sPSB catalyst appeared thermally robust and recyclable. The kinetic investigation of hydroamination reaction, supported by DFT calculations, highlighted a new reaction pathway where the nucleophilic attack of the aniline occurs at the coordinated/activated phenylacetylene onto gold surface and is assisted by the formation of aniline aggregates stabilized via hydrogen bondings.

Cascade reactions are hot topic in Green Chemistry. In situ intramolecular hydroamination of 2-(2-propynyl)anilines followed by asymmetric transfer hydrogenation with the Hantzsch ester to produce chiral tetrahydroquinolines were successfully investigated using the AuNPs-TiO₂ catalyst; excellent regio- and enantioselectivity toward chiral tetrahydroquinolines were achieved under mild reaction conditions. The introduction of an electron-donating group (EDG = OMe) on the aromatic ring of the phenylacetylene moiety allowed an excellent control of the regioselectivity of the nucleophilic attack of the nitrogen atom to the π -system of the alkyne.

The selective oxidation and oxidative esterification of HMF were tuned by means of a fine control of the reaction parameters (crystalline phase of the support, temperature, solvent, oxygen pressure); the HMF conversion into the desired products, namely 2,5-diformylfuran (DFF), 5-formyl-2-furancarboxylic acid (FFCA), 5-hydroxymethyl methylfuroate (HMMF), furan-2,5-dimethylcarboxylate (FDMC) and 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) was obtained in good yields with high selectivity under moderate experimental conditions.

ABSTRACT

Le nanoparticelle d'oro (AuNPs) sono emerse come promettenti catalizzatori in molte reazioni organiche e in svariate applicazioni industriali. Questi catalizzatori sono infatti in grado di catalizzare processi chimici in condizioni blande e rispettando i principi della *Green Chemistry*. Considerate queste peculiarità, nel corso degli anni, la ricerca scientifica è stata indirizzata verso la progettazione di catalizzatori d'oro eterogenei sempre più performanti. A tal fine, molto rilevante è il ruolo del supporto; esso consente di impedire la sinterizzazione delle AuNPs ma può anche influenzare le prestazioni del catalizzatore, come ad esempio l'attività catalitica e la selettività della reazione.

Tra i catalizzatori d'oro eterogenei, le AuNPs incorporate in una matrice polimerica cristallina porosa costituita da polistirene-co-cis-1,4-polibutadiene (sPSB) sono apparse di rilevante interesse, a causa dei peculiari modelli di reattività osservati in una serie di reazioni organiche come ossidazione aerobica selettiva degli alcoli, riduzione dei nitroareni e esterificazione ossidativa aerobica dell'alcool cinnamico.

Questa tesi di dottorato è stata principalmente indirizzata verso lo studio delle applicazioni del catalizzatore AuNPs-sPSB in *Green Chemistry*, per valutarne il potenziale in reazioni organiche di interesse nella catalisi sostenibile, come l'idroaminazione intermolecolare e intramolecolare di arilacetileni con anilina, e la selettiva ossidazione ed esterificazione ossidativa dell' HMF.

L'idroaminazione intermolecolare delle aniline con fenilacetileni ha consentito la sintesi di chetimine aromatiche con rese elevate e con ottima regio- e stereo-selettività; il catalizzatore AuNPs-sPSB è apparso termicamente robusto e riciclabile. L'indagine cinetica della reazione di idroaminazione, supportata da calcoli DFT, ha evidenziato un nuovo meccanismo di reazione in cui l'attacco nucleofilo dell'anilina avviene al fenilacetilene coordinato/attivato sulla superficie dell'oro ed è assistito dalla formazione di aggregati di anilina stabilizzati tramite legami idrogeno.

Le reazioni a cascata sono un argomento interessante in *Green Chemistry*. L'idroaminazione intramolecolare in situ di 2-(2-propinil) anilina seguita da transfer di idrogeno asimmetrico per produrre tetraidrochinoline chirali, è stata studiata con successo utilizzando il catalizzatore AuNPs-TiO₂; eccellenti regio- ed enantioselettività verso le tetraidrochinoline chirali sono state ottenute in condizioni di reazione blande. L'introduzione di un gruppo elettron-donatore (EDG = OMe) sull'anello aromatico della frazione fenilacetilenica, ha consentito un ottimo controllo della regioselettività dell'attacco nucleofilo dell'atomo di azoto al triplo legame dell'alchino.

L'ossidazione selettiva e l'esterificazione ossidativa dell'HMF sono state messe a punto mediante un controllo fine dei parametri di reazione (fase cristallina del supporto, temperatura, solvente, pressione dell'ossigeno); la conversione dell'HMF nei prodotti desiderati, vale a dire 2,5-diformilfurano (DFF), acido 5-formil-2-furancarbossilico (FFCA), 5-idrossimetil metilfuroato (HMMF), furan-2,5-dimetilcarossilato (FDMC) e l'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) sono stati ottenuti in buone rese e con elevate selettività, in condizioni sperimentali blande.