

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

FACOLTÀ DI CHIMICA INDUSTRIALE

Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari"

Corso di Laurea Magistrale in Chimica Industriale

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

*Derivati naturali dell'acido difenolico per la
sostituzione del bisfenolo A*

TESI DI LAUREA SPERIMENTALE

Presentato da:

Elisa Cerri

Relatore:

Prof. **Daniele Caretti**

Co-relatore:

Dott.ssa **Johanna Ertl**

Terza Sessione

Anno Accademico 2011-2012

Sommario

Abstract.....	1
Parole chiave.....	3
Sigle adottate nell'elaborato.....	3

INTRODUZIONE

1. <i>GREEN CHEMISTRY</i>	7
1.1 Materie prime alternative: biomasse.....	9
1.1.1 <i>Molecole piattaforma</i>	10
1.1.2 <i>Biopolimeri</i>	12
2. <i>RESINE EPOSSIDICHE</i>	14
2.1 Resine epossidiche di utilizzo industriale.....	15
2.1.1 <i>Bisfenolo A</i>	16
2.1.2 <i>Epicloridrina</i>	18
2.1.3 <i>Sintesi di resine epossidiche da DGEBA</i>	20
2.1.4 <i>Agenti reticolanti</i>	22
2.1.5 <i>Applicazioni delle resine epossidiche</i>	25
2.2 Bio-resine epossidiche.....	26
3. <i>ACIDO DIFENOLICO</i>	27
3.1 Acido levulinico.....	28
3.2 Fenolo.....	30

SCOPO

4. <i>SCOPO DELL'ELABORATO</i>	35
--------------------------------------	----

RISULTATI e DISCUSSIONE

5. <i>SINTESI DI DERIVATI DELL'ACIDO DIFENOLICO A PARTIRE COMPOSTI FENOLICI NATURALI</i>	41
5.1 Sintesi dell'acido difenolico, reazione con fenolo.....	43
5.2 Sintesi di un derivato dell'acido difenolico, reazione con m-cresolo.....	45
5.3 Sintesi di un derivato dell'acido difenolico, reazione con guaiacolo.....	49
5.4 Sintesi di un derivato dell'acido difenolico, reazione con catecolo.....	54
5.5 Sintesi di un derivato dell'acido difenolico, reazione con resorcinolo.....	57
5.6 Semplificazione della fase di purificazione.....	59
6. <i>SINTESI DEI GLICIDIL ETERI DEI DERIVATI DELL'ACIDO DIFENOLICO</i>	62
6.1 Sintesi del glicidil etere del bisfenolo A.....	62
6.2 Sintesi del glicidil etere dell'acido difenolico (DPA).....	64
6.3 Sintesi del glicidil etere del derivato dell'acido difenolico del m-cresolo.....	65

6.4 Sintesi del glicidil etere del derivato dell'acido difenolico del guaiacolo.....	66
6.5 Sintesi del glicidil etere del derivato dell'acido difenolico del catecolo.....	67
6.6 Sintesi del diglicidil etere del derivato dell'acido difenolico del resorcinolo.....	68

CONCLUSIONI

7. <i>CONCLUSIONI</i>	71
-----------------------------	----

PARTE SPERIMENTALE

8. <i>SOLVENTI E REAGENTI</i>	77
-------------------------------------	----

9. <i>CARATTERIZZAZIONE DEI PRODOTTI</i>	77
--	----

10. <i>SINTESI DEI DERIVATI DELL'ACIDO DIFENOLICO</i>	77
---	----

11. <i>SINTESI DEI GLICIDIL ETERI DEI DERIVATI DELL'ACIDO DIFENOLICO</i>	79
--	----

Bibliografia.....	85
-------------------	----

ABSTRACT

La produzione di materie plastiche da fonti rinnovabili è oggi uno dei principali obiettivi della chimica dei polimeri. Anche se i materiali termoplastici da fonte “*bio*” sono stati già ampiamente studiati, non si può affermare lo stesso per i termoidurenti. Le resine epossidiche sono ampiamente usate come rivestimenti, adesivi e materiali strutturali grazie alle loro eccezionali proprietà meccaniche e alla buona resistenza al calore. Nonostante ciò, la ricerca svolta in questo campo su tali materiali è molto limitata e la loro produzione deriva ancora dalla reazione tra epiclorigidrina, cancerogena, e bisfenolo A, sospettato di avere effetti sul sistema ormonale. Per questo, la possibilità di trovare un sostituto per il bisfenolo A è un punto cruciale della chimica per dare una risposta eco-sostenibile alla domanda dei consumatori.

L'acido difenolo è stato identificato come un buon candidato per la sostituzione del bisfenolo A, grazie alla similarità delle loro strutture. Dal momento che esso deriva dalla reazione tra acido levulinico, derivante da biomassa e fenolo, è possibile considerarlo un reagente di origine *bio*. Lo scopo di questo lavoro è quello di sostituire il fenolo con composti fenolici di origine naturale come m-cresolo, guaiacolo, catecolo e resorcinolo. Le molecole risultanti saranno confrontate con il bisfenolo A per ciò che concerne la possibilità di formare i rispettivi glicidil eteri tramite reazione con epiclorigidrina. Questo permetterebbe la formazione di un pre-polimero epossidico proveniente da fonte rinnovabile in un prossimo futuro.

ABSTRACT

Producing polymers from renewable resources is one of today's major concerns of polymer chemistry. Although tremendous advances have been made on thermoplastic materials, thermosets remain widely unexplored. Epoxy resins are extensively used as coatings, adhesives and structural materials due to their outstanding mechanical properties and good heat resistance. However, research done in this field is very limited, which is surprising as epoxy resins are industrially produced by reacting carcinogenic epichlorohydrin with bisphenol-A, suspected of having pseudo-hormonal effects. Thus, finding substitutes for bisphenol-A is a crucial step towards a “*greener*” polymer chemistry responding to consumer demand.

Diphenolic acid has been identified as a good candidate because of its structural similarity to bisphenol A. As the result of a reaction between levulinic acid, deriving from biomass and phenol, it allows for the insertion of natural feedstock into the process. The aim of the present work is to study the possibility of replacing the phenol contained in diphenolic acid with various natural phenols, namely catechol, resorcinol, guaiacol and m-cresol. The resulting molecules will be compared with bisphenol-A with regard to the formation of the diglycidyl ethers with epichlorohydrin. The production of a fully natural epoxy-prepolymer is thus expectable in a close future.

PAROLE CHIAVE

Green Chemistry

Biomassa

Resine epossidiche

Bisfenolo A

Acido difenolico

Glicidil eteri

SIGLE ADOTTATE NELL'ELABORATO

BPA : Bisfenolo A

ECH: Epicloridrina

DPA: Acido Difenolico

DGEBA: Diglicidil Etere del bisfenolo A

NMR: Nuclear Magnetic Resonance

NOE: Nuclear Overhauser Effect

HMBC: Heteronuclear Multiple Bond Correlation

DEPT: Distorsionless Enhancement by Polarization Transfer

DMSO-d₆: Dimetil Solfossido deuterato

CDCl₃: Cloroformio deuterato

CD₃CN: Acetonitrile deuterato

TMS: Tetrametilsilano

DSS: Sale Sodico dell'acido 3-trimetilsilil 1-propansolfonico

ppm: Parti Per Milione

Hz: Hertz

INTRODUZIONE

1. GREEN CHEMISTRY

Gli ultimi decenni sono stati testimoni di una crescente sensibilità verso tematiche riguardanti la protezione dell'ambiente e della salute umana, a seguito dell'insorgere di questioni come l'emissione in atmosfera di enormi quantità di sostanze e materiali inquinanti, il cambiamento climatico, l'esauribilità delle risorse, che vengono consumate più velocemente di quanto non riescano a rigenerarsi, il tutto aggiunto ad una enorme crescita della popolazione mondiale. Tutti questi aspetti dimostrano come le abitudini della società di oggi non siano sostenibili^{[1][3]}. Queste problematiche hanno riguardato, e tutt'ora riguardano, anche la chimica, che ha visto mutare il suo ruolo da strumento per il rilevamento, il monitoraggio e la risoluzione dei problemi ambientali (chimica ambientale e analitica) o coinvolta nello sviluppo di modelli per lo studio degli effetti degli inquinanti sull'ambiente (chimica - fisica)^[1], fino a diventare, oggi, un mezzo centrale nella prevenzione e nella progettazione di uno sviluppo sostenibile^[3], ovvero, come definito dal rapporto Brundtland, rilasciato nel 1987 dalla Commissione mondiale sull'ambiente e lo sviluppo, "uno sviluppo che incontra le necessità del presente senza compromettere la possibilità delle generazioni future di soddisfare le loro"^[2]. È con l'affermarsi di questo nuovo punto di vista che nasce il concetto di "Green Chemistry", un approccio che fornisce una metodologia fondamentale per modificare la natura intima di un prodotto o processo chimico, così che diventi intrinsecamente meno rischioso per la salute umana e l'ambiente^[1].

I punti chiave che descrivono questa nuova concezione della chimica sono riassunti in un elenco di dodici principi fondamentali, che devono essere la base di partenza per le considerazioni svolte ogni qualvolta si vada a progettare un prodotto o un processo chimico che debba essere sostenibile:

1. *Prevenzione*, poiché è meglio prevenire l'inquinamento piuttosto che intervenire per ridurlo dopo che lo si è prodotto.
2. *Economia atomica*, che consiste nel progettare metodi di sintesi che massimizzino l'incorporazione di tutti gli atomi usati nel processo all'interno del prodotto finale.
3. *Reazioni chimiche meno pericolose* ogni volta che sia possibile, cioè progettare la sintesi dei prodotti in modo da utilizzare e generare sostanze che abbiano una tossicità nulla o bassa per la salute umana o per l'ambiente.

4. *Prodotti chimici più sicuri*, sviluppati in maniera tale che mantengano la propria funzione desiderata e l'efficacia, minimizzandone la tossicità.
5. *Solventi e prodotti ausiliari più sicuri*, riducendo al minimo il loro utilizzo o, se ciò è impossibile, rendendoli innocui.
6. *Efficienza energetica*, riducendo il più possibile il consumo energetico dei processi chimici per ragioni economiche ed ambientali. Se possibile le sintesi devono essere realizzate a temperatura e pressione ambiente.
7. *Materie prime rinnovabili*: ogni volta che sia tecnicamente ed economicamente possibile, le materie prime e le risorse naturali devono provenire da fonti rinnovabili.
8. *Riduzione di derivati*, eliminando, dove possibile, l'utilizzo di reagenti derivatizzanti (molto utilizzati nella sintesi organica, come, ad esempio, gruppi bloccanti, di protezione/deprotezione, modificatori temporanei) poiché aumentano i passaggi di sintesi e generano residui.
9. *Catalisi*: è preferibile l'uso di catalizzatori che siano il più selettivo possibile, recuperabili e riciclabili.
10. *Sostanze non persistenti nell'ambiente*, progettando i prodotti chimici in modo che al termine della loro vita utile non siano persistenti e che i loro prodotti di degradazione siano innocui.
11. *Analisi in tempo reale dei processi chimici*, sviluppando metodologie analitiche che consentano il controllo e il monitoraggio dei processi in tempo reale, prima della formazione di sostanze indesiderate.
12. *Chimica più sicura per la prevenzione degli incidenti*, scegliendo le sostanze e la forma in cui vengono utilizzate nei processi chimici in modo da ridurre al minimo il rischio di incidenti chimici^[1].

Quindi, nel progettare una nuova sintesi, non bisogna pensare solo alla molecola finale, ma al metodo seguito per ottenerla: modificandolo, possiamo arrivare allo stesso prodotto desiderato, riducendo già, o in alcuni casi eliminando, materiali di partenza tossici, sottoprodotti e rifiuti. I due elementi principali che vanno presi in considerazione nella sintesi chimica sono i prodotti di partenza e le condizioni di reazione: è possibile cambiare uno o entrambi per ottenere un'alternativa e migliorare il processo^[1].

Molte delle caratteristiche di un tipo di reazione o di una via di sintesi sono determinate dal materiale di partenza inizialmente scelto, che influisce, però, anche sugli effetti che il processo avrà sull'ambiente e sulla salute. Fra le alternative da vagliare che si presentano, si pone la possibilità di ottenere un prodotto che abbia come origine un materiale vergine o di riciclo, piuttosto che materiali derivati da petrolio o di origine biologica^[1].

In generale, prodotti di partenza biologici e agricoli possono essere un'eccellente alternativa ai petrolchimici: molti sono già altamente ossigenati, quindi sostituire le materie prime fossili con essi, significa eliminare la necessità dei passaggi di ossidazione che sono in genere piuttosto inquinanti. Inoltre, le sintesi effettuate sono significativamente meno rischiose di quelle condotte con prodotti ricavati dal petrolio. L'esplorazione delle fonti biologiche non è limitata ai prodotti agricoli e ai loro scarti di lavorazione: anche scarti da biomassa e bioprodotto non legati all'alimentazione, spesso costituiti da una varietà di composti lignocellulosici, possono fornire un'importante alternativa^[1].

1.1 Materie prime alternative: biomasse

Quando si parla di chimica da biomassa, si intende una chimica che utilizza materie prime organiche rinnovabili: il punto di partenza sono carboidrati (zuccheri, amidi, cellulosa ed emicellulosa), lignina, oli e grassi animali, proteine ed estratti da piante, come i terpeni^[4]. È necessario sottolineare che le biomasse non sono tutte uguali, ma vengono classificate in base alla loro origine. Esistono, dunque, biomasse di prima generazione, cioè che provengono dalle stesse colture dedicate all'alimentazione umana ed animale, di seconda generazione, che sono quelle derivate da scarti di varie attività, e, infine, quelle di terza generazione, ricavate da coltivazioni energetiche o alimentari, modificate geneticamente al fine di facilitarne l'utilizzo: ad esempio, in alcune piante, può essere variato il rapporto tra cellulosa, emicellulosa e lignina oppure può essere modificata la resistenza delle pareti cellulari contenenti zucchero, in modo tale da renderne più semplice l'estrazione^[4].

I vantaggi derivanti dall'utilizzo di questo tipo di materie prime, rispetto a quelle da petrolchimica, consistono nella diminuzione delle emissioni di CO₂, in un valore

aggiunto per l'agricoltura, nella riduzione della dipendenza economica di alcuni Paesi dall'importazione di materie prime straniere, poiché la produzione di fonti rinnovabili è possibile in quasi tutti i territori, la capacità, in alcuni casi, di permettere lo sviluppo di processi più semplici con l'auspicabile ottenimento di prodotti biodegradabili e il poter inserire il prefisso “*bio*”, che costituisce, oggi, un grande valore aggiunto per molti prodotti commerciali^[4].

Sembra, dunque, che l'unico punto negativo nello sfruttamento delle risorse da biomassa, sia la competizione delle colture dedicate con quelle destinate all'alimentazione umana e animale, soprattutto pensando al continuo aumento della popolazione mondiale che comporta crescenti domanda e consumo di alimenti^[2]. Tuttavia, questo può considerarsi un problema reale per quanto riguarda la produzione di biocarburanti, ma non per i prodotti chimici che hanno un livello di produzione inferiore di almeno un ordine di grandezza^[4].

Dalle biomasse alla chimica si può arrivare in diversi stadi di cui il primo è sempre l'estrazione fisica dei principi attivi, isolando i singoli componenti e lasciando intatta la struttura originaria. In seguito, attraverso processi chimici e/o biochimici o termici, si possono produrre le cosiddette molecole piattaforma, equivalenti ai “mattoni” della petrolchimica, oppure si può arrivare direttamente ai prodotti finiti senza isolare gli intermedi^[4]. È possibile definire quattro strategie per sviluppare questa “nuova” chimica:

1. Produrre gli stessi mattoni della petrolchimica a partire dalle molecole piattaforma;
2. Utilizzare le molecole piattaforma per produrre i primi intermedi della petrolchimica;
3. Produrre i prodotti petrolchimici da nuovi secondi o successivi intermedi derivati dalle molecole piattaforma;
4. Sintetizzare nuovi prodotti alternativi a quelli ricavati da petrolio, partendo dalle molecole piattaforma e dai loro nuovi intermedi o dalle diverse biomasse.^[4]

1.1.1 Molecole piattaforma

Con il crescente affermarsi della possibilità di sviluppare una chimica basata sullo sfruttamento delle biomasse, è sorta la necessità di esaminare il valore aggiunto dei

prodotti ottenuti da tutti i componenti che da esse derivano, identificando un gruppo promettente di materiali e prodotti chimici derivati da zuccheri, che possano fungere da guida economica per le bio-raffinerie, integrando in queste la produzione di prodotti di alto valore^[5]. Per effettuare questa selezione è stato preso, come punto di partenza, un gruppo di trecento possibili molecole piattaforma, elencandole sulla base di nome chimico, struttura, possibili fonti da biomassa, processi di produzione attuali e potenziali, designazione come merci di largo consumo, specialità, polimeri o prodotto chimico alimentare. Il criterio di selezione iniziale si è basato su parametri quali il costo delle materie prime, la stima dell'eventuale costo di processo, volumi e prezzi del mercato attuale, rilevanza per il funzionamento attuale o futuro delle bio-raffinerie. Questi criteri non hanno, però, fornito sufficienti differenziazioni per ridurre il numero di candidati ed è stato per questo cercato un nuovo approccio, che ha trovato come strumento più efficace l'utilizzo del diagramma di flusso dell'industria petrolchimica tradizionale, in cui tutti i prodotti sono derivati da un numero limitato di composti chimici fondamentali. Si è così giunti, in diversi passaggi, attraverso dati di mercato e studio della potenzialità chimica delle molecole, cioè dei gruppi funzionali presenti in ognuna e, quindi, dei possibili derivati ottenibili attraverso trasformazioni chimiche e biologiche, ad un gruppo più ristretto di trenta composti e successivamente ai primi dodici, elencati in tabella 1.1^[5].

Molecole piattaforma
1,4 diacidi (succinico, fumarico e malico)
acido 2,5-furandicarbossilico
acido 3-idrossipropionico
acido aspartico
acido glucarico
acido glutammico
acido itaconico
3-idrossibutirrolattone
Glicerolo
Sorbitolo
xilitolo/arabinitolo
acido levulinico

Tabella 1.1. Principali "mattoni" chimici derivati da zuccheri^[5].

In alcuni casi, le molecole sono state raggruppate insieme per il potenziale sinergico delle loro strutture. Queste molecole possono infatti essere isomeri, strutture inter-convertibili o derivati da una via che porta alla stessa famiglia di prodotti^[5].

In realtà questa scelta non deve essere vista come un'eliminazione di altri composti, ma come una guida generica. Chiaramente, concentrare l'attenzione sui composti derivati da zuccheri limita il numero di molecole inseribili nella lista. È necessario, quindi, considerare che esistono altre fonti naturali di prodotti per l'industria chimica come, ad esempio, i polisaccaridi, che coprono un segmento crescente nel mercato grazie alle loro proprietà potenzialmente importanti in varie applicazioni, come il recupero degli idrocarburi o la rifinitura di carta e metalli, o la lignina, dalla quale si può ricavare l'intera famiglia dei composti aromatici, difficilmente producibili tramite zuccheri e olii, e che coprono un ampio mercato di materie prime per tensioattivi e polimeri^[5].

1.1.2 *Biopolimeri*

I principi della “chimica verde” coinvolgono, oltre ai processi di chimica fine per la produzione di farmaci o di piccole molecole, anche processi per la produzione di materiali di più largo consumo. Una delle sfide attuali sfocia nella necessità di progettare e realizzare materiali e imballaggi impiegando biopolimeri, in modo da fornire un contributo alla sostenibilità ambientale. Non risulta però così semplice definire che cosa sia un biopolimero: il termine bio-plastiche comprende un'intera famiglia di materiali che possono derivare da biomassa, essere biodegradabili o entrambi. I materiali derivati da biomassa sono quelli contenenti una rilevante frazione di carbonio proveniente da risorse rinnovabili e quindi direttamente estratti o indirettamente prodotti da esse. Tale quantità è valutabile stimando la percentuale di carbonio-14 presente nel materiale riferita alla quantità di carbonio totale, poiché essa è correlabile all'età della fonte. Il carbonio fossile, ad esempio, è presumibilmente privo dell'isotopo ^{14}C , in quanto la sua età è molto maggiore del tempo di semi-vita dell'isotopo considerato (5370 anni).

I composti biodegradabili sono quelli la cui degradazione risulta dall'azione di microrganismi ritrovabili in natura come batteri, alghe e funghi.

Secondo le definizioni ufficiali possono esistere polimeri sintetici biodegradabili, biopolimeri non biodegradabili o biopolimeri biodegradabili. Il principale vantaggio

nello sviluppo di materiali “*bio*” consiste nella facilità con cui possono generalmente essere eliminati, ma soprattutto nel basso impatto ambientale legato al non depauperamento di risorse energetiche non rinnovabili^[6], anche se riguardo a quest’ultimo punto va sottolineato che attualmente solo il 10% del petrolio va in industria chimica, mentre il restante è adibito all’uso energetico^[7], per questo lo sviluppo di processi di produzione di biopolimeri non può essere l’unica soluzione all’esaurimento delle risorse non rinnovabili.

Già da diversi anni, le industrie si sono lanciate nella ricerca e nello sviluppo di linee di produzione di biopolimeri di cui è un esempio una serie di materiali polimerici di origine naturale e biodegradabili, prodotta dalla Novamont con il nome commerciale di Mater Bi[®], tutti composti da amido combinato con diverse classi di materiali sintetici, come il policaprolattone, dai quali si ottengono prodotti duttili, schiume o manufatti realizzati tramite stampaggio a iniezione^[8]. Questi materiali sono caratterizzati da un rendimento nell’uso simile a quello delle plastiche tradizionali, prestazioni di processo simili o migliori, un’ampia gamma di proprietà meccaniche da flessibile, a duro, a rigido, comportamento antistatico e compostabilità in diverse condizioni^[8].

Un altro esempio di polimeri biodegradabili già in commercio sono i materiali derivati dall’acido lattico proveniente completamente da fonti rinnovabili come mais, barbabietola, grano e altri prodotti ricchi di amido. Anche questi biopolimeri hanno proprietà paragonabili ai tradizionali polimeri derivati da petrolio, soprattutto per le applicazioni che riguardano l’imballaggio. L’acido polilattico è chiaro e naturalmente lucido come il polistirene, è resistente a umidità e grassi, ha caratteristiche come barriera agli odori simili al polietilentereftalato e, simile a quest’ultimo, ha anche resistenza alla trazione e modulo elastico.

2. RESINE EPOSSIDICHE

Le resine epossidiche sono materiali termoindurenti, cioè polimeri altamente reticolati attraverso reazioni promosse da calore, o calore e pressione e/o radiazione luminosa, che portano a prodotti per l'industria con alte prestazioni grazie all'alto modulo elastico, alla durabilità e alla resistenza a sollecitazioni termiche e ad attacchi chimici, proprietà fornite, appunto, dall'alta densità di reticolazione^[9]. In particolare, le resine epossidiche vengono così chiamate poiché il precursore contiene una funzionalità epossidica, cioè una struttura ciclica formata da due atomi di carbonio e uno di ossigeno, altamente reattiva verso diversi altri gruppi funzionali, come il gruppo idrossilico, dando, come risultato, materiali estremamente versatili^[9].

Gli epossidi vengono classificati come eteri, ma, a differenza di essi, mostrano un'elevata reattività dovuta alla geometria dell'anello, che lo porta ad avere una grande tendenza ad aprirsi. Gli angoli di legame (60°) sono, infatti, di ampiezza notevolmente inferiore rispetto al normale angolo del carbonio tetraedrico (109° , con ibridizzazione sp^3) o dell'ossigeno bivalente (112°) che si trova, ad esempio, negli eteri a catena aperta^[10]. Tale tensione angolare, originata, in questo caso, dalla compressione degli angoli di legame, è la causa dell'elevata reattività degli epossidi che possono subire la reazione di apertura dell'anello sia per attacco acido che basico^[11].

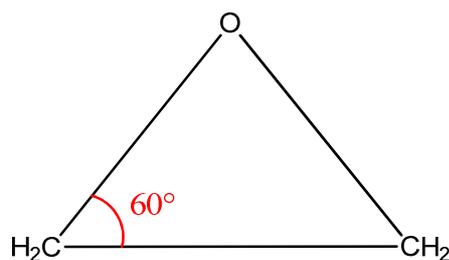


Figura 2.1. Epossido dell'etilene (ossirano).

2.1 Resine epossidiche di utilizzo industriale

Oggi, il 90% della produzione mondiale di resine epossidiche si basa sulla reazione tra bisfenolo A [2,2-bis-(4'-idrossifenil) propano] ed epicheloridrina, dalla quale si ottiene come prodotto il diglicidil etere del bisfenolo A (DGEBA)^[9].

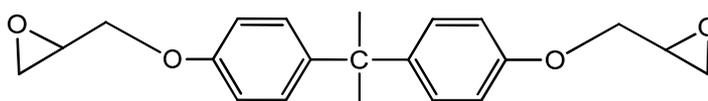


Figura 2.2. Diglicidil etere del bisfenolo A (DGEBA).

Questo composto è in grado di dare reazione di auto-condensazione e il numero di unità dei due reagenti nella sua forma condensata, dipende dalla stechiometria della reazione^[12].

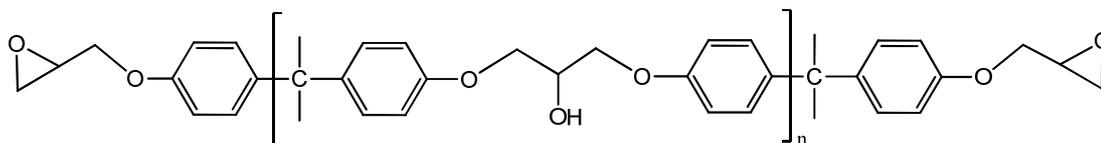


Figura 2.3. DGEBA nella sua forma condensata.

Tipicamente, i prodotti commercializzati hanno valori di n medi (figura 2.3) che variano da 0 a 12^[12], determinati dal rapporto molare tra i due reagenti e modulati in maniera tale da ottenere prodotti con proprietà diverse in base alle applicazioni a cui saranno destinati. Altri gruppi di resine epossidiche derivate da fenolo possono essere prodotte dal diglicidil etere del bisfenolo F, da novolacche epossidiche e dal glicidil etere del tris(idrossifenil)metano.

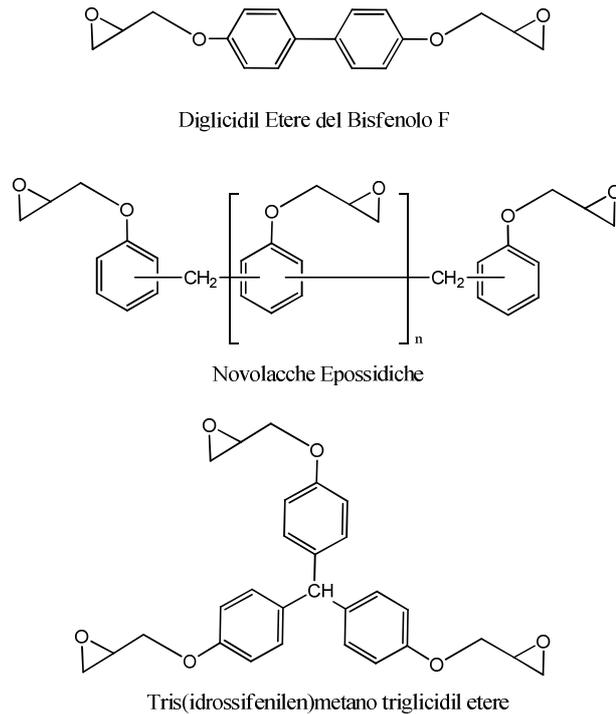


Figura 2.4. Esempi di prepolimeri per resine epossidiche fenolo-derivate.

Gli ultimi due derivati, poiché possiedono un maggior numero di gruppi epossidici per molecola di prepolimero rispetto a quelle derivate da bisfenolo A ed epichloridrina, danno origine a materiali più densamente reticolati e con una più alta temperatura di transizione vetrosa^[12]. Un altro grande gruppo di resine epossidiche derivate da epichloridrina, sono quelle i cui prepolimeri sono sintetizzati con composti aromatici che presentano un gruppo amminico al posto del gruppo fenolico^[12].

2.1.1 Bisfenolo A

Il bisfenolo A (BPA), usato come monomero o come plasticizzante, è uno dei prodotti chimici con volume di produzione maggiore nel mondo^[13] ed è così chiamato perché si ottiene dalla reazione di due moli di fenolo con una mole di acetone.

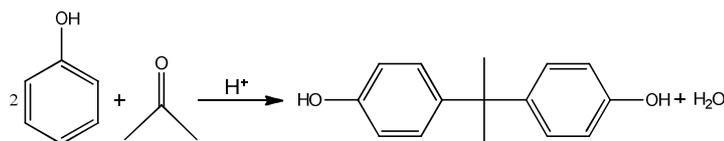


Figura 2.5. Sintesi del Bisfenolo A da fenolo e acetone.

Anche se la reazione richiede, teoricamente, che il rapporto molare tra i due reagenti sia 2:1, un miglioramento della resa di bisfenolo A si ottiene se è presente una quantità aggiuntiva di fenolo portando al rapporto molare 4:1^[14]. In un processo tipico, fenolo e acetone sono mescolati e scaldati a 50°C. La reazione è catalizzata da un ambiente acido, ottenuto facendo passare acido cloridrico nella miscela per circa 8 ore, durante le quali la temperatura viene tenuta sotto i 70°C per evitare la formazione di isomeri^[14], essendo infatti l'ossidrile un sostituito orto/para orientante^[11], entrambe le posizioni possono essere soggette all'attacco dell'acetone. Il bisfenolo A precipita e può essere così filtrato e lavato con toluene per rimuovere il fenolo non reagito, che in questo modo può essere recuperato. Il prodotto è poi ricristallizzato in etanolo acquoso^[14].

Poiché le resine epossidiche derivano da prepolimeri a basso peso molecolare e grazie al fatto che il colore non è particolarmente importante, la purezza di bisfenolo A richiesta per la loro produzione non è critica: è solitamente soddisfacente un materiale con contenuto di isomero p-p' del 95 – 98 %; le principali impurità sono gli isomeri o-p' e o-o'^[14]. Ciò che rende così ampio il volume di produzione del bisfenolo A è la molteplicità di applicazioni per le quali viene utilizzato: è, infatti, impiegato come additivo in alcune materie plastiche o come monomero nella preparazione di resine epossidiche e policarbonati, entrambi usati in molti prodotti di consumo come giocattoli per bambini, tubi per l'acqua, contenitori per bevande, lenti per gli occhiali, monomeri per uso dentale^[13].

È stato, però, dimostrato che il BPA utilizzato come plastificante o non polimerizzato liscivia dai contenitori per cibi e bevande e da alcuni compositi e sigillanti dentali nelle normali condizioni d'uso^[13] accumulandosi in vari tessuti e fluidi corporei come nel sangue (sia nel siero che nel plasma), nelle urine, nel liquido amniotico, nel fluido follicolare, nei tessuti placentali e nel sangue del cordone ombelicale^[13]. Questo, assieme al sospetto che sia una sostanza pericolosa per la salute umana, in quanto non sono ancora disponibili i risultati di studi a lungo termine, desta dubbi riguardo al suo

utilizzo in prodotti di consumo, soprattutto dopo la messa in discussione della sua sicurezza da parte di scienziati e governi attraverso i mezzi di comunicazione^[15].

2.1.2 Epicloridrina

L'epicloridrina (ECH) è uno degli epossidi alifatici più importante dal punto di vista commerciale, poiché ampiamente usato come intermedio industriale e come reagente in laboratorio. Si presenta come liquido volatile e incolore, dall'odore etereo^[16] con punto di ebollizione a 115 °C^[12], solubile in alcol, etere e leggermente solubile in acqua^[16]. Il composto è molto reattivo con metalli come zinco e alluminio, con alogenuri inorganici anidri, con acidi e basi forti e con prodotti contenenti gruppi alcolici^[16].

Essa può essere sintetizzata dall'allil cloruro, dall'alcol allilico, dal dicloruro della glicerina o del propilene^[16], ma la strada dominante a livello industriale prevede un processo comprendente più passaggi che partono dalla clorurazione allilica del propilene con cloro molecolare, seguita da una reazione con ipoclorito di sodio per dare una miscela 3:1 di 1,3-dicloro glicerina e 2,3-dicloro glicerina, che viene infine trasformata in epicloridrina per trattamento con una base^[17]. Anche se praticato su larga scala, questo processo presenta alcune caratteristiche non desiderate, in particolare la bassa efficienza atomica sul cloro: infatti, solo uno di quattro atomi usati nella sequenza di reazioni, viene incorporato nel prodotto finale, mentre il restante viene convertito in acido cloridrico o in ioni cloruro. Inoltre, la selettività non totale nel passaggio di clorurazione e nella reazione con ipoclorito, porta alla formazione indesiderata di composti clorurati, il cui smaltimento è particolarmente oneroso^[17].

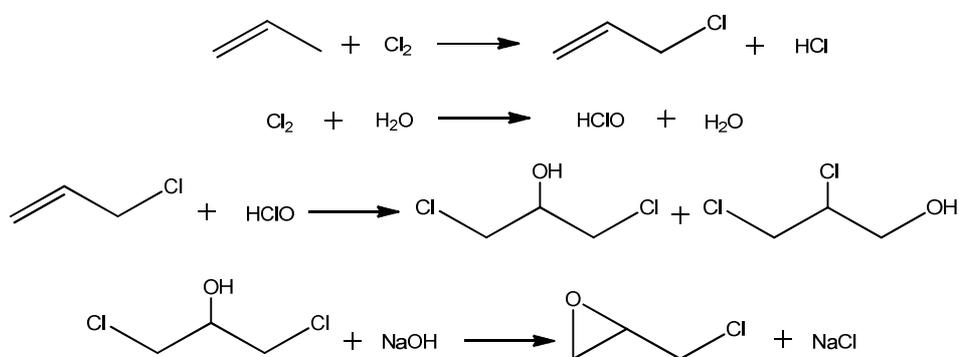


Figura 2.6. Processo industriale dominante per la produzione di epicloridrina.

Per questo motivo sono stati recentemente sviluppati nuovi processi che hanno l'obiettivo fornire un'alternativa che porti ad una maggiore efficienza atomica e ad una strada più rispettosa dell'ambiente^[17]. Una delle vie proposte si basa sulla conversione della glicerina, attraverso la cloridrina, ad epicloridrina. Ciò che ha dato impulso allo sviluppo di questa alternativa è stato l'aumento di disponibilità di glicerina sul mercato, poiché ricavata come sottoprodotto dalla produzione di biodiesel, che ne ha abbassato in maniera rilevante il prezzo^[17].

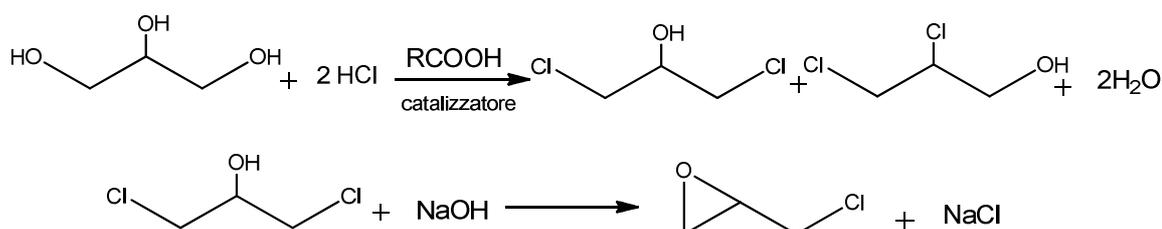


Figura 2.7. Processo sviluppato da glicerina proveniente da materie prime rinnovabili.

Diversi sono gli utilizzi dell'epicloridrina: la si trova coinvolta nella sintesi industriale di resine epossidiche attraverso la produzione di diglicidil eteri, ma anche come insetticida, topicida e nella produzione di carta, tessuti e prodotti farmaceutici^[17].

Una problematica che non può non essere considerata quando si parla dell'epicloridrina è legata ai suoi effetti sulla salute umana, sui quali sono stati condotti diversi studi negli ultimi decenni. Essa viene rapidamente assorbita dalla pelle, dal tratto gastrointestinale e, in fase vapore, dai polmoni. La relazione dose-risposta alla sostanza è stata trovata soprattutto in situazioni di esposizione duratura e cumulativa. Alcune valutazioni hanno riscontrato una correlazione tra il cambio nella conta totale dei leucociti e dei livelli di emoglobina nei lavoratori ad essa esposti, mentre altri hanno associato casi di tumore ai polmoni o neoplasie del sistema nervoso centrale correlate ad una esposizione frequente^[16]. Studi diversi hanno dimostrato anche un effetto mutageno sui cromosomi nei linfociti di lavoratori esposti a dosi elevate di ECH, comprese tra i 0,5 e i 5,0 mg/m³, quantità che sono però superiori ai livelli massimi consentiti. È stato inoltre dimostrato che l'epicloridrina può indurre danni al DNA senza legarsi covalentemente con esso,

anche se la comprensione dell'esatto meccanismo di azione richiede un numero maggiore di informazioni^[16]. I dati raccolti, in accordo con la classificazione IARC (International Agency for Research on Cancer), hanno permesso di valutare l'epicloridrina come un "probabile cancerogeno per l'uomo" (classe 2A)^[18]. Come detto, l'esposizione avviene principalmente nei luoghi di lavoro in cui viene effettuata la produzione dell'eossido stesso, ma anche di prodotti chimici basati su esso. Ad oggi, grazie allo sviluppo tecnico e alla modernizzazione dei processi industriali, la maggior parte delle operazioni negli impianti chimici vengono eseguite in sistemi chiusi, ma l'esposizione rimane ancora inevitabile durante alcune procedure^[18].

2.1.3 Sintesi di resine epossidiche da DGEBA

Le reazioni che avvengono quando l'epicloridrina reagisce con un fenolo (ROH) in presenza di idrossido di sodio sono rappresentate in figura 2.8 e coinvolgono la formazione dell'anione fenossido (1), la reazione di quest'ultimo con l'eossido (2), l'eliminazione dello ione cloruro per formare il glicidil etere (3), la reazione del gruppo eossidico nel glicidil etere con un altro anione fenossido (4) e, infine, la formazione del gruppo idrossilico tramite protonazione (5). È per favorire questa protonazione che l'idrossido di sodio viene aggiunto lentamente durante tutta la reazione, poiché se questa non avviene, l'anione potrebbe reagire con un eossido dando un prodotto reticolato^[14]. Quando l'epicloridrina reagisce con un fenolo sul quale sono presenti due gruppi funzionali come il bisfenolo A, le reazioni sopra descritte portano ad un oligomero lineare. Affinché tale prepolimero possa essere usato a livello commerciale come precursore di resina epossidica, è necessario che il gruppo terminale sia un eossido, attraverso il quale la resina potrà successivamente essere reticolata, fenomeno che si ottiene conducendo la reazione in eccesso di epicloridrina.

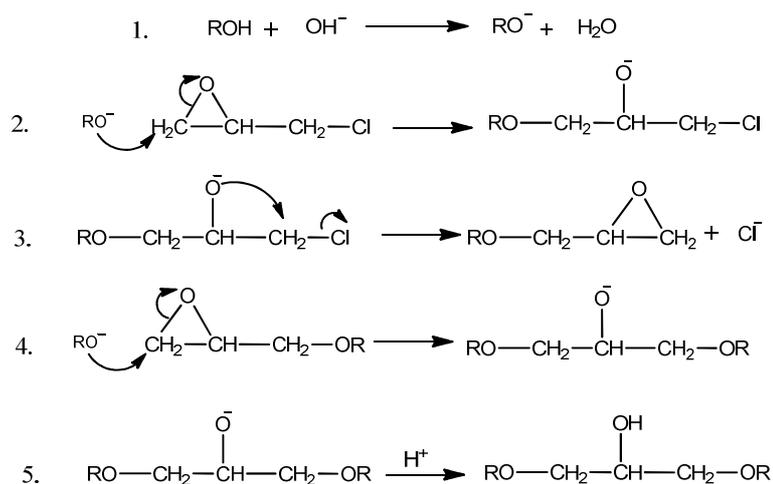


Figura 2.8. Reazioni coinvolte nella sintesi di resine epossidiche da DGEBA.

La viscosità dei precursori delle resine epossidiche può variare molto, in dipendenza dal peso molecolare del prodotto ottenuto, ed è per questo possibile riscontrare l'esistenza di due processi: uno per la preparazione di prepolimeri liquidi, con peso molecolare medio di circa 400 g/mol, e l'altro per ottenere prepolimeri solidi, con un peso molecolare che supera i 4000 g/mol.

Nella produzione dei prepolimeri epossidici liquidi, si prepara una miscela di bisfenolo A ed epicheloridrina in rapporto molare 1:4 scaldandola, sotto agitazione, fino a circa 60°C. A tale miscela viene poi aggiunto idrossido di sodio, due moli per mole di bisfenolo A, abbastanza lentamente, in modo tale da mantenere la neutralità della soluzione. Poiché la reazione è esotermica, viene applicato un sistema di raffreddamento per mantenere costante la temperatura. L'eccesso di epicheloridrina viene rimosso per distillazione a pressione ridotta, il cui residuo consiste in una miscela di DGEBA, nella sua forma condensata, e il cloruro di sodio che viene filtrato dopo aggiunta di toluene. Quest'ultimo viene poi rimosso tramite distillazione a pressione ridotta e il prepolimero scaldato a 150°C alla pressione di 0,6 kPa per rimuovere eventuali tracce di sostanze volatili che, altrimenti, potrebbero provocare la formazione di bolle durante il successivo utilizzo^[14].

La produzione dei prepolimeri solidi, invece, vede leggermente modificato il processo appena descritto. Il rapporto molare tra i reagenti varia in dipendenza dal peso molecolare desiderato per il prodotto finale, inoltre la temperatura non è mantenuta a 60°C ma a 100°C. Al termine della reazione ciò che si ottiene è un fluido molto viscoso, contenente un'emulsione con circa il 30% di acqua, dal quale viene rimosso uno strato

inferiore di cloruro di sodio, mentre il prodotto viene addensato e lavato con acqua calda. Il prepolimero viene riscaldato a 150°C a pressione ridotta per rimuovere l'acqua, purificato tramite passaggio attraverso un filtro e solidificato. Per facilitare l'operazione di filtraggio può essere aggiunto del solvente, tuttavia questo crea l'inconveniente di dover rimuoverne le tracce^[14].

In alternativa è possibile produrre precursori solidi da quelli liquidi, aggiungendo a questi ultimi del bisfenolo A in presenza di un catalizzatore basico, con l'effetto di estenderne la catena. Questo metodo presenta la difficoltà di rimuovere il cloruro di sodio dal materiale che si presenta altamente viscoso^[14].

2.1.4 Agenti reticolanti

Il processo di reticolazione di una resina termoindurente trasforma un materiale a medio-basso peso molecolare in un solido dal peso molecolare idealmente infinito. Nei primi stadi, la cinetica di reazione viene controllata dalla reattività dei gruppi reagenti che, con il procedere della reazione, tendono ad aggregarsi in catene più lunghe dando luogo a polimeri. Trascorso un tempo sufficientemente lungo, le catene si legano completamente tra loro generando così una rete di peso molecolare infinito^[10].

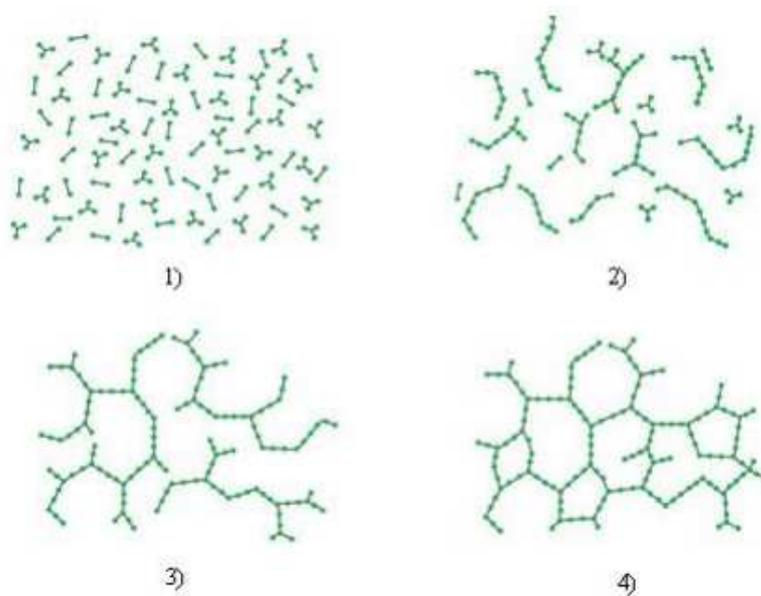


Figura 2.9. Processo di reticolazione di una resina termoindurente.

Le resine bisfenolo A – epicloridrina, prodotte con il metodo precedentemente descritto, non sono in grado di raggiungere un buon livello di reticolazione per il solo effetto del calore: anche scaldando a 200°C sono riscontrabili solo piccoli cambiamenti. Per conferire una struttura reticolata alla resina, è quindi necessario aggiungere degli agenti di reticolazione, tra i quali i più comunemente usati sono ammine terziarie, ammine polifunzionali e anidridi acide^[14].

Esempi di ammine terziarie tipicamente usate sono la benzildimetilammina (BDMA), il 2-(dimetilamminometil)-fenolo (DMAMP), il 2,4,6-tris(dimetilamminometil)-fenolo, la trietanolammina (TEA) e l'*N*-*n*-butilimidazolo (rappresentate in figura 2.10, da sinistra a destra).

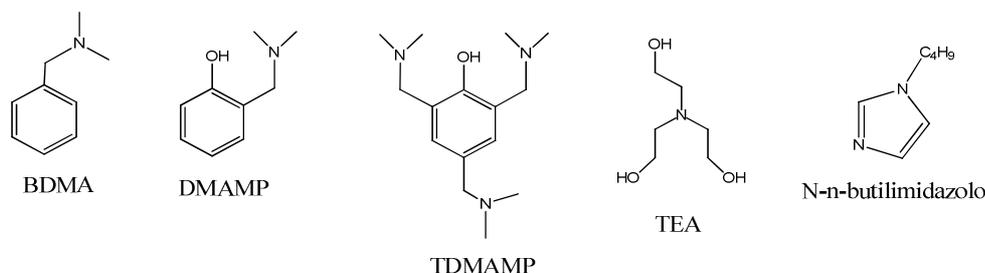


Figura 2.10. Ammine terziarie usate nella reazione di reticolazione di resine epossidiche.

Le ammine terziarie si differenziano dagli altri agenti indurenti poiché hanno un'azione catalitica, inducendo il legame diretto tra due gruppi epossidici. Nonostante ciò, le quantità necessarie sono maggiori di quelle normalmente assunte come catalitiche, probabilmente perché intervengono nella terminazione della crescita della catena polimerica^[14].

Considerando le ammine polifunzionali, esse devono essere composti alifatici o aromatici con almeno tre atomi di idrogeno attivi presenti in gruppi amminici primari o secondari. Fra le più comunemente usate troviamo dietilentriammina (DTA), trietilentetrammina (TET), *m*-fenilendiammina (MPD), 4,4'-diamminodifenilmetano (DDM) e 4,4'-diamminodifenilsolfonato (DDS) (rappresentate in figura 2.11, da sinistra a destra).

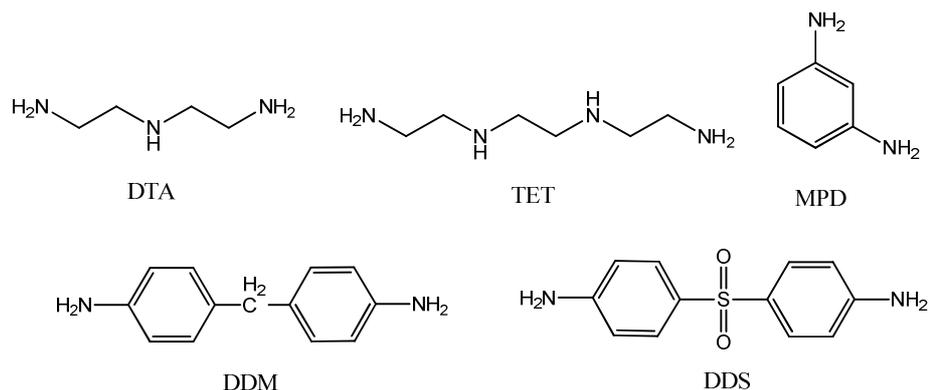


Figura 2.11. Ammine polifunzionali utilizzate nella reazione di reticolazione di resine epossidiche.

Generalmente, le ammine alifatiche portano a reazioni di reticolazione più veloci e a temperatura ambiente, mentre quelle aromatiche sono meno reattive e necessitano di maggiori temperature^[14]. Poiché questa classe di composti risente dello svantaggio di essere solitamente tossica, spesso le ammine polifunzionali vengono utilizzate sotto forma di addotti. Il vantaggio di ciò non deriva solo da una diminuzione della tossicità dei prodotti usati, ma risiede anche nel fatto che le ammine non modificate sono solitamente utilizzate in quantità stechiometrica (solitamente 12 parti o meno per 100 di prepolimero) e ciò richiede una particolare attenzione che non è sempre possibile prestare^[14].

Altri agenti di reticolazione ampiamente usati per le resine epossidiche sono le anidridi, tra le quali vengono sfruttate sia le mono che le dianidridi. Esempi di tali composti che vengono solitamente usati sono anidride maleica (MA), dodecenilsuccinimidide (DDSA), anidride esaidroftalica (HPA), anidride ftalica (PA) e dianidride piromellitica (PMDA) (mostrate figura 2.12, da sinistra a destra)^[14].

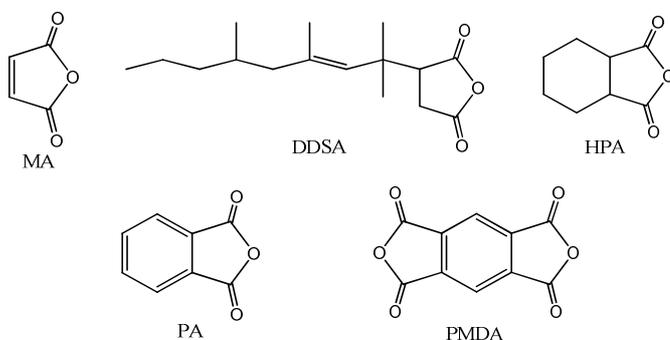


Figura 2.12. Anidridi cicliche usate comunemente come agenti reticolanti per resine epossidiche.

Le interazioni tra le anidridi e le resine epossidiche sono complesse e coinvolgono diverse reazioni, così che il risultato finale è spesso influenzato soprattutto dalle condizioni. In generale, si possono distinguere due reazioni principali: l'apertura dell'anidride ciclica, con formazione del gruppo carbossilico o l'apertura dell'anello epossidico^[14].

Se paragonate alle ammine polifunzionali, le anidridi provocano minor sensibilizzazione cutanea e le loro reazioni mostrano una minor esotermicità, quando usate nelle reazioni di reticolazione. Le resine reticolate con questi composti hanno solitamente una miglior stabilità termica, maggiori proprietà di isolamento elettrico e buona resistenza chimica, eccetto verso gli alcali, che idrolizzano il gruppo estereo^[14].

2.1.5 Applicazioni delle resine epossidiche

Le resine epossidiche vengono utilizzate per un vasto numero di applicazioni quali il rivestimento di oggetti, come adesivi, per la produzione di plastiche rinforzate, quali matrici per materiali compositi, come incapsulanti per dispositivi elettronici o in applicazioni strutturali^{[15][19]}. Sono anche state studiate come matrici polimeriche per biocompositi con fibre naturali da utilizzare in campo automobilistico e nelle costruzioni industriali. Le potenzialità di questi materiali dipendono dall'alta resistenza termica e chimica, dall'alta resistenza alla trazione e dall'alto modulo, avendo la possibilità di modulare le proprietà meccaniche in modo da ottenere, a seconda delle necessità, materiali flessibili, resistenti o duri, e dall'alta resistenza elettrica^{[15][19]}. Un altro fattore che interviene ad ampliare la gamma di applicazioni di queste resine è la presenza degli agenti reticolanti inglobati nella struttura, poiché possono contenere vari gruppi funzionali come gruppi idrossilici, carbossilici o amminici, che incidono, ovviamente, sulle proprietà del prodotto finale^[19]. Per fare alcuni esempi, se i precursori vengono reticolati per reazione con ammine terziarie, le resine risultanti sono principalmente utilizzate per i rivestimenti o come adesivi, se, invece, come agente indurente si usano anidridi si ha solitamente una resina con una migliore stabilità termica, migliore capacità di isolamento elettrico e resistenza chimica^[14]. Inoltre, anche la durata della reazione di reticolazione e la temperatura a cui avviene, hanno influenza sulle proprietà del materiale risultante e quindi sulla applicazione a cui sarà destinato.

2.2 Bio-resine epossidiche

Le necessità di una chimica più “verde” e sostenibile ha spinto la ricerca verso lo studio di materiali “*bio*” anche per quanto riguarda le resine epossidiche. Fino ad ora sono state ampiamente studiate epossidazioni di olii di piante (olio di soia, olio di semi di lino, olio di ricino) e di acidi grassi. I prodotti così sintetizzati presentano, però, come svantaggi una diminuzione della resistenza termica e delle proprietà meccaniche, se paragonati alle resine classiche, a causa delle loro lunghe catene alifatiche e ciò limita le loro possibili applicazioni^[15].

È stato considerato di interesse scientifico e industriale anche lo studio di polisaccaridi naturali per la sintesi di resine epossidiche “*bio*” e per questo è stata studiata la conversione di sorbitolo e maltitolo in monomeri multifunzionali epossidici. Si è riscontrato, però, che i glicidil eteri derivati dai monomeri polisaccaridici sono igroscopici e la presenza di acqua può deteriorare le proprietà del materiale reticolato^[15].

Le caratteristiche di resistenza al calore ed elettrica dei composti organici, sono generalmente attribuite alla presenza di sistemi aromatici. Molti dei composti aromatici presenti in natura derivano dalla lignina ed è per questo motivo che è stata cercata una via per applicare questo composto macromolecolare alla sintesi di resine epossidiche o legando i suoi derivati direttamente alle resine stesse, oppure modificandoli per migliorare la loro reattività ed epossidarli in un secondo momento. I problemi sorti derivano dalla necessità di formulare miscele di solventi speciali per i ligno-derivati, poiché insolubili nei comuni solventi organici, e dalla loro struttura chimica che non è stata ancora del tutto chiarita e potrebbe rendere difficoltosa la funzionalizzazione diretta di questi polimeri^[15].

3. ACIDO DIFENOLICO

L'acido difenolico (DPA) è un composto che trova diverse applicazioni nella produzione di polimeri ed altri materiali.

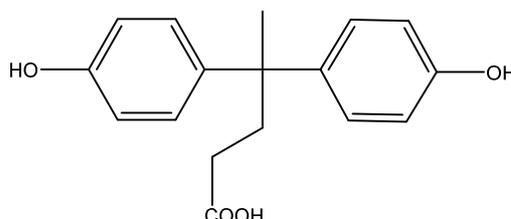


Figura 13.1. Acido difenolico (DPA)

Esso è facilmente preparato dalla reazione tra una mole di acido levulinico e due moli di fenolo^[20] in presenza di un acido di Brønsted. Solitamente la sintesi è catalizzata da acidi minerali forti come l'acido cloridrico concentrato, mantenendo le condizioni di reazione a più di 60°C per 60 ore o più, in eccesso di fenolo^[21].

Come è possibile evincere dalla figura 3.1, questa molecola ha struttura simile a quella del bisfenolo A ed infatti può essere utilizzato, al posto di quest'ultimo, in molte applicazioni.

Per diverso tempo, però, il minor prezzo del bisfenolo A ha limitato l'affermarsi del DPA sul mercato^[20], essendo questo sfavorito dall'alto costo di produzione dell'acido levulinico.

Lo sviluppo del processo Biofine da parte dall'azienda americana Biofine Inc. in collaborazione con Nysesda (New York State Energy Research and Development Authority) e con DOE (US Department of Energy) a partire dalla metà degli anni '90^{[20][21]}, ha offerto la possibilità di ottenere acido levulinico ad un prezzo decisamente inferiore, rispetto agli stimati 6 \$/kg delle produzioni basate su altre tecnologie, permettendo quindi di poter considerare nuovamente l'acido difenolico come precursore per polimeri basati su fonti rinnovabili e riaprendo una strada all'obiettivo principale, cioè quello, appunto, di rimpiazzare i prodotti a base di bisfenolo A attualmente in commercio^[20]. Le stime fatte per la produzione tramite processo Biofine, prevedono un prezzo di mercato per il DPA di 2,40 \$/kg.

Tra i diversi usi dell'acido difenolico lo troviamo impiegato come lubrificante, adesivo o nelle pitture^[22] ed è stata studiata la possibilità di sintetizzare DPA/BPA copolicarbonato e copoliacrilato che potrebbero sostituire parzialmente o del tutto le formulazioni basate su bisfenolo A^[20]. Sotto esame è stata posta anche l'eventualità di utilizzare il DPA dibromurato come ritardante di fiamma e come promettente sostituto del tossico tributilstagno nel rivestimento esterno delle navi, considerando anche la sua maggiore accettabilità ambientale, ma lo sviluppo principale delle applicazioni dell'acido difenolico si concentra attualmente su polimeri altamente reticolati e poliesteri caricati o "ionomeri"^[20].

3.1 Acido levulinico

L'acido levulinico (LA) è una preziosa molecola piattaforma grazie alla sua particolare struttura, possiede infatti due gruppi funzionali altamente reattivi che permettono un grande numero di trasformazioni sintetiche^[22].

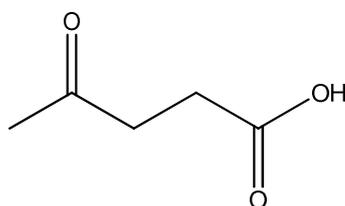


Figura 3.2. Acido levulinico (LA)

Come si può vedere dalla figura 3.2, nell'acido levulinico sono presenti sia una funzionalità carbossilica che un gruppo chetonico; anche se l'atomo di carbonio del carbonile è solitamente più suscettibile ad attacchi nucleofici rispetto al carbonio carbossilico^[22]. Grazie alla relazione spaziale tra i due gruppi funzionali, molte delle reazioni che vedono coinvolto questo prodotto procedono con la formazione di molecole eterocicliche, come, per esempio, il metiltetraidrofurano^[22]. LA è molto solubile in acqua, alcoli, esteri, chetoni ed eteri.

A dispetto del suo status di specialità chimica costosa e del mercato relativamente ristretto, l'acido levulinico e i suoi derivati hanno trovato la possibilità di essere utilizzati in settori molto diversificati^[20].

La sua sintesi non è difficoltosa e vengono riportati in letteratura svariati approcci per la sua preparazione, tra i quali, quello principalmente usato, consiste nel trattamento disidratante di biomassa o carboidrati con acidi. L'acido levulinico si può anche produrre tramite idrolisi di esteri acetil succinati, idrolisi di alcol furfurilico o per ossidazione di chetoni con ozono^[20].

Come accennato precedente, l'impulso all'ampliamento del mercato di questo prodotto prodotto è arrivato con lo sviluppo del processo Biofine, con il quale si è avuta la possibilità di ottenere acido levulinico a minor costo partendo da cellulosa ricavata da scarti della produzione di carta o tabacco. Dopo il trattamento iniziale di omogeneizzazione delle dimensioni del particolato proveniente dalla biomassa di partenza, il processo Biofine consiste di due distinti passaggi acido-catalizzati, che operano per dare la massima resa cercando di ottenere il minor numero di prodotti di degradazione e la minor quantità possibile di catrame^[22]. Il primo reattore, continuo e con comportamento fluidodinamico approssimabile al flusso a pistone, è progettato per favorire la reazione di idrolisi acida dei polisaccaridi con formazione dei loro intermedi solubili, come, ad esempio, l'idrossimetilfurfurale. Il secondo reattore, con comportamento fluidodinamico assimilabile ad un tino agitato perfettamente miscelato, favorisce la sequenza di reazioni del primo ordine che portano alla formazione del prodotto principale, l'acido levulinico, piuttosto che le reazioni di condensazione che portano alla formazione di catrame^[22].

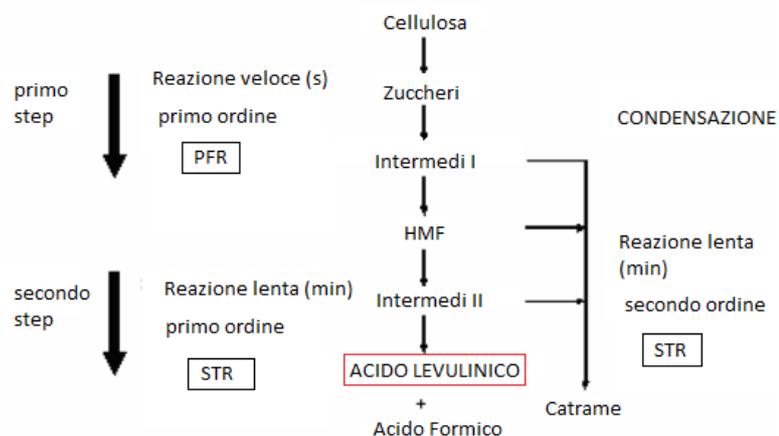


Figura 3.3. Conversione chimica della cellulosa ad Acido Levulinico (prodotto principale), acido formico (sottoprodotto) e catrame (prodotto minore di condensazione) nei due reattori del processo Biofine^[22].

La massima resa teorica di acido levulinico da esosi è del 71,6 % w/w, il rimanente è costituito dall'acido formico. La possibilità di avvicinarsi a questa resa teorica dipende dal controllo delle reazioni di degradazione. Il processo Biofine, grazie all'efficienza dei reattori e all'uso di inibitori di polimerizzazione che riducono la formazione di residui carboniosi, permette di ottenere il 70-80% delle resa teorica massima^[22].

3.2 Fenolo

Il fenolo è ampiamente usato come prodotto chimico nel campo delle materie plastiche, dei fertilizzanti, delle pitture, delle gomme, degli adesivi, nell'industria cartiera e dei saponi. Viene anche impiegato come antisettico, nelle pastiglie per la gola come anestetico locale, come esfoliante per la pelle^[23] e nella produzione di acido salicilico^[24].

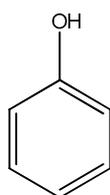


Figura 3.4. Fenolo

Il mercato del fenolo si espande da oltre tre secoli con lo sviluppo di diverse tecnologie e utilizzi variati nel corso del tempo^[24]. Nel diciannovesimo secolo il fenolo veniva prodotto principalmente da catrame di carbone; successivamente, però, la quantità di fenolo naturale prodotta è diventata una minima parte rispetto alla sua produzione mondiale^[14]. Nei primi anni del ventesimo secolo, la tecnologia sviluppata si basava su clorurazione e solfonazione del benzene, nata per sostenere la crescita del mercato delle resine fenoliche dopo la Prima Guerra Mondiale^[24]. Il benzene è ottenuto da fonti fossili e, quindi, il fenolo può essere considerato in quel periodo come il maggior prodotto chimico da petrolio^[14]. Tra la metà degli anni '40 e la metà degli anni '60, è stato ideato il processo, derivante sempre da benzene, di idroperossidazione del cumene che si è affermato fino ad arrivare a coprire, negli anni '90, il 90% della produzione mondiale di fenolo.

L'affinamento di questo processo negli ultimi dieci anni è stato guidato da diverse forze di mercato, quali la crescita della richiesta di bisfenolo A, grazie alla domanda di resine epossidiche e policarbonati da parte delle industrie elettroniche ed automobilistiche, e il crescente mercato delle resine fenoliche, guidato dalle industrie edili e del settore mobiliare per compositi a base di legno^[24].

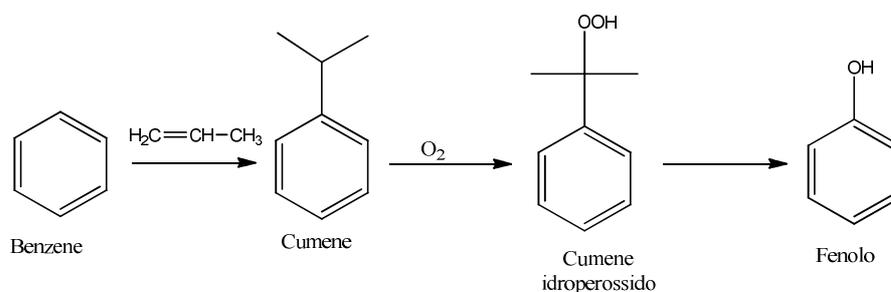


Figura 3.5. Produzione del fenolo da benzene.

Ad oggi, la produzione di cumene si basa su una reazione di catalisi zeolitica, mentre i due passaggi successivi comportano una ossidazione autocatalitica del cumene e successiva scissione in acido diluito al fine di degradare l'idroperossido^[24].

Recentemente, è sorto un rinnovato interesse verso la possibilità di sviluppare nuovi processi alternativi, soprattutto a causa degli oneri dovuti alla produzione di sottoprodotti come l'acetone. A differenza del processo da cumene, ad esempio, la diretta ossidazione del benzene con protossido di azoto o acqua ossigenata o l'ossidazione in due fasi del toluene, non porterebbero alla formazione di acetone^[24].

SCOPO

4. SCOPO DELL'ELABORATO

Sono stati fino ad ora esaminati gli aspetti che conducono alla necessità di spingere la chimica verso una direzione di crescita che sia sensibile alle problematiche ambientali, contribuendo ad uno sviluppo sostenibile attraverso la progettazione di processi a basso impatto ambientale sia da un punto di vista energetico che di origine delle materie prime, che dovrebbero, quando possibile, provenire da fonti rinnovabili, applicando quelli che sono i principi della “*Green Chemistry*”.

Le resine epossidiche, pur non facendo parte di quelle che vengono chiamate “*commodities*” polimeriche, vale a dire i polimeri di largo consumo come polietilene, polistirene, polivinilcloruro e polipropilene, sono comunque coinvolte in un ampio numero di applicazioni. Allo stato attuale la fetta maggiore del mercato delle resine epossidiche è coperto da quelle sintetizzate a partire dal bisfenolo A e dall'epicloridrina. Per quanto riguarda quest'ultima, si è visto che esistono già processi che la producono dalla glicerina che si ottiene come sotto-prodotto nella sintesi di bio-diesel, quindi da fonti naturali.

Il bisfenolo A, invece, è ancora completamente legato all'industria petrolchimica, poiché è da essa che provengono i due reagenti da cui deriva, fenolo e acetone.

Come precedentemente visto, esiste già una molecola dalla struttura molto simile a quella del bisfenolo A, che viene considerata un possibile sostituto, l'acido difenolico.

Esso è considerato un precursore per polimeri da fonte *bio* in quanto sintetizzato a partire dall'acido levulinico, che fa parte delle molecole piattaforma scelte come possibili prodotti di partenza per lo sviluppo di una chimica da biomassa. L'altro reagente coinvolto nella sua sintesi è, però, di nuovo il fenolo, del quale la produzione deriva principalmente dalla petrolchimica.

Lo scopo principale di questo lavoro è stato, quindi, quello di sintetizzare derivati simili all'acido difenolico sostituendo il fenolo con composti di origine naturale quali il m-cresolo, il guaiacolo, il catecolo e il resorcinolo (figura 4.1).

Le prime tre fra queste molecole possono essere prodotte attraverso varie tecniche di trattamento della lignina, che viene ricavata come sottoprodotto dai processi di macerazione della carta o rimossa come residuo nei processi di produzione di

bioetanolo^[25], quali la sua decomposizione in acqua in condizioni supercritiche^[26] o attraverso pirolisi^{[27][28]}.

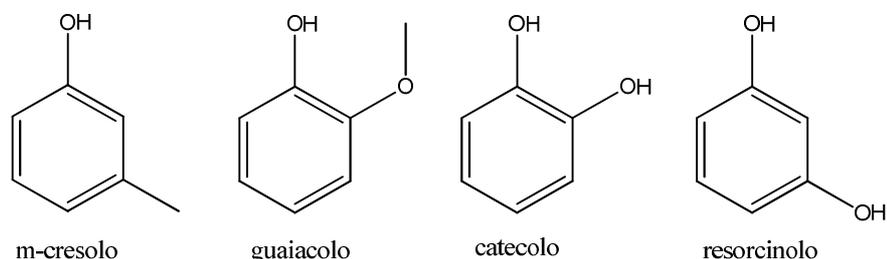


Figura 4.1. Composti fenolici di derivazione naturale usati.

Il primo processo è condotto in un reattore batch senza catalizzatore alla temperatura di circa 400°C e a pressioni comprese tra i 30 e i 40 MPa. I principali composti ottenuti sono il catecolo (28,4 % wt), che si forma per idrolisi del guaiacolo, e una miscela di m/p-cresolo (7,87% wt). La composizione finale può essere controllata giocando sulle temperature e sul tempo di permanenza nel reattore^[26].

Per quanto riguarda il processo di pirolisi, è stata studiata la variazione di composizione dei prodotti a diverse temperature di conduzione del processo. Il guaiacolo è il prodotto principale della pirolisi condotta intorno ai 575°C^[27]. Si può infatti osservare che, aumentando la temperatura del processo, la sua concentrazione inizia a diminuire poiché si trasforma ulteriormente portando alla formazione di composti fenolici diversi^[28]. Di conseguenza, la produzione dei composti a minor peso molecolare, come catecolo e cresoli, è favorita se la pirolisi è condotta a temperature maggiori, circa 700°C. La concentrazione di catecolo aumenta significativamente tra i 600° e i 700°C per rallentare a temperature più alte. La concentrazione dei cresoli, che si formano per cracking dei composti derivati dal guaiacolo, è anch'essa favorita intorno ai 700°C, pur essendo presenti in quantità inferiori rispetto al catecolo^[28].

Per quanto riguarda il resorcinolo, esso si ottiene solo in piccole percentuali da alcuni di questi processi di trattamento della lignina, mentre lo si può estrarre da un ampio numero di resine naturali prodotte da piante, come la *Ferula gummosa* o la *Ferula assa-foetida*, trattate con idrossido di potassio oppure per distillazione di estratti derivanti dalla resina della *Caesalpinia echinata*, pianta originaria del Sudamerica.

Un'altra sua possibile fonte è la *Argania Spinoza*, autoctona del Marocco, dalla quale si estrae l'olio di argan, fonte di acidi grassi e polifenoli. In particolare, il resorcinolo può essere estratto sia separando la frazione di composti fenolici dagli acidi grassi nell'olio, sia spremendo il residuo ottenuto dalla macinazione dei gherigli^[29], valorizzando, in questo modo, gli scarti della produzione dell'olio.

Un secondo obiettivo è stato quello di sintetizzare i diglicidil eteri dei derivati naturali dell'acido difenolico, per reazione degli stessi con epicloridrina, allo scopo di ottenere un prepolimero epossidico completamente derivante da fonti rinnovabili.

RISULTATI
e
DISCUSSIONE

5. SINTESI DI DERIVATI DELL'ACIDO DIFENOLICO A PARTIRE COMPOSTI FENOLICI NATURALI

In questo lavoro di tesi è stata studiata la sintesi di alcuni possibili sostituti naturali dell'acido difenolico (DPA) tramite reazione dell'acido levulinico con quattro diversi composti fenolici derivanti da fonti naturali, ovvero m-cresolo, guaiacolo, catecolo e resorcinolo, al fine di poterne valutare l'applicabilità in sostituzione del fenolo in un eventuale processo produttivo.

I parametri presi in considerazione sono: la resa delle reazioni e la formazione di eventuali isomeri posizionali, i quali possono influire sulla semplicità e sull'efficienza del processo di purificazione del prodotto, la possibilità di ottimizzare tale purificazione sulla base delle diverse proprietà chimico-fisiche dei reagenti e, infine, l'influenza delle proprietà strutturali dei diversi derivati del prodotto difenolico ottenuto sulle successive reazioni di sintesi dei rispettivi glicidil eteri, necessari per la preparazione di resine epossidiche.

Poiché la reattività di questi composti naturali è simile a quella del fenolo, il meccanismo di reazione proposto, mostrato in figura 5.1, e le condizioni di reazione usate sono analoghe a quanto trovato in letteratura per la sintesi del DPA^[30].

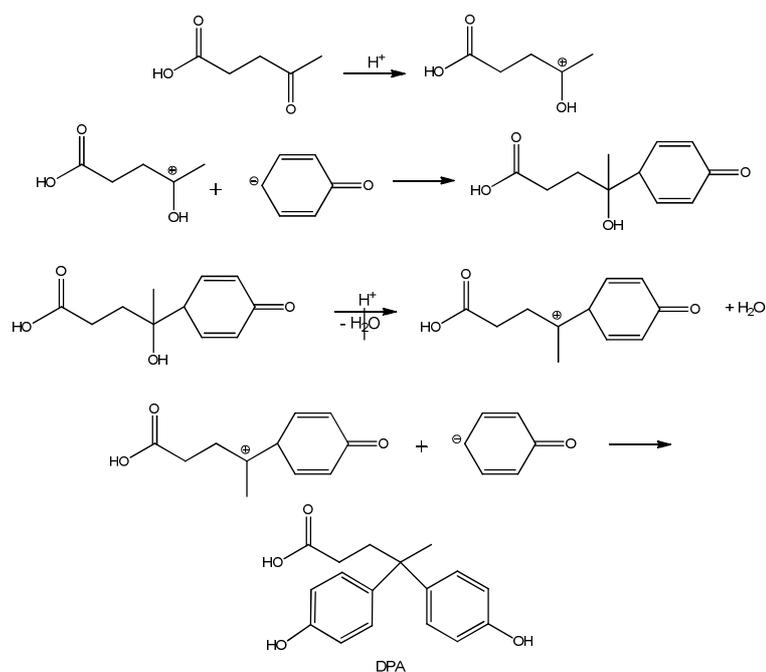


Figura 5.1. Sintesi del DPA tramite reazione dell'acido levulinico con il fenolo

Per quanto riguarda il fenolo, esso possiede un gruppo ossidrilico che mostra un forte effetto elettron-donatore^[11]. Nell'ambiente di reazione si formano intermedi carbocationici stabilizzati dalla presenza di forme di risonanza per tutte e tre le possibili posizioni di attacco, ma quelli in posizione orto e para hanno forme di risonanza maggiormente stabilizzate dalla donazione di una coppia elettronica da parte dell'atomo di ossigeno^[11], che portano, presumibilmente, alla formazione di tre isomeri¹, il p-p' DPA, l'o-o' DPA e il p-o' DPA.

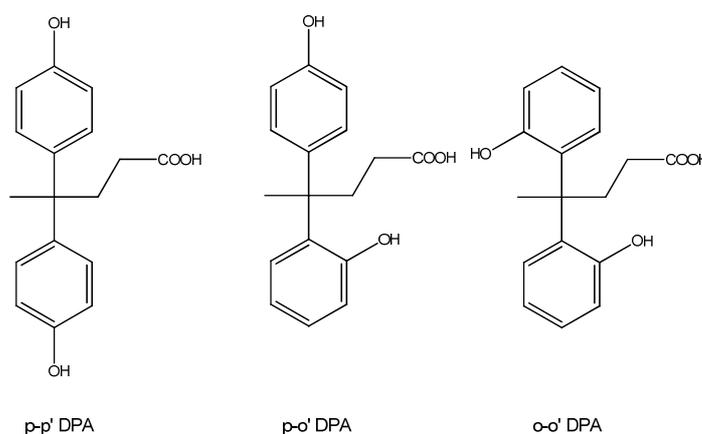


Figura 5.2. Possibili isomeri del DPA.

I composti utilizzati sono costituiti da anelli aromatici di-sostituiti, per cui, a differenza del fenolo, in questi casi, la reattività sarà influenzata dalla combinazione delle capacità attivanti e orientanti dei diversi sostituenti presenti sull'anello.

La presenza di due gruppi differenti rende pressoché impossibile l'ottenimento di un'unica forma isomerica del prodotto. L'obiettivo è stato quello di verificare che, per ogni reazione, la selettività verso la molecola con i gruppi ossidrilici in posizione para, rispetto alla posizione di attacco dell'acido levulinico sull'anello aromatico, fosse la più alta possibile, in modo da poter ottenere, nella successiva reazione con epiclorigidrina, il diglicidil etere e, successivamente, la catena di prepolimero, lineare.

¹In tutte le molecole descritte nel capitolo le definizioni p-p', o-o' e p-o' faranno riferimento alle posizioni dei gruppi ossidrilici rispetto al carbonio quaternario derivante dalla molecola di LA.

5.1 Sintesi dell'acido difenolico, reazione di acido levulinico con fenolo²

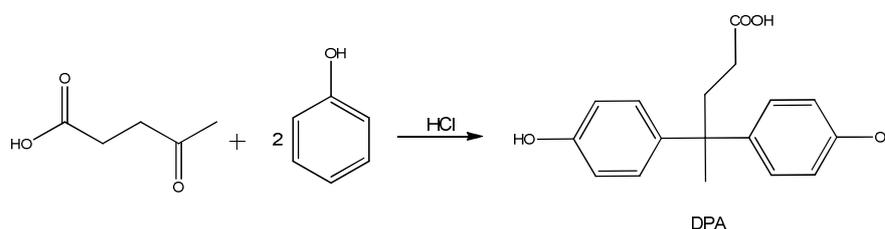


Figura 5.3. Reazione di sintesi del DPA.

È stata eseguita una prova di sintesi dell'acido difenolico per verificare il metodo trovato in letteratura^[30].

La reattività del fenolo è stata precedentemente discussa ed è noto quindi che si attende da questa reazione la formazione di più isomeri.

L'aspetto del prodotto al termine della purificazione è quello di un fluido viscoso di colore ambrato tendente al marrone che cristallizza se lasciato per diverso tempo a basse temperature.

Il prodotto è stato caratterizzato tramite gli esperimenti ¹H-NMR e ¹³C-NMR sfruttando l'effetto NOE.

Dallo spettro ¹H-NMR è stato subito evidente il fatto che il prodotto maggioritario fosse quello desiderato. Infatti, si sono distinti immediatamente il segnale del metile legato al carbonio quaternario centrale a 1,45 ppm, i picchi dei due gruppi metilenici della catena alifatica alla quale è legato il gruppo carbossilico a 1,90 ppm e a 2,19 ppm ed in particolare i segnali aromatici, che avendo molteplicità tipica del modo in cui gli anelli sono sostituiti, sono caratterizzanti. È infatti possibile notare la presenza di due doppi doppietti simmetrici a 6,63 ppm e a 6,95 ppm, situazione caratteristica di un anello aromatico para-sostituito. Si presume quindi che l'isomero principale sia la struttura con entrambi i gruppi ossidrilici in posizione para rispetto al carbonio quaternario. Anche le proporzioni tra gli integrali dei picchi rispecchiano perfettamente quelle attese.

² Per semplicità, nella descrizione grafica delle reazioni di sintesi degli acidi difenolici, è stata rappresentata solo la formula di struttura degli isomeri desiderati.

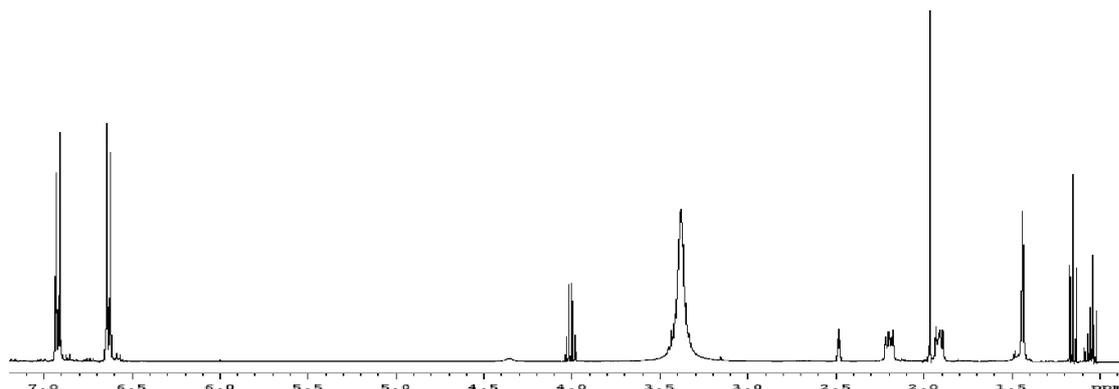


Figura 5.4. Spettro $^1\text{H-NMR}$ del DPA.

Rimane quindi da capire se i segnali più bassi presenti nella zona degli aromatici appartengono a residui di fenolo non reagito o ad una eventuale forma isomerica.

Per rispondere a questo quesito è stato eseguito l'esperimento che sfrutta l'effetto NOE irraggiando il segnale del metile a 1,45 ppm. Poiché ciò che è evidenziato da questo esperimento sono gli atomi ad una distanza spaziale fino a circa 4 Å da quello di riferimento, è possibile prevedere che per la forma p-p' il metile "veda" uno dei due segnali aromatici più alti e corrispondenti a due idrogeni aromatici, mentre se fosse presente l'isomero orto, si dovrebbe rilevare anche la presenza di un segnale aromatico diverso dai due identificati e con integrale corrispondente ad un solo idrogeno. Dallo spettro viene effettivamente evidenziata solo la vicinanza dei protoni aromatici che danno il segnale a 6,95 ppm, permettendo di affermare che la reazione presenta una selettività del 100 % verso l'isomero p-p'.

Una prova di conferma è stata fatta eseguendo un secondo esperimento $^1\text{H-NMR}$ dopo aver nuovamente purificato il prodotto ripetendo le operazioni di purificazione. L'ulteriore abbassamento dei segnali aromatici, che erano già meno intensi di quelli derivanti dall'isomero para, indica che essi erano dovuti alla presenza del fenolo residuo, la cui concentrazione è diminuita a seguito delle ulteriori estrazioni con solvente.

5.2 Sintesi di un derivato dell'acido difenolico, reazione di acido levulinico con m-cresolo

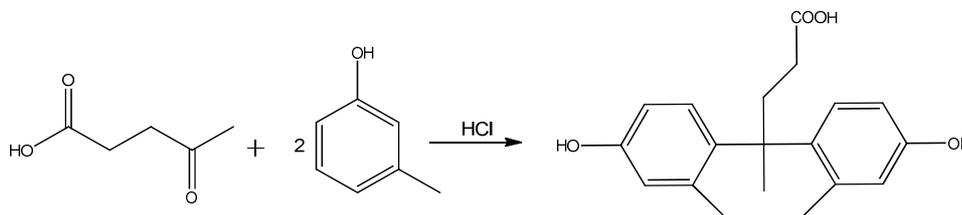


Figura 5.5. Reazione di sintesi del derivato dell'acido difenolico del m-cresolo.

Il meta-cresolo è un composto fenolico caratterizzato dalla presenza di un sostituito metilico in posizione meta rispetto al gruppo ossidrilico.

I sostituenti alchilici mostrano un effetto attivante orto/para orientante perché una delle forme di risonanza dell'intermedio carbocationico, nel caso di reazioni che portano a derivati orto/para, possiede una carica positiva sul carbonio che è direttamente legato al gruppo alchilico, in questo caso, appunto, un metile. La carica si trova così in posizione terziaria e può essere meglio stabilizzata dall'effetto induttivo elettron-donatore del metile facendo sì che gli intermedi orto e para abbiano un contenuto energetico più basso dell'intermedio meta e si formino più velocemente^[11].

Su un anello disostituito gli effetti dei due gruppi hanno proprietà additive, ne risulta che il m-cresolo presenta un'attivazione delle diverse posizioni come mostrato in figura 5.6.

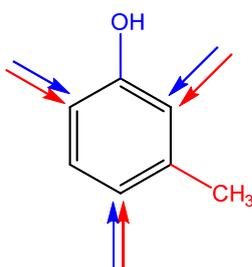


Figura 5.6. Risultato degli effetti additivi dei sostituenti sull'anello aromatico del m-cresolo.

L'attacco sulla posizione dell'anello che si trova fra i due sostituenti è improbabile a causa dell'ingombro sterico. Ci si aspetterà dunque che la reazione avvenga sulle altre due posizioni attivate e cioè in para rispetto all'ossidrilico e in para rispetto al metile.

Al termine della reazione è stato possibile notare la presenza di due fasi liquide distinte, entrambe di tonalità ambrate, mentre il prodotto, al termine delle operazioni di purificazione, si presenta come un fluido molto viscoso di colore bordeaux.

Il prodotto è stato caratterizzato tramite $^1\text{H-NMR}$, $^1\text{H-NMR}$ sfruttando l'effetto NOE, $^{13}\text{C-NMR}$ e l'analisi bidimensionale HMBC, per verificare che l'isomero maggioritario fosse la forma p-p' (figura 5.7) poiché l'analisi dei vari spettri ha confermato, come ci si aspettava dall'analisi della reattività del m-cresolo, la presenza di più forme isomeriche.

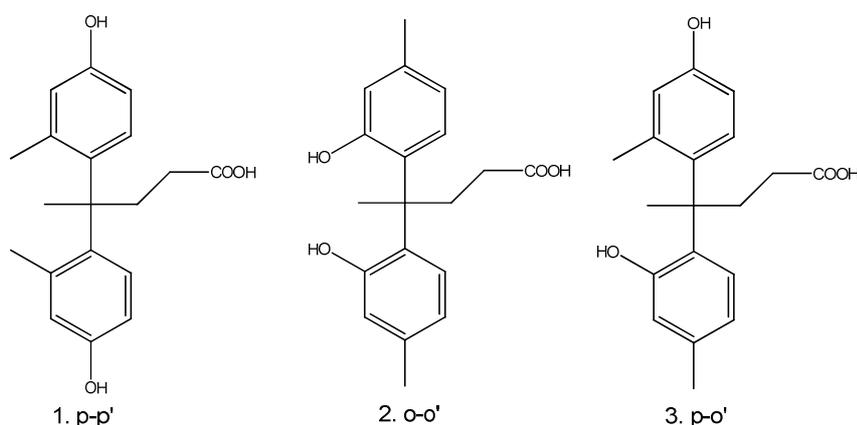


Figura 5.7. Strutture delle possibili forme isomeriche nella reazione tra acido levulinico e m-cresolo.

Nello spettro del protone è evidenziabile la presenza di tre singoletti a 1,23, 1,33 e 1,58 ppm corrispondenti ai metili vicini al carbonio quaternario che, tramite conferma degli spettri NOE e HMBC, sono stati attribuiti alle forme p-o', p-p' e o-o' rispettivamente.

Eseguendo l'esperimento NOE irraggiando il segnale a 1,58 ppm, nello spettro si evidenziano un picco a circa 2,10 ppm, corrispondente ad un metilene e uno nella zona degli aromatici a circa 7,34 ppm e ciò rende evidente come questo sia l'isomero o-o', poiché nello spettro non compaiono segnali di metili.

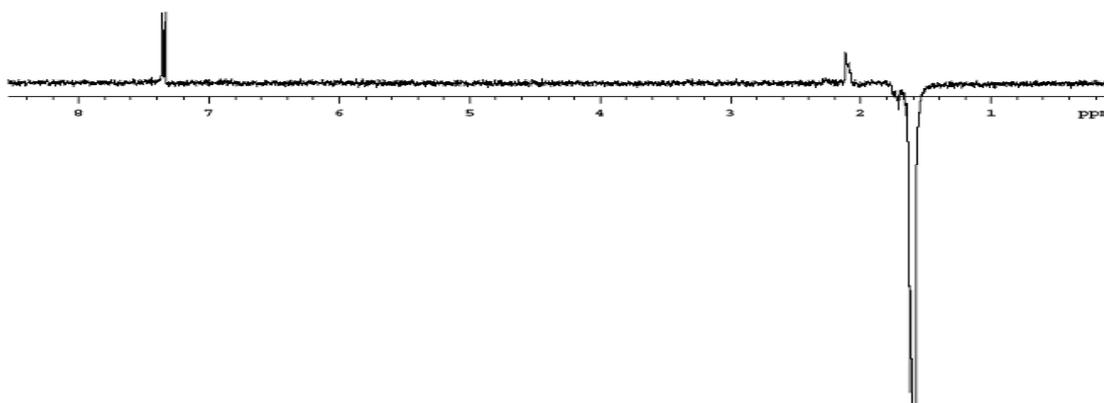


Figura 5.814. Spettro ^1H -NMR sfruttando l'effetto NOE sul metile a 1,58 ppm.

Questo è stato confermato anche tramite l'esperimento HMBC, che correla i chemical shift di ^1H e ^{13}C che accoppiano a lungo raggio, cioè separati uno dall'altro da due, tre o più (in alcuni casi) distanze di legame. Nello spettro il segnale del metile a 1,58 ppm è correlato, nella zona dei carboni alifatici, solamente a due atomi di carbonio attribuiti, tramite spettro ^{13}C -NMR, ai gruppi metilenici. Se il prodotto fosse uno degli isomeri con gli idrossili in posizione para, dovrebbe essere correlato anche ad un carbonio metilico. Dallo spettro HMBC è possibile osservare anche che gli altri metili che compaiono sullo spettro del protone, quello a 1,33 ppm e quello a 1,23 ppm, sono entrambi correlati ciascuno ad un altro carbonio metilico, identificato sempre tramite analisi ^{13}C -NMR, che indica la presenza di un secondo metile a poche distanze di legame e quindi obbligatoriamente in posizione orto.

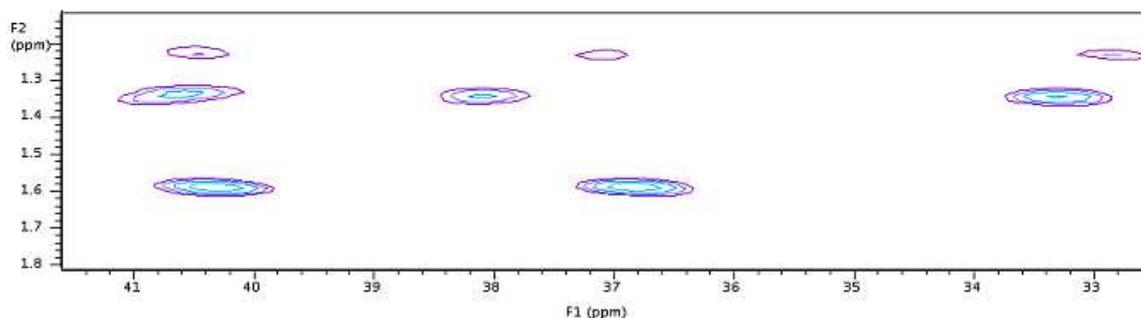


Figura 5.9. Dettaglio dello spettro HMBC sulla zona dei carboni alifatici.

È stato perciò eseguito l'esperimento NOE anche sul singoletto a 1,33 ppm che, a conferma di quanto dedotto visionando lo spettro bidimensionale HMBC, mostra un

metilene a circa 1,87 ppm, un idrogeno aromatico a 7,19 ppm e un metile a 2,04 ppm. In base a questo è possibile affermare che per la molecola di cui fa parte il picco irraggiato, almeno uno degli anelli aromatici è sostituito in orto dal metile. In particolare, questo composto è la forma p-p' del derivato sintetizzato, perchè l'esperimento mostra un solo segnale aromatico che è indice del fatto che i due anelli legati sono simmetrici.

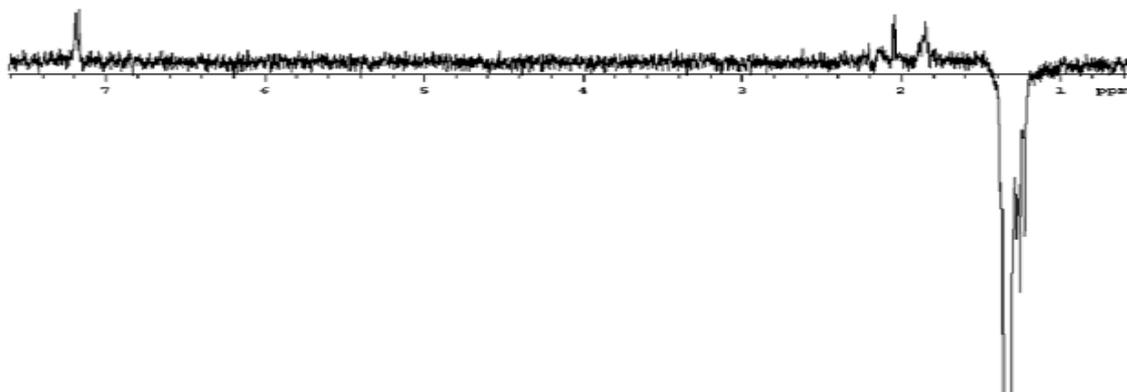


Figura 5.10. Spettro $^1\text{H-NMR}$ sfruttando l'effetto NOE sul metile a 1,33 ppm

La forma p-o', infatti, avendo gli anelli che hanno reagito su due posizioni di attacco diverse, non è simmetrica e quindi gli atomi di idrogeno aromatici, spazialmente vicini al metile considerato, mostrerebbero chemical shift differenti. È da sottolineare che in questo ultimo caso si ha un carbonio quaternario che presenta quattro diversi sostituenti ed è quindi asimmetrico. I due enantiomeri non sono però distinguibili all'NMR.

Dopo aver riconosciuto gli isomeri presenti, è stato possibile calcolare la selettività della reazione verso le tre forme. Per fare ciò sono stati utilizzati gli integrali dei picchi dei tre gruppi metilici vicini al carbonio quaternario ottenendo per la forma o-o' una selettività del 47 %, per la forma p-p' del 34 %, mentre per la forma p-o' del 19 %.

Dopo l'identificazione dei prodotti, la conferma della presenza di diverse forme isomeriche ha sollevato la necessità di un tentativo di separazione. Per questo sono state eseguite prove su TLC deponendo un campione di m-cresolo e uno di prodotto, utilizzando miscele eluenti diverse, in modo da modularne la polarità, cercando quella ottimale per una eventuale colonna cromatografica. La prima miscela eluente testata è composta da etanolo/etere di petrolio, inizialmente in rapporto 7:3 e, in un secondo

momento, in rapporto 6:4, senza esito positivo. Successivamente è stato quindi fatto un tentativo cercando di diminuire la polarità della miscela. Sono stati usati etilacetato/etere di petrolio in rapporto 9:1, ma risulta evidente solo la separazione fra il reagente e il prodotto. È stata quindi aumentata la frazione di solvente apolare (etere) fino ad avere rapporti volumetrici di 7:3 e 6:4, senza ottenere migliori risultati. Gli isomeri sono quindi troppo simili per poter essere separati facilmente su piccola scala e ancora più complessa e onerosa sarebbe la separazione in un eventuale processo industriale. In futuro verranno studiate le proprietà della resina risultante dal prepolimero sintetizzato a partire dalla miscela delle tre forme.

5.3 Sintesi di un derivato dell'acido difenolico, reazione di acido levulinico con guaiacolo

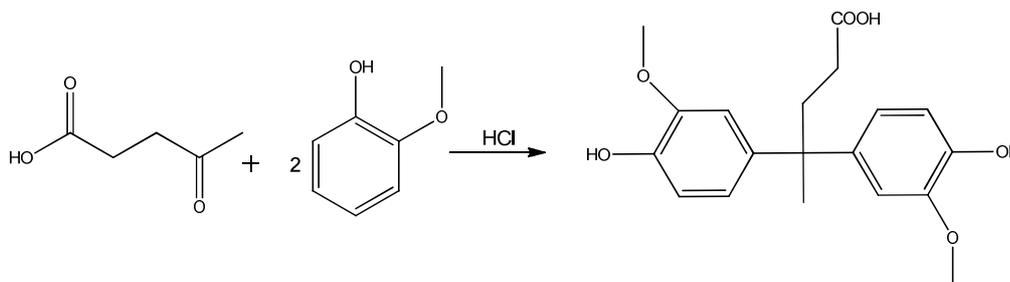


Figura 5.11. Reazione di sintesi del derivato dell'acido difenolico del guaiacolo.

Il guaiacolo è un composto fenolico caratterizzato dalla presenza di un gruppo metossilico in posizione orto rispetto al gruppo ossidrilico. Anche in questo caso abbiamo entrambi i gruppi che presentano caratteristiche orto/para orientanti e la loro reciproca posizione comporta l'attivazione di tutte le posizioni libere dell'anello aromatico.

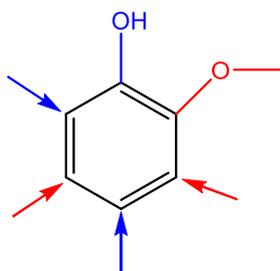


Figura 5.12. Risultato degli effetti additivi dei sostituenti sull'anello aromatico del guaiacolo.

Al termine della reazione nel pallone si possono ben distinguere due fasi liquide e l'aspetto del prodotto dopo le operazioni di purificazione dai residui di reagenti è quello di un fluido estremamente viscoso di colore bordeaux.

La determinazione della struttura molecolare del prodotto sintetizzato è avvenuta tramite analisi di spettri $^1\text{H-NMR}$ e $^1\text{H-NMR}$ sfruttando l'effetto NOE.

Osservando i segnali degli aromatici e in particolare la loro molteplicità, che è caratteristica del modo in cui essi sono sostituiti, è stato verificato che le due posizioni soggette all'attacco dell'acido levulinico sono state quelle in para rispetto a ciascun sostituito del guaiacolo, dal momento che le costanti di accoppiamento non indicano un anello con tre idrogeni aromatici non sostituiti adiacenti.

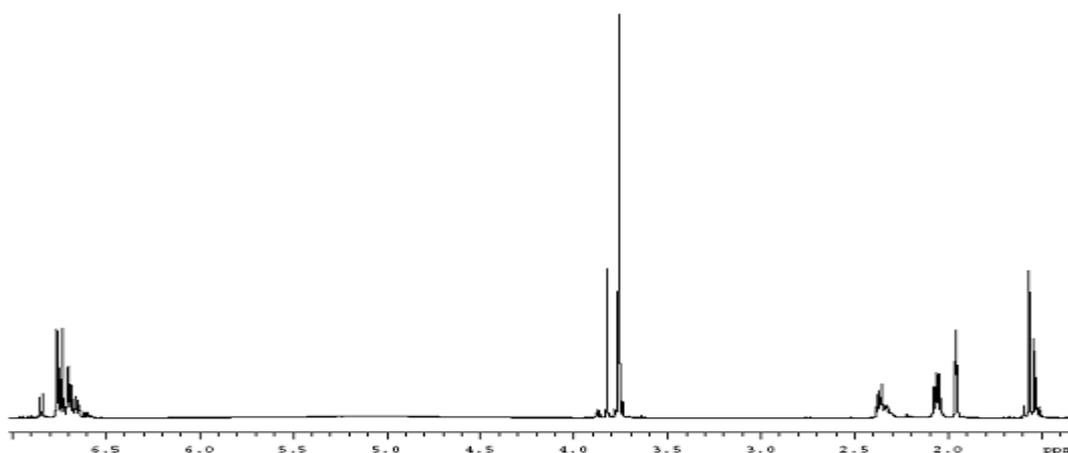


Figura 5.13. Spettro $^1\text{H-NMR}$ del campione.

La presenza di tre singoletti a 1,53, 1,54 e 1,57 ppm, identificati come gruppi metilici adiacenti al carbonio quaternario centrale del prodotto, e di due singoletti a 3,79 e 3,81 ppm attribuibili a due gruppi metossilici, indica che si sono formati probabilmente tre isomeri. La verifica di ciò è stata ottenuta attraverso gli esperimenti NOE di cui il primo svolto per identificare il prodotto maggioritario, irraggiando il metile a 1,57 ppm, che è, dei tre segnali analoghi, quello più intenso. Da questo spettro si deduce che la molecola alla quale appartiene il picco irraggiato ha reagito con i due anelli aromatici sulla stessa posizione, poichè si distinguono nettamente i tre segnali aromatici con la molteplicità

descritta precedentemente. Se la molecola non avesse avuto gli anelli simmetrici, infatti, si sarebbero dovuti vedere picchi con la stessa molteplicità ma chemical shift leggermente diversi. Inoltre, dal momento che nello spettro NOE compare il picco del metossile a 3,79 ppm, si intuisce che essi appartengono alla stessa molecola. È stato quindi irraggiato quest'ultimo, per eseguire un secondo esperimento NOE e da questo spettro si è potuto notare che, vicino a questo gruppo metossilico, è presente un idrogeno aromatico il cui picco è un doppietto con costante di accoppiamento di 1,6 Hz e che, quindi, non ha altri idrogeni non sostituiti adiacenti. Da ciò si può affermare che la forma maggioritaria è quella desiderata, con i gruppi ossidrilici nelle posizioni p-p'.

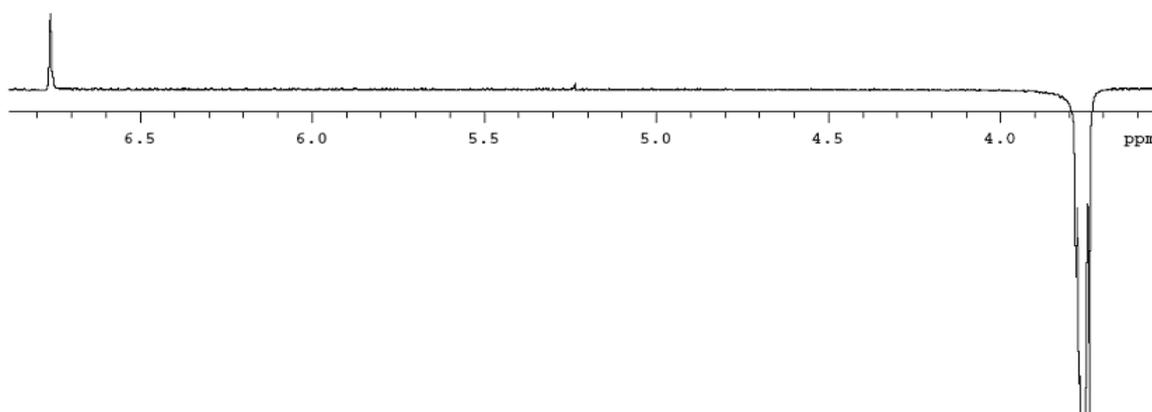


Figura 5.14. Spettro $^1\text{H-NMR}$ sfruttando l'effetto NOE sul gruppo metossilico a 3,79 ppm.

Dallo spettro dell'esperimento NOE, eseguito irraggiando il gruppo metossilico a 3,81 ppm, si vede che l'aromatico adiacente a questo gruppo ha una costante di accoppiamento di 8,4 Hz, che indica la vicinanza di un secondo idrogeno aromatico. Ciò significa che questo metossile si trova in posizione para rispetto al legame dell'anello aromatico con il carbonio quaternario centrale della molecola.

Tale situazione viene attribuita agli isomeri m-m' e p-m' e per gli scopi di questo lavoro non si è ritenuto di approfondire ulteriormente la caratterizzazione del prodotto ottenuto. Dagli integrali dei picchi dei tre metili si sono potute quindi calcolare le selettività verso i tre isomeri, attribuendo 100 alla somma dei tre segnali (Figura 5.16).

Il prodotto maggioritario è l'isomero p-p' con una selettività del 55%.

Come detto in precedenza non si è ritenuto necessario cercare di distinguere gli altri due isomeri in quanto non sono le strutture desiderate.

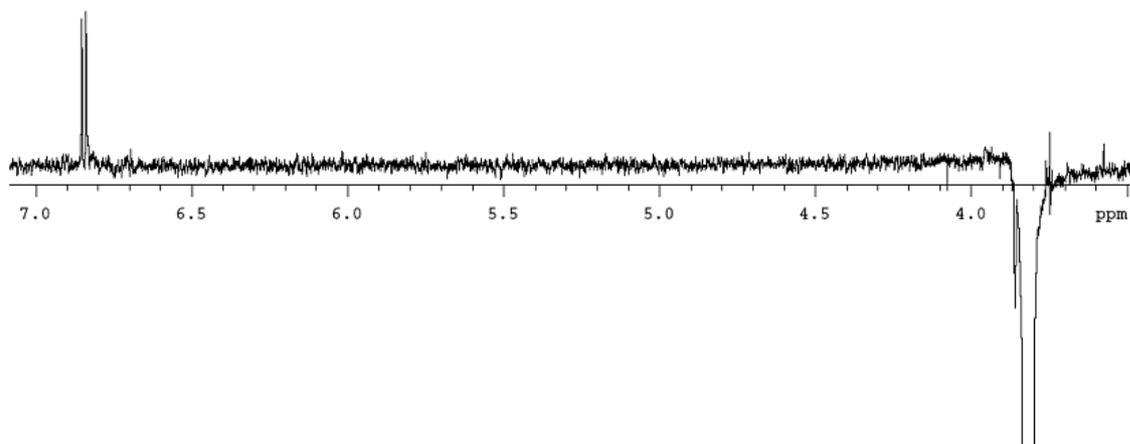


Figura 5.15. Spettro ¹H-NMR sfruttando l'effetto NOE sul gruppo metossilico a 3,81 ppm.

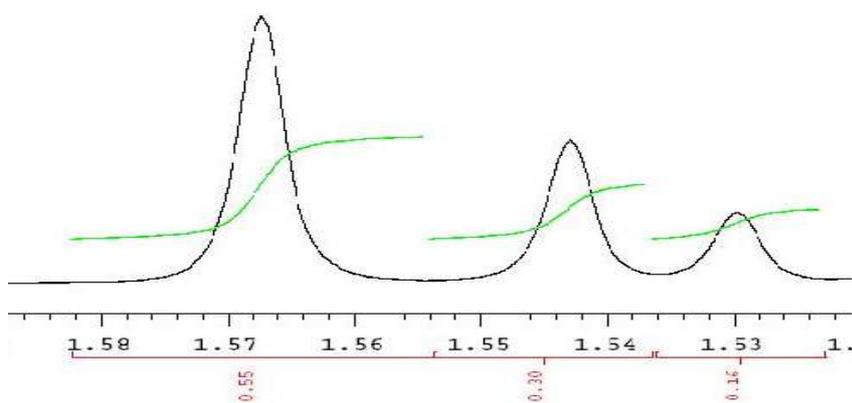


Figura 5.1615. Ingrandimento dello spettro ¹H-NMR sui picchi dei segnali metilici con i valori delle selettività di ciascuna forma isomerica.

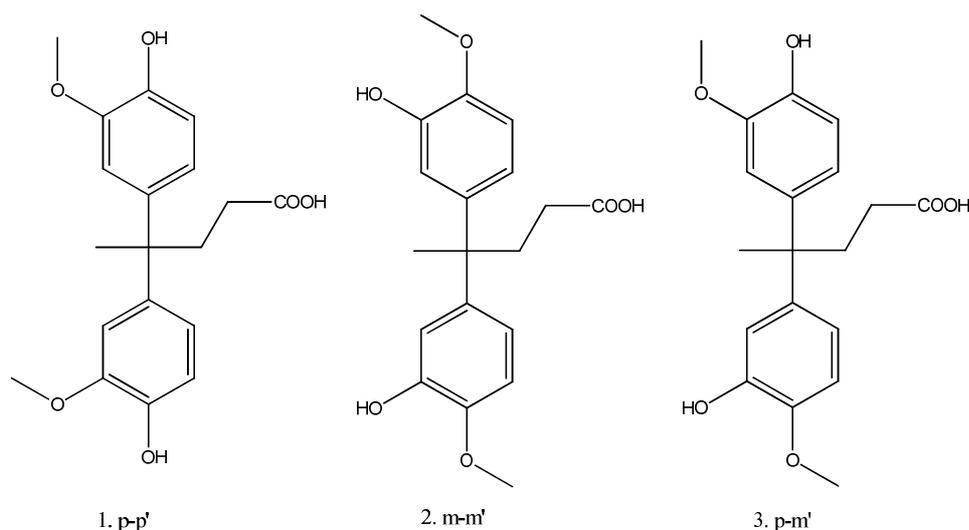


Figura 5.17. Struttura delle possibili forme isomeriche nella reazione tra acido levulinico e guaiacolo.

Successivamente è stata eseguita una prova di reazione con il guaiacolo in cui il tempo è stato allungato fino a 100 ore con l'obiettivo di demetilare i gruppi metossilici del prodotto, dato che le condizioni in cui questa reazione avviene sono simili a quelle adottate nella sintesi^[31]. Un aumento della quantità di gruppi ossidrilici in posizione para risolverebbe così anche i problemi legati alla presenza di più forme isomeriche. Se la prova avesse esito positivo, infatti, i sostituenti degli anelli dopo la reazione, sarebbero tutti ossidrilici e quindi gli anelli aromatici tutti simmetrici.

L'osservazione dello spettro $^1\text{H-NMR}$ con cui è stato caratterizzato questo prodotto ha messo in evidenza che effettivamente una parte delle molecole reagisce per dare la demetilazione. Questo è evidenziato dall'abbassamento della intensità dei picchi metossilici oltre che dalla presenza dei picchi caratteristici, sia dal punto di vista della molteplicità che del chemical shift, del derivato difenolico sintetizzato con il catecolo. (vedere paragrafo successivo). La conversione, però, è bassa e rimangono intensi, anche se diminuiti i segnali dei gruppi metossilici. Questo implica che per arrivare a conversioni rilevanti bisognerebbe allungare notevolmente il tempo di reazione, cosa non conveniente in previsione di una eventuale produzione a livello industriale.

5.4 Sintesi di un derivato dell'acido difenolico, reazione di acido levulinico con catecolo

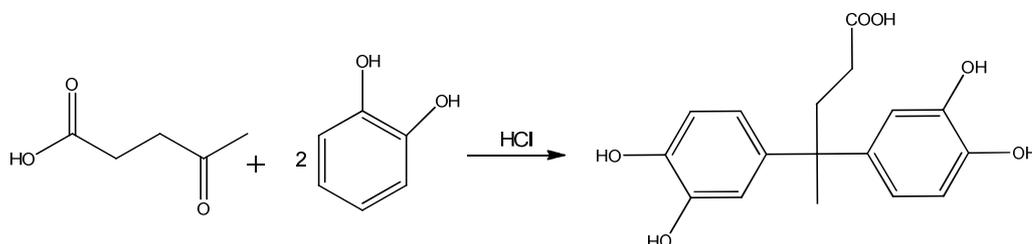


Figura 5.18. Reazione di sintesi del derivato dell'acido difenolico del catecolo.

Il catecolo è un composto aromatico che ha due sostituenti ossidrilici in posizione orto uno rispetto all'altro e, date le considerazioni fatte sull'azione di questo sostituyente sulla reattività dell'anello aromatico, è possibile prevedere che tutte le posizioni dell'anello siano ugualmente attivate.

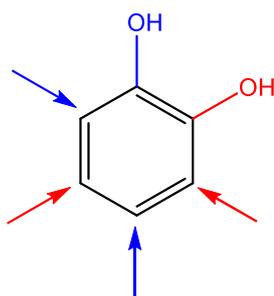


Figura 5.19. Risultato degli effetti additivi dei sostituenti sull'anello aromatico del catecolo.

A seguito delle operazioni di purificazione il prodotto si presenta come un fluido decisamente viscoso di colore bordeaux molto scuro. La reazione, a differenza delle altre analoghe, è stata fermata diverse ore prima a causa dell'alta viscosità raggiunta dalla soluzione che avrebbe impedito una corretta agitazione

Il prodotto è stato caratterizzato tramite $^1\text{H-NMR}$ e $^1\text{H-NMR}$ sfruttando l'effetto NOE. Nello spettro del protone la prima cosa che risulta evidente è la presenza di tre singoletti indicativamente fra 8,5 e 8,9 ppm, che potrebbero essere attribuibili ai segnali dei diversi ossidrilici presenti sulla molecola. Per verificare questa ipotesi è stato eseguito un secondo spettro aggiungendo alla soluzione di DMSO- d_6 con cui è stato analizzato il prodotto,

una goccia di D₂O, Se i picchi corrispondono veramente a gruppi ossidrilici, essendo i loro idrogeni acidi, scambiano velocemente con il deuterio e il loro segnale si abbassa notevolmente fino a scomparire. In effetti, eseguendo un secondo spettro in queste condizioni, i picchi diventano appena accennati.

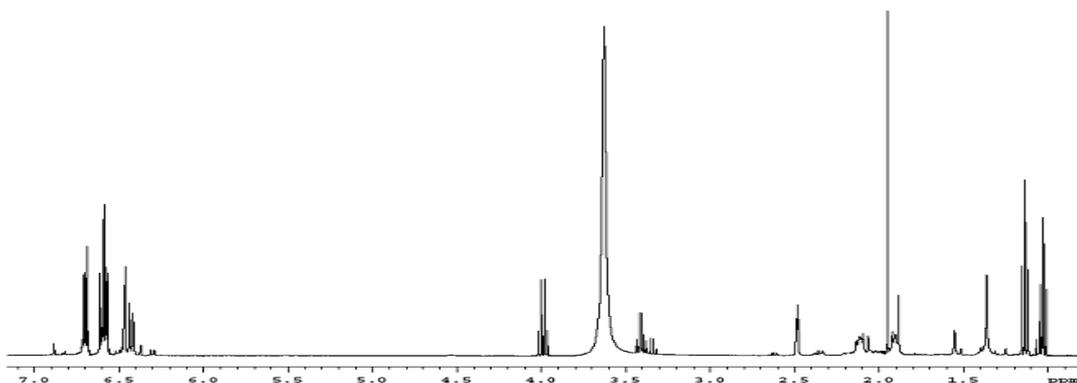


Figura 5.20. Spettro ¹H-NMR del campione.

Il riconoscimento della struttura della molecola si è basato principalmente sull'osservazione dei picchi nella zona degli aromatici dal momento che loro molteplicità dipende dal modo in cui sono posizionati i sostituenti sull'anello.

È evidente la presenza di un doppio doppietto a 6,43 ppm e di due doppietti a 6,48 ppm e a 6,61 ppm. Il doppio doppietto presenta una costante di accoppiamento di 8,4 Hz, che indica la presenza di un idrogeno sul carbonio adiacente, e una costante di 2,3 Hz, caratteristica dell'accoppiamento con un idrogeno sul carbonio in posizione meta rispetto all'idrogeno che fornisce questo segnale. Il doppietto a 6,48 ppm ha una sola costante di accoppiamento di 2,3 Hz: questo significa che non sono presenti idrogeni nelle posizioni ad esso adiacenti, ma l'accoppiamento spin-spin avviene con un protone in posizione meta rispetto allo stesso. Il doppietto a 6,61 ppm, invece, è caratterizzato da una costante di accoppiamento di 8 Hz e quindi accoppia solamente con un idrogeno ad esso adiacente. In questo caso quindi abbiamo una selettività del 100% verso il prodotto desiderato.

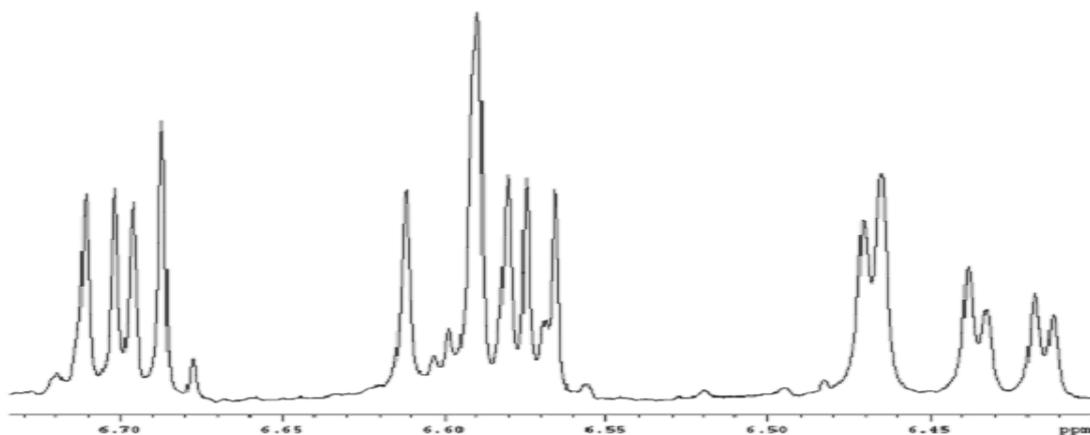


Figura 5.16. Ingrandimento sulla zona degli aromatici dello spettro $^1\text{H-NMR}$ del campione .

Gli altri segnali presenti in figura 5.21, sono stati attribuiti al catecolo non reagito tramite confronto con lo spettro $^1\text{H-NMR}$ del reagente puro.

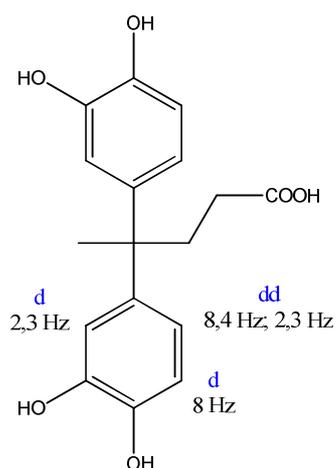


Figura 5.22. Struttura del prodotto ottenuto.

Se si fosse formato l'isomero per attacco in posizione orto rispetto all'ossidrile la molteplicità dei segnali aromatici sarebbe risultata completamente diversa. Si sarebbero infatti visti, in quel caso, due doppi doppietti e un triplo doppietto caratteristici della presenza di tre idrogeni non sostituiti adiacenti.

5.5 Sintesi di un derivato dell'acido difenolico, reazione di acido levulinico con resorcinolo

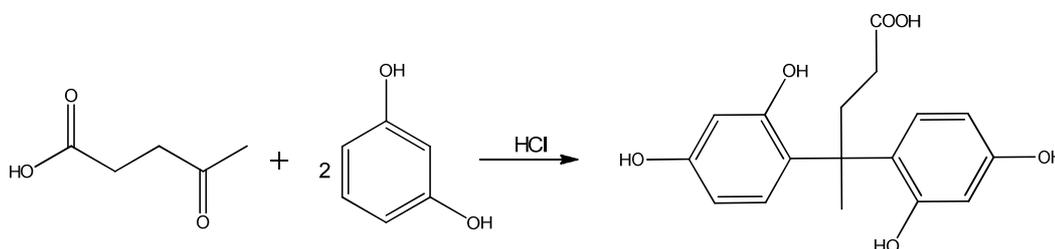


Figura 5.23. Reazione di sintesi del derivato dell'acido difenolico del resorcinolo.

Il resorcinolo è l'isomero del catecolo in cui i due ossidrili si trovano in posizione meta uno rispetto all'altro. È, quindi, possibile notare che i due gruppi agiscono sinergicamente nell'attivazione dell'anello per eventuali ulteriori sostituzioni.

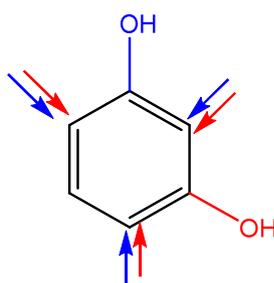


Figura 5.24. Risultato degli effetti additivi dei sostituenti sull'anello aromatico del resorcinolo.

Con l'utilizzo di questo reagente per la sintesi del prodotto, difficilmente si avranno problemi di isomeria dal momento che è molto improbabile una sostituzione sulla posizione al centro fra i due gruppi ossidrilici a causa dell'ingombro sterico mentre, grazie alla simmetria della molecola, i possibili attacchi su una delle altre posizioni attivate sono equivalenti. Proprio per questo motivo si è scelto di utilizzare anche tale prodotto nonostante non provenga principalmente da materiali di scarto di origine naturale. Inoltre, al contrario del catecolo, il composto derivante dalla sintesi con il resorcinolo, ha uno degli ossidrili sull'anello più stericamente ingombrato e quindi meno accessibile per reazioni successive. Questo porterebbe ad un prodotto finale con una percentuale di reticolazione più simile a quella che si ottiene con il bisfenolo A.

Al termine della reazione nel pallone si ha un prodotto fluido di colore bordeaux molto scuro e dalla notevole viscosità.

Il riconoscimento della struttura molecolare del composto è avvenuto in maniera abbastanza immediata tramite l'interpretazione dello spettro $^1\text{H-NMR}$ e lo studio, in particolare, della molteplicità dei segnali aromatici.

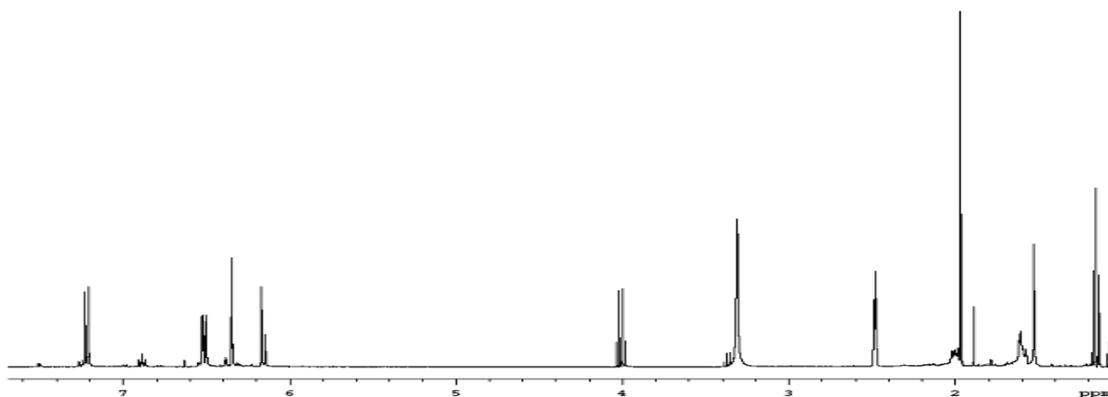


Figura 5.24. Spettro $^1\text{H-NMR}$ del campione .

I segnali caratteristici sono un doppietto con costante di accoppiamento di 2,4 Hz a 6,35 ppm, indicante l'accoppiamento con un idrogeno non sostituito in meta rispetto al protone che fornisce questo segnale, un doppio doppietto a 6,51 ppm con una costante di accoppiamento di 2,5 Hz e una di 8,4 Hz, che indica l'accoppiamento con un idrogeno adiacente e uno in meta rispetto a quello considerato, e un doppietto a 7,22 ppm la cui costante di accoppiamento è 8,4 Hz, prova della presenza di un idrogeno nella posizione adiacente. Ne risulta quindi che il prodotto è quello atteso con selettività del 100%.

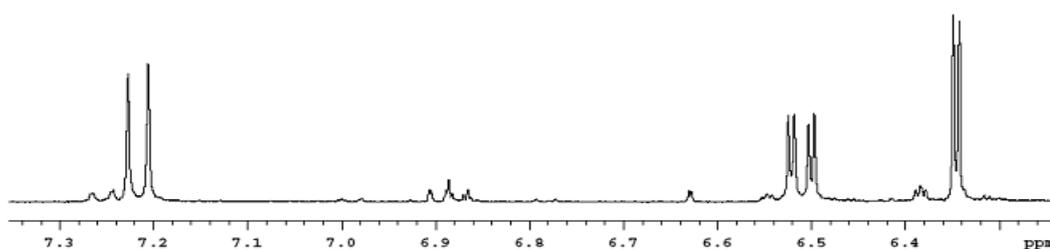


Figura 5.25. Ingrandimento sulla zona degli aromatici dello spettro $^1\text{H-NMR}$ del campione.

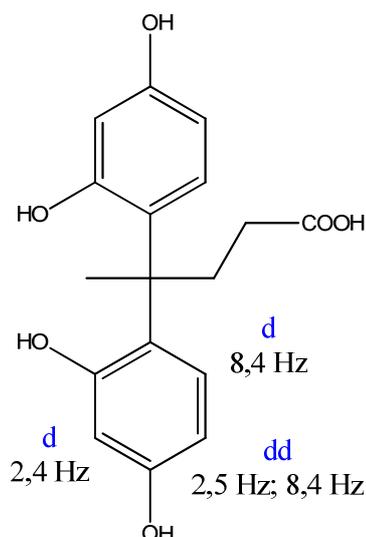


Figura 5.26. Struttura del prodotto ottenuto.

5.6 Semplificazione della fase di purificazione

I prodotti ottenuti sono stati purificati da eventuali residui di reagenti tramite successive estrazioni con solvente in imbuto separatore.

Nella prima estrazione sono stati utilizzati acqua, in cui è solubile l'acido levulinico, ed etilacetato, i cui sono solubili i composti fenolici. Dopo la separazione delle due fasi, a quella organica è stata aggiunta una soluzione satura di bicarbonato di sodio, la cui funzione è quella di rendere i prodotti sintetizzati solubili in acqua salificandoli, in modo da separarli dai reagenti fenolici che rimangono disciolti nell'etilacetato. Le due fasi vengono così nuovamente separate e quella acquosa neutralizzata con acido cloridrico al 10% v/v per modificare nuovamente la solubilità del prodotto verso la fase organica. Infine, è stata eseguita un'ulteriore estrazione con etere etilico per eliminare l'acqua.

La necessità di questo notevole numero passaggi per la purificazione dei prodotti sintetizzati potrebbe renderne complicato e oneroso l'eventuale scale-up. Sono state dunque analizzate le fasi di estrazione della reazione di sintesi dell'acido difenolico per verificare come si distribuiscono i reagenti residui in esse.

Sulla prima fase acquosa, separata dopo l'estrazione con etilacetato, sono stati eseguiti gli esperimenti $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$ in D_2O . I due esperimenti forniscono risultati concordanti che permettono di stabilire che in questo passaggio si separa l'acido levulinico, che ha infatti una solubilità in acqua a 25°C di $675 \text{ g/L}^{[32]}$. Nello spettro del protone si distinguono un singoletto a 2,19 ppm, identificativo del metile del gruppo chetonico, e due tripletti corrispondenti ai due metileni a 2,58 ppm e a 2,31 ppm.

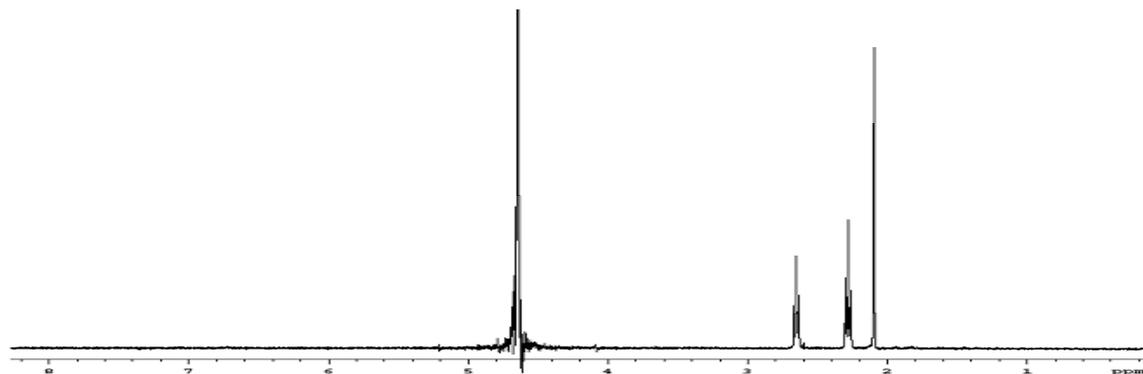


Figura 5.27. Spettro $^1\text{H-NMR}$ della fase acquosa estratta durante la purificazione dell'acido difenolico.

Nello spettro al carbonio compaiono tre segnali a 29,2 ppm, a 31,0 ppm e a 39,4 ppm corrispondenti rispettivamente al metile e ai due gruppi metilenici. Non si vedono i segnali dei carboni del carbossile e del chetone, ma questo poteva essere prevedibile poiché questi carboni in genere danno picchi molto poco intensi e sono necessari molte acquisizioni nello svolgimento dell'esperimento perché possano essere rilevabili sullo spettro.

È stata caratterizzata anche la fase organica, separata dopo l'aggiunta di bicarbonato di sodio, dal cui spettro $^1\text{H-NMR}$ si evince che in questa è solubile il fenolo che si evidenzia con un doppio doppietto a 6,79 ppm, un triplo doppietto a 6,85 ppm e un tripletto a 7,18 ppm.

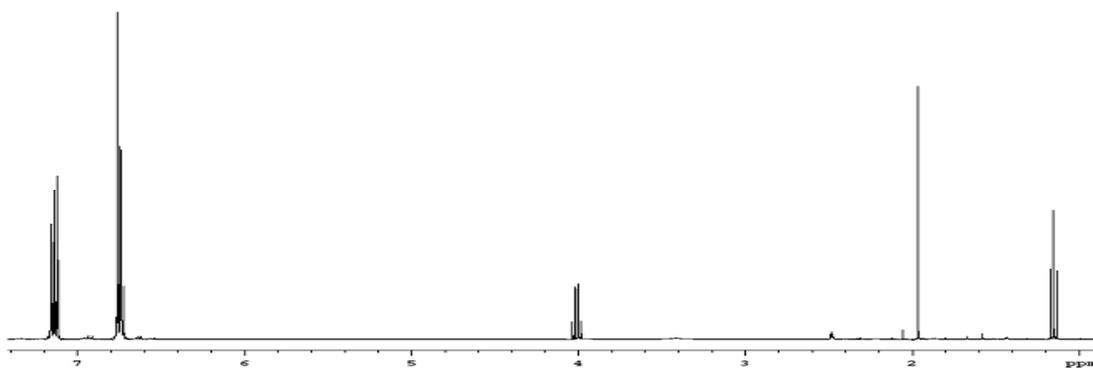


Figura 5.28. Spettro $^1\text{H-NMR}$ della fase organica estratta durante la purificazione dell'acido difenolico.

Eliminando il solvente da queste due fasi è possibile recuperare tutti i reagenti iniziali, tenendoli separati uno dall'altro. In questo modo sarebbe quindi possibile, in un eventuale processo industriale, ipotizzare di re-iniettare l'acido levulinico in acqua, che è il solvente di reazione, direttamente nel reattore. Il fenolo, invece, potrebbe essere reinserito dopo un processo di allontanamento del solvente.

Le solubilità dei composti fenolici utilizzati sono però differenti. E' infatti riportato che mentre fenolo, m-cresolo e guaiacolo hanno solubilità in acqua rispettivamente di 84 g/L a $20^\circ\text{C}^{[32]}$, 23 g/L a $20^\circ\text{C}^{[33]}$ e 15 g/L a $30^\circ\text{C}^{[34]}$, la solubilità del catecolo è di 450 g/L a $20^\circ\text{C}^{[35]}$ e quella del resorcinolo è 1400g/L sempre a $20^\circ\text{C}^{[36]}$. Questi ultimi due composti potrebbero perciò essere estratti in acqua con l'acido levulinico, in un unico passaggio.

Date le considerazioni fatte, per la reazione con il resorcinolo si è tentato di semplificare la fase di purificazione fermandosi al primo passaggio di separazione della fase acquosa, che dovrebbe contenere quindi i residui non reagiti di entrambi i prodotti di partenza. Nell'etilacetato, dovrebbe invece essere disciolto il prodotto. Questo è stato verificato tramite spettro $^1\text{H-NMR}$ in D_2O della fase acquosa, nella quale si è riscontrata la presenza sia dell'acido levulinico che del resorcinolo.

Si è dunque verificato che, in questo caso, la purificazione si può semplificare in un unico passaggio di estrazione.

6. SINTESI DEI GLICIDIL ETERI DEI DERIVATI DELL'ACIDO DIFENOLICO

Dopo aver verificato l'ottenimento dei derivati dell'acido difenolico e la loro selettività verso la forma desiderata, si è passati alla sintesi dei rispettivi glicidil eteri. È stata eseguita anche una prova di sintesi del diglicidil etere del bisfenolo A e dell'acido difenolico come riferimento per poter confrontare la percentuale di idrossili che hanno effettivamente eterificato per condensazione con l'epicloridrina, dal momento che la resa ottenibile può variare anche in base alla tecnica di reazione utilizzata.

6.1 Sintesi del diglicidil etere del bisfenolo A³

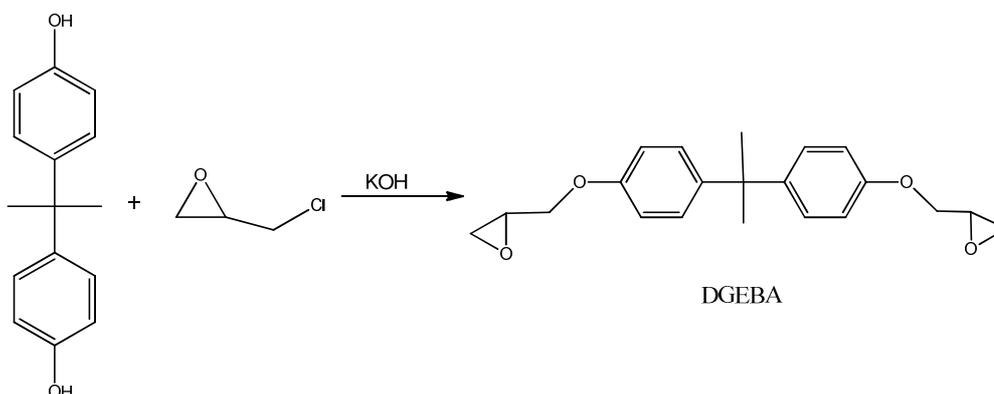


Figura 6.1. Reazione di sintesi del DGEBA.

Al termine della reazione nel pallone erano presenti una fase gommosa bianca, adesa all'ancoretta magnetica, e la fase acquosa.

Il diglicidil etere del bisfenolo A è stato caratterizzato tramite spettri ¹H-NMR, uno aggiungendo una goccia della soluzione acquosa direttamente in D₂O, un altro, in CDCl₃, registrato sul prodotto solido.

È noto dalla letteratura^[37], che l'epicloridrina ha un tempo di semi-vita in ambiente alcalino di 62 h e che la velocità di idrolisi aumenta di sette volte se la temperatura viene portata a soli 40°C. Poiché la soluzione è stata mantenuta a 50°C per un'ora,

³ Per semplicità, nella descrizione grafica delle reazioni di sintesi dei glicidil eteri, è stata rappresentata solo la formula di struttura degli isomeri desiderati.

successivamente è stata portata fino a 80°C e le analisi sono state eseguite ad una distanza di 24 ore, è facile pensare che l'epicloridrina non reagita si sia degradata, eccetto forse per qualche traccia. La conferma di ciò giunge dall'interpretazione dello spettro della fase acquosa che presenta dei segnali molto intensi tra 3,4 e 4,0 ppm che sono stati riconosciuti come glicerolo, prodotto ottenibile appunto dall'idrolisi dell'epicloridrina e molto solubile in acqua a temperatura ambiente.

Questo permette di dedurre che i segnali epossidici presenti nello spettro del prodotto derivino esclusivamente dal DGEBA.

Lo stesso ragionamento è valido anche per tutte le sintesi successive, nelle condizioni di reazione adottate sarà quindi sempre ipotizzata la scomparsa dell'epicloridrina.

La percentuale di gruppi ossidrilici che ha eterificato si calcola determinando l'intensità che il segnale derivante dai metileni dei gruppi epossidici del glicidil etere avrebbe dovuto avere se tutti gli ossidrili avessero reagito, e rapportandolo, successivamente, all'integrale che effettivamente si legge sullo spettro. L'intensità del segnale dei metileni dell'eossido relativo al 100% di conversione si trova correlandolo al segnale di un altro idrogeno della molecola scelto come riferimento che, in questo caso, possono essere gli idrogeni aromatici o quelli metilici.

Integrale Aromatici : N° H Aromatici = x : N° H epossidici tot

$$\%OH \text{ reagiti} = \frac{\text{Integrale Segnali Eossido Reali}}{x} \cdot 100$$

Dove x è l'integrale che i picchi degli epossidi avrebbero dovuto avere per il 100 % di conversione degli ossidrili e con "N° H epossidi tot" si intende il numero di idrogeni epossidici considerato che la molecola avrebbe avuto se tutti gli gruppi ossidrilici avessero reagito completamente.

In questo caso l'integrale totale dei segnali aromatici è 12,63 relativo ad otto idrogeni e se l'eossido avesse reagito su entrambi i gruppi ossidrilici della molecola avremmo due metileni epossidici, quindi quattro idrogeni.

$$12,63 : 8 = x : 4$$

$$x = \frac{12,63 \cdot 4}{8} = 6,18$$

$$\% OH reagiti = \frac{1,96}{6,18} \cdot 100 = 32 \%$$

Questo non prova la formazione del diglicidil etere (DGEBA) perché l'epossido potrebbe, in alcuni casi, aver reagito con un solo ossidrile del BPA.

6.2 Sintesi del diglicidil etere dell'acido difenolico

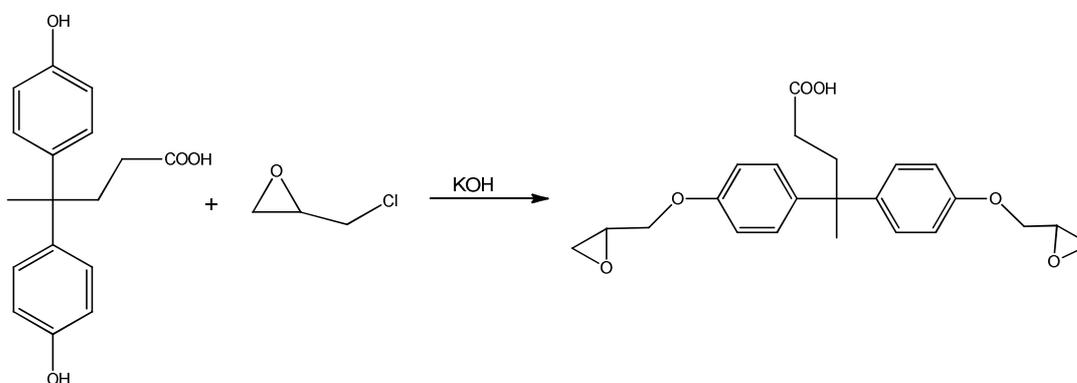


Figura 6.2. Reazione di sintesi del diglicidil etere dell'acido difenolico.

Il composto sintetizzato si presenta come un prodotto liquido di colore arancione ed è stato caratterizzato tramite spettro $^1\text{H-NMR}$ di una goccia di soluzione in D_2O . Non si è tentato di estrarre l'acqua per evitare che il prodotto polimerizzasse dal momento che si sarebbe dovuto riscaldare in evaporatore rotante.

Anche in questo caso è evidente la presenza di glicerolo ed è stato quindi possibile ricondurre la caratterizzazione alle considerazioni fatte per la sintesi del DGEBA sia per quanto riguarda i segnali dell'epossido, sia per la procedura di calcolo della conversione dei gruppi ossidrilici.

La somma dell'area dei picchi corrispondenti agli otto idrogeni aromatici del glicidil etere è 16,83, mentre il segnale del metilene dell'anello epossidico è 2,14. Si trova così, eseguendo i calcoli esplicitati nel paragrafo precedente, che il segnale dell'epossido a

conversione 100 % sarebbe dovuto essere 8,41. Dal rapporto tra questi due segnali si trova che gli ossidrili realmente eterificati sono il 25 % di quelli presenti.

Una verifica è stata eseguita svolgendo i calcoli considerando, al posto degli aromatici, il gruppo metilico che ha un integrale di 6,72 per tre atomi di idrogeno.

6.3 Sintesi del diglicidil etere del derivato difenolico del m-cresolo

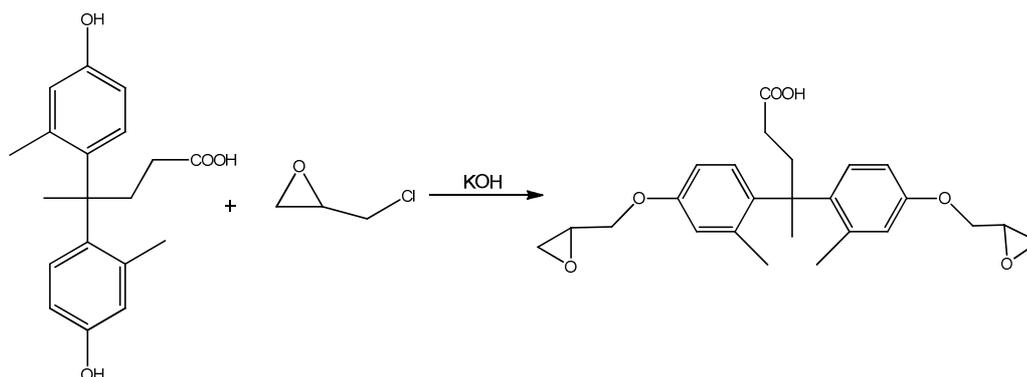


Figura 6.3. Reazione di sintesi del diglicidil etere del derivato dell'acido difenolico da m-cresolo

Il composto preparato per reazione tra l'epicloridrina e il derivato difenolico del m-cresolo ha l'aspetto di un fluido molto viscoso di colore marrone e solubile in acqua.

La determinazione delle caratteristiche molecolari è avvenuta tramite analisi dello spettro $^1\text{H-NMR}$ in DMSO- d_6 . In esso risulta evidente un intenso gruppo di picchi fra 3,2 e 3,7 ppm dovuto alla presenza del glicerolo, prodotto dell'idrolisi dell'epicloridrina.

In questo caso il riconoscimento dei picchi epossidici non è stato immediato poiché sono apparentemente presenti solo due segnali, a 2,63 ppm e a 2,98 ppm, invece dei tre attesi. Questo perché, in realtà, i due segnali appartenenti gruppo metilenico dell'anello epossidico sono sovrapposti.

Osservando l'ingrandimento di questi picchi, infatti, ci si accorge che il segnale a 2,63 ppm è costituito dalla sovrapposizione di quelli che sembrano due doppietti con costanti di accoppiamento grandi, ma non ben distinguibili da un doppio doppietto per la scarsa risoluzione dello spettro. Questa molteplicità è dovuta all'accoppiamento tra i due protoni del metilene epossidico tra di loro e con quello del rispettivo gruppo metinico adiacente.

Dopo l'individuazione dei picchi si è proceduto al calcolo della conversione degli ossidrili con il metodo precedentemente visto, considerando il valore pari ad 1,00 per l'integrale del segnale dei due idrogeni epossidici e 12,12 quello dei sei idrogeni aromatici.

Ne risulta che complessivamente hanno reagito 16 % degli ossidrili.

6.4 Sintesi del diglicidil etere del derivato difenolico del guaiacolo

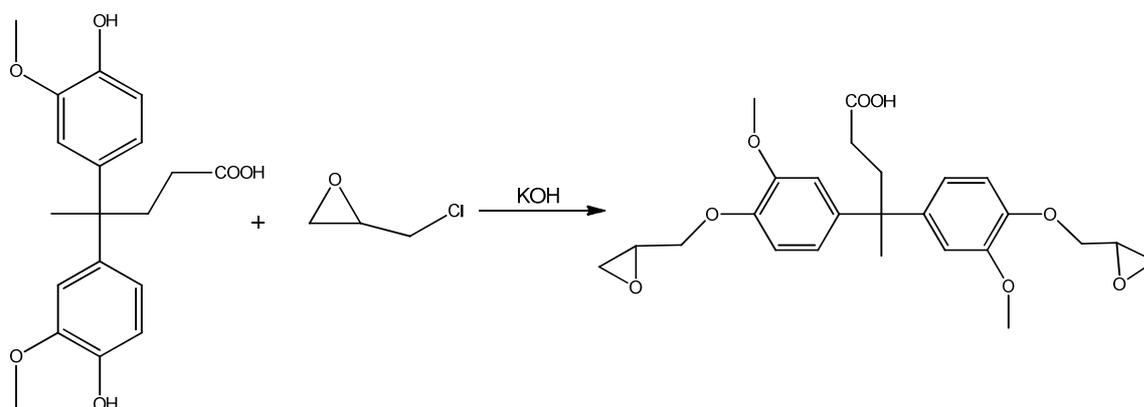


Figura 6.4. Reazione di sintesi del diglicidil etere del derivato dell'acido difenolico da guaiacolo.

Dalla reazione fra l'epicloridrina e il derivato dell'acido difenolico sintetizzato con il guaiacolo è risultato un prodotto di colore verde molto scuro, solubile in acqua che è stato caratterizzato tramite spettro $^1\text{H-NMR}$ di una soluzione in D_2O .

Nella zona centrale dello spettro, fra 3,2 e 4,2 ppm, è presente il segnale del prodotto di idrolisi dell'epicloridrina, che, come nei casi precedenti, permette di considerare i picchi epossidici come tutti appartenenti all'eossido reagito con il derivato difenolico. Utilizzando questi ultimi, è stata quindi calcolata la percentuale di ossidrili che ha reagito, con la stessa proporzione usata per il DGEBA. In questo caso, l'integrale del metilene epossidico è 4,38, mentre i sei idrogeni aromatici hanno un'area complessiva dei picchi pari a 10,32. L'intensità del segnale del picco a conversione del 100 % dovrebbe essere 6,88, quindi la conversione degli ossidrili in eteri è del 63 %, rispetto al numero di ossidrili totale presenti nella soluzione di reazione.

6.5 Sintesi del tetraglicidil etere del derivato difenolico del catecolo

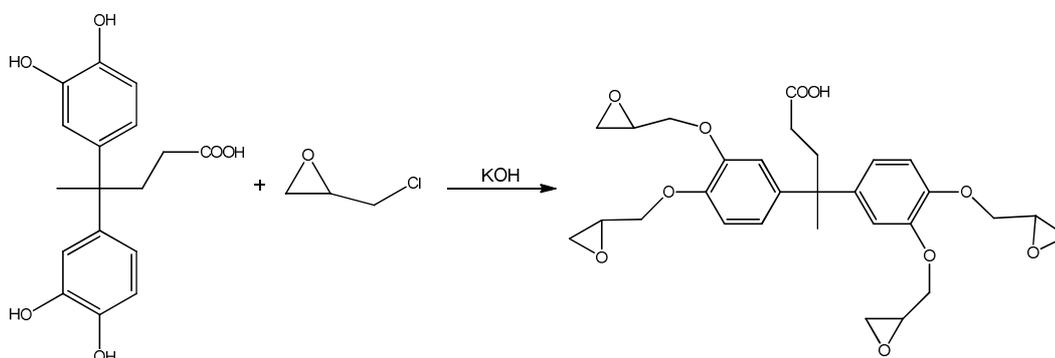


Figura 6.5. Reazione di sintesi del tetraglicidil etere del derivato dell'acido difenolico da catecolo.

L'epossido del derivato dell'acido difenolico sintetizzato con il catecolo è un solido verde molto scuro perfettamente insolubile in acqua a temperatura ambiente e completamente adeso all'ancoretta magnetica al termine della reazione.

Il prodotto è stato analizzato tramite $^1\text{H-NMR}$ in DMSO-d_6 .

I picchi del gruppo metilenico dell'epossido, alla cui somma degli integrali è stato attribuito valore 2, si trovano a 2,65 ppm e a 2,73 ppm. Dalla proporzione tra l'integrale dei segnali aromatici, 4,21 corrispondenti a sei idrogeni, e il numero degli idrossili presenti sul reagente difenolico, questa volta quattro, si calcola l'integrale che avrebbe dovuto avere il gruppo metilenico dell'epossido per una conversione degli ossidrilici del 100 %, sia 5,61. Dal rapporto tra il valore reale di quest'ultimo picco e quello calcolato, si evince che il 36 % dei gruppi ossidrilici ha reagito per dare il corrispondente etere.

La caratterizzazione della soluzione di reazione è stata eseguita tramite interpretazione dello spettro $^1\text{H-NMR}$ in D_2O e anche qui la presenza del segnale del glicerolo ha riconfermato il fenomeno di idrolisi del epichloridrina. Dal momento che non sono presenti i segnali epossidici, è possibile affermare che il prodotto sia completamente insolubile in acqua.

6.6 Sintesi del tetraglicidil etere del derivato difenolico del resorcinolo

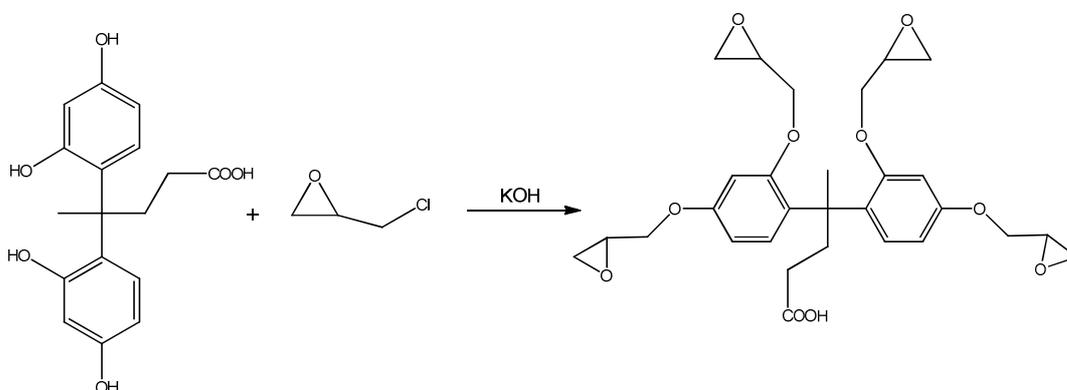


Figura 6.6. Reazione di sintesi del tetraglicidil etere del derivato dell'acido difenolico da resorcinolo.

Il prodotto di eterificazione dell'acido difenolico derivato dal resorcinolo è un solido amorfo di colore marrone molto scuro, insolubile in acqua.

Le caratterizzazioni eseguite sono state $^1\text{H-NMR}$ e lo spettro al carbonio DEPT operando nelle condizioni necessarie per differenziare tra di loro i gruppi metilenici dai metilici e metinici.

Se la reazione ha avuto esito positivo, nella molecola sintetizzata devono essere presenti due segnali di metileni nella zona tra 40 e 80 ppm, uno appartenente all'anello epossidico, l'altro, caratterizzante del gruppo $-\text{OCH}_2-$, che si forma per eterificazione dell'ossidrilico. Con l'esperimento DEPT viene subito palesata la presenza di entrambi i segnali, il primo a 44 ppm, il secondo a 69 ppm.

Verificata, dunque, l'avvenuta reazione si è passati all'analisi dei picchi dello spettro $^1\text{H-NMR}$ per calcolare la percentuale di idrossili che ha reagito. La somma dei segnali corrispondenti ai due idrogeni epossidici, 2,79 ppm e a 2,91 ppm, ha integrale 1,7, mentre l'integrale dei segnali dei sei idrogeni aromatici è 4,17. Da questi si calcola il valore che avrebbe dovuto avere il segnale epossidico se tutti e quattro gli ossidrili del derivato dell'acido difenolico avessero reagito, cioè 5,56. Da questo si può ricavare la conversione, ovvero il numero totale di idrossili eterificati, cioè il 30 %.

CONCLUSIONI

7. CONCLUSIONI

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di sintetizzare possibili sostituti del bisfenolo A, partendo dall'acido difenolico, ma sfruttando composti di origine naturale per sostituire il fenolo nella sua sintesi.

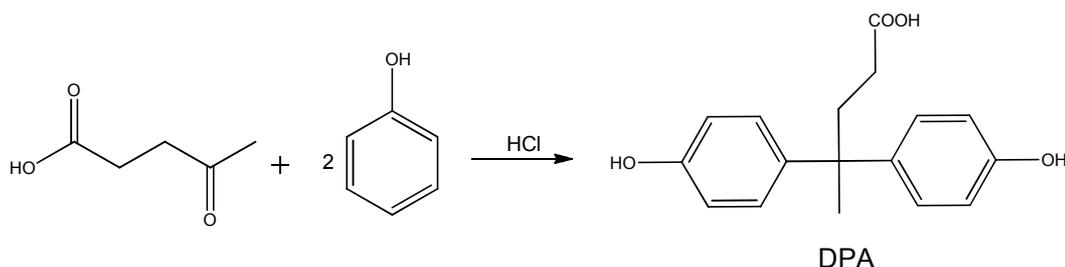
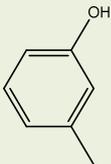


Figura 7.1. Reazione di sintesi del DPA.

L'obiettivo principale è stato verificare che il prodotto maggioritario delle reazioni fosse l'isomero con i gruppi ossidrilici posizionati in para rispetto al carbonio quaternario centrale della molecola da cui potere poi ottenere una catena di prepolimero lineare, dalla reazione di condensazione con l'epicloridrina.

Dalla caratterizzazione dei prodotti sintetizzati, si evince che in tutte le reazioni è stato ottenuto il prodotto desiderato, con evidenti differenze sulla possibilità di formazione di isomeri, sulle rese e sulla conversione verso i rispettivi glicidil eteri, calcolata sulla percentuale di ossidrilici che hanno eterificato.

In tabella 7.1 sono riportati i dati ottenuti nelle diverse sintesi.

NOME e STRUTTURA del COMPOSTO FENOLICO USATO	RESA MASSIMA	ISOMERI OTTENIBILI	SELETTIVITÀ ISOMERO p-p'	% OH ETERIFICATI
m-cresolo 	25%	p-p'; o-o'; p-o'	34%	16%

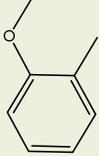
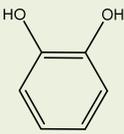
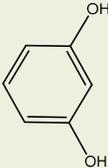
<p>guaiacolo</p> 	19%	p-p': m-m'; p-m'	55%	63%
<p>catecolo</p> 	38%	p-p'	100%	36%
<p>resorcinolo</p> 	65%	p-p'	100%	30%

Tabella 7.1. Schema riassuntivo dei dati ottenuti.

Valutando i dati raccolti dalle prove di sintesi si può subito notare che il prodotto ottenuto con il m-cresolo è forse il peggiore dei candidati per la sostituzione del bisfenolo A. La resa e la selettività ottenute sono, infatti, piuttosto basse così come la conversione verso la formazione del successivo glicidil etere.

Il derivato sintetizzato con il guaiacolo presenta una resa decisamente bassa e una non migliore selettività, ma ha una percentuale di ossidrili convertiti a formare il glicidil etere elevata, più del doppio di quella ottenuta con il BPA (32%) nelle stesse condizioni operative. Il confronto è necessario poiché la resa della reazione di eterificazione dipende dalla tecnica utilizzata.

Interessante potrebbe essere continuare il lavoro di ricerca cercando di migliorare la resa della reazione di sintesi del derivato difenolico e studiando le proprietà finali di una resina sintetizzata a partire dalla miscela dei tre isomeri di questo composto, vista la sua alta conversione nella reazione di addizione del gruppo epossidico.

È necessario considerare anche che la fase di purificazione di questi prodotti prevede diversi passaggi di estrazione con solvente, cosa da non sottovalutare in previsione di un

futuro scale-up, sia per quanto riguarda la progettazione dell'eventuale impianto, sia per il costo relativo all'uso e al recupero di solventi diversi ed in notevoli quantità. Un vantaggio di ciò potrebbe essere, invece, il fatto che i reagenti possono essere recuperati separati e purificati, rendendo ipotizzabile la possibilità di riciclarli re-inserendoli nel reattore.

La sintesi condotta con catecolo non mostra rese eccezionali, ma ha il vantaggio di avere totale selettività verso il prodotto desiderato e i risultati ottenuti dalla reazione con l'epicloridrina per la formazione del glicidil etere, risultano paragonabili a quelli forniti dalla reazione con bisfenolo A, in relazione alla percentuale di gruppi idrossilici eterificati.

Un'altra strada per ricerche future potrebbe, quindi, essere quella di indagare le proprietà di materiali sintetizzati a partire dal tetraglicidil etere del derivato del catecolo che, avendo quattro sostituenti epossidici, darebbe origine a resine con una maggior densità di reticolazione.

La prima impressione è, dunque, che il candidato migliore a sostituire il bisfenolo A sia il prodotto sintetizzato a partire da acido levulinico e resorcinolo, considerando che è l'unico con resa discreta, assenza di forme isomeriche e conversione di ossidrili nella sintesi del corrispondente glicidil etere con percentuale vicina a quella ottenuta con il BPA. Inoltre, dato che i due gruppi ossidrilici in orto rispetto al metile quaternario sono stericamente piuttosto ingombrati quindi probabilmente meno soggetti a partecipare alla reazione di eterificazione, è ipotizzabile l'ottenimento della catena di prepolimero lineare e di conseguenza di un materiale finale con proprietà più simili a quelle delle resine epossidiche attualmente prodotte da bisfenolo A ed epicloridrina.

L'unico inconveniente è che, essendo il resorcinolo da fonte naturale prodotto principalmente da estrazione da piante e non come materiale di scarto, il suo costo è maggiore di quello degli altri composti fenolici testati. Una soluzione potrebbe essere quella di valutare la progettazione di un impianto di valorizzazione degli scarti di produzione dell'olio di argan^[29], anche se ciò è concepibile solo su piccola scala.

Si deve anche considerare che per questo prodotto, così come per il derivato dal catecolo, poiché solubili in acqua, la purificazione si riduce ad un solo passaggio, con il vantaggio

che entrambi i reagenti iniziali, acido levulinico e composto fenolico, vengono estratti rimanendo nello stesso solvente utilizzato per la reazione.

Per il derivato del resorcinolo bisognerebbe, quindi, fare un bilancio economico, per verificare se le più semplici operazioni di purificazione potrebbero compensare il maggior costo del reagente.

È opportuno, infine, ricordare che questo progetto si sviluppa all'interno di uno più ampio che ha come obiettivo anche la sostituzione dell'epicloridrina, vista la sua pericolosità per la salute umana. La sua veloce trasformazione a glicerolo in ambiente basico^[31], infatti, riduce i rischi dovuti al contatto con essa, ma non li elimina, soprattutto negli ambienti di lavoro in cui viene usata.

Dal punto di vista industriale, i prezzi sono un fattore cruciale per la scelta o l'esclusione di un possibile reagente. In questo caso però, dal momento che la produzione dei composti studiati si basa ancora, su larga scala, sull'industria petrolchimica, i dati non sarebbero stati rappresentativi del loro costo relativo alla produzione da biomassa. Quest'ultima è, infatti, per la maggior parte, in fase di scale-up, a livello anche di impianti dimostrativi, ma non ancora pronti per la produzione industriale. Ad oggi, probabilmente, i prezzi dei reagenti "bio" rimangono più alti di quelli degli stessi prodotti da petrolchimica, ma visti gli studi^{[22][25][26][27][28]} che si stanno portando avanti per l'ottimizzazione dei processi e grazie al previsto aumento del prezzo del petrolio a causa della sua sempre minore disponibilità, la differenza è destinata a diminuire.

La chimica da biomassa deve, quindi, continuare ad essere una tematica centrale della ricerca, in modo da giungere preparati per la risoluzione delle problematiche che si presenteranno nel prossimo futuro, avendo già delle possibili alternative.

PARTE SPERIMENTALE

8. SOLVENTI E REAGENTI

I prodotti e i solventi sono stati forniti dalla Sigma-Aldrich e utilizzati tal quali.

9. CARATTERIZZAZIONE DEI PRODOTTI

Per i prodotti di partenza, per i campioni dei derivati dell'acido difenolico sintetizzati e dei rispettivi glicidil eteri sono stati registrati gli spettri $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, NOE, DEPT e HMBC con spettrometri Varian "Mercury 400" e Varian "Inova 600" operanti rispettivamente a 400 e 600 MHz per il protone.

I campioni sono stati preparati in soluzione di cloroformio deuterato (CDCl_3), di dimetilsolfossido deuterato (DMSO-d_6) e di acetonitrile deuterato (CD_3CN), i quali hanno TMS come riferimento interno, o di acqua deuterata (D_2O) utilizzando DSS come riferimento interno, scelti sulla base della solubilità dei composti analizzati.

10. SINTESI DEI DERIVATI DELL'ACIDO DIFENOLICO⁴

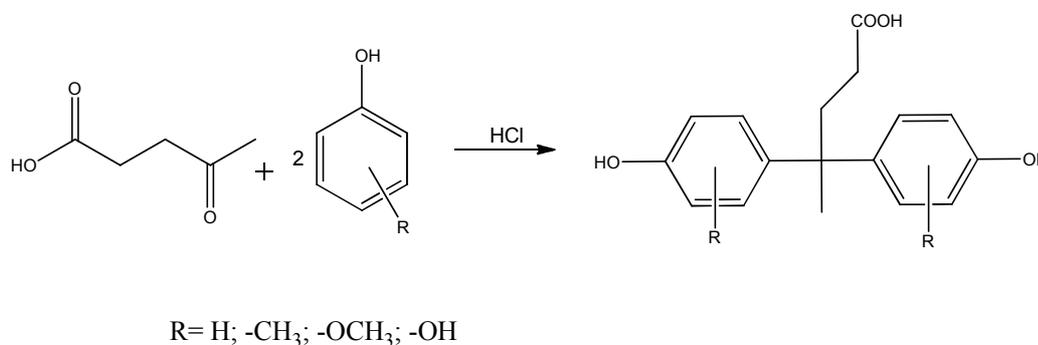


Figura 10.1. Reazione di sintesi dei derivati dell'acido difenolico.

La tecnica di sintesi dell'acido difenolico e dei suoi derivati, prevede una reazione catalizzata da un acido di Brønsted, generalmente è stato usato acido cloridrico concentrato.

⁴ Per semplicità è stata rappresentata graficamente solo la formula di struttura generica degli isomeri desiderati.

Per le reazioni si è utilizzato un pallone a tre colli da 100 ml dotato di agitazione magnetica, termometro e sistema refrigerante. Il tutto è posto in un bagno a olio di silicone su piastra riscaldante.

Le reazioni sono state condotte ad una temperatura tra i 90° e i 100° C per tempo variabile.

Inizialmente nel pallone di reazione sono stati inseriti nell'ordine 1,4 ml di acqua e 1,8 ml di acido cloridrico al 37% v/v. Successivamente sono stati aggiunti l'acido levulinico, 1,4 mL (0,017 mol), e i derivati fenolici in rapporto stechiometrico ed è stato acceso il sistema riscaldante.

Al termine del tempo di reazione, i prodotti ottenuti sono stati purificati da eventuali residui di reagenti tramite estrazioni con solvente in imbuto separatore. Le operazioni sono state variate sulla base della solubilità dei reagenti fenolici.

Per i composti fenolici solubili in acqua è stata eseguita una sola estrazione con etilacetato.

Per i composti fenolici non solubili in acqua, dopo aver separato acqua ed etilacetato, alla fase organica è stata aggiunta una soluzione satura di bicarbonato di sodio. Dopo agitazione, le due fasi sono state nuovamente separate e quella acquosa neutralizzata con acido cloridrico al 10% v/v. È stata quindi eseguita un'ulteriore estrazione con etere etilico al fine di eliminare l'acqua che potrebbe interferire nelle successive analisi.

Il solvente è stato poi eliminato per distillazione a pressione ridotta in evaporatore rotante e il prodotto risultante lasciato per qualche ora alla pompa da vuoto per eliminarne le tracce residue.

Per la reazione con il fenolo sono stati usati 3,30 g (0,034 mol) di questo reagente e il tempo di conduzione è stato di 21 ore, con una resa del 23 %.

¹H-NMR (400 MHz, in DMSO-d6)

1,45 ppm (s, 3H, -CH₃); 1,90 ppm (t, 2H, -CH₂); 2,19 ppm (t, 2H, -CH₂); 6,63 ppm (dd, 4H, CH aromatico); 6,95 ppm (dd, 2H, 4H aromatico);

Per la reazione con il m-cresolo sono stati usati 3,6 mL (0,034 mol) di questo reagente e il tempo di conduzione è stato di 46 ore, con una resa del 25 %.

¹H-NMR (400 MHz, in DMSO-d₆)

1,58 ppm (s, 3H, -CH₃); 2,10 ppm (m, 2H, -CH₂); 2,25 ppm (m, 2H, -CH₂); 2,26 ppm (s, 6H, Ar-CH₃); 6,74 ppm (d, 2H, CH aromatico); 6,93 ppm (dd, 2H, CH aromatico); 7,34 ppm (d, 2H, CH aromatico)

Per la reazione con il guaiacolo sono stati usati 3,7 mL (0,034 mol) di questo reagente e il tempo di conduzione è stato di 43 ore, con una resa del 19 %.

¹H-NMR (600 MHz, in CD₃CN)

1,57 ppm (s, 3H, -CH₃); 2,07 ppm (m, 2H, -CH₂); 2,18 ppm (m, 2H, -CH₂); 3,79 ppm (s, 6H, Ar-OCH₃); 6,53 ppm (d, 2H, CH aromatico); 6,56 ppm (dd, 2H, CH aromatico); 6,79 ppm (d, 2H, CH aromatico)

Per la reazione con il catecolo sono stati usati 3,74 g (0,034 mol) di questo reagente e il tempo di conduzione è stato di 23 ore, con una resa del 38 %.

¹H-NMR (400 MHz, in DMSO-d₆)

1,38 ppm (s, 3H, -CH₃); 1,92 ppm (t, 2H, -CH₂); 2,12 ppm (t, 2H, -CH₂); 6,43 ppm (dd, 2H, CH aromatico); 6,48 ppm (d, 2H, CH aromatico); 6,61 ppm (d, 2H, CH aromatico)

Per la reazione con il resorcinolo (JE33) sono stati usati 3,74 g (0,034 mol) di questo reagente e il tempo di conduzione è stato di 48 ore, con una resa del 65 %.

¹H-NMR (400 MHz, in DMSO-d₆)

1,53 ppm (s, 3H, -CH₃); 1,60 ppm (t, 2H, -CH₂); 2,00 ppm (t, 2H, -CH₂); 6,53 ppm (d, 2H, CH aromatico); 6,51 ppm (dd, 2H, CH aromatico); 7,22 ppm (d, 2H, CH aromatico)

11. SINTESI DEI GLICIDIL ETERI DEI DERIVATI DELL'ACIDO DIFENOLICO

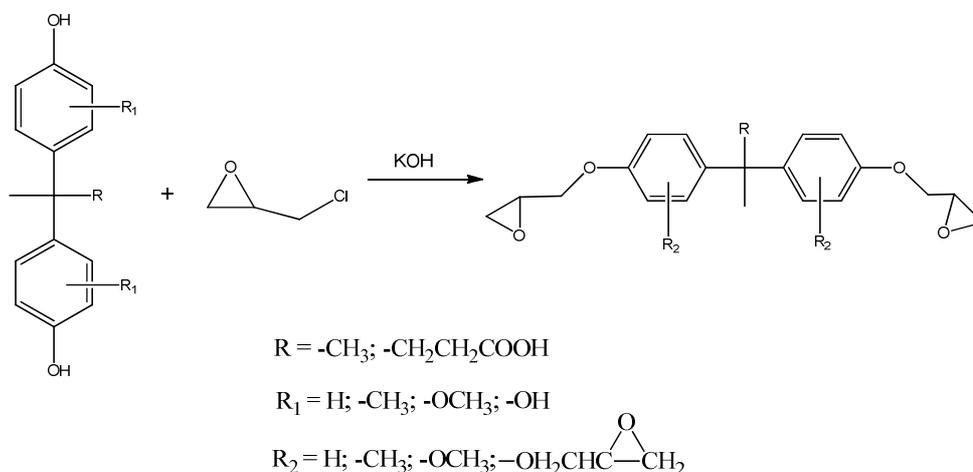


Figura 11.1. Reazione di sintesi dei glicidil eteri.

In una prima fase della sintesi dei glicidil eteri dei derivati dell'acido difenolico, è prevista la salificazione dei gruppi ossidrilici di questi ultimi. A tale scopo, in una pallone da 100 mL ad un collo vengono disciolti KOH, sotto forma di pellets e in eccesso rispetto alle quantità stechiometriche, e i derivati precedentemente descritti in 30 mL di etanolo. Il tutto è stato poi posto sotto agitazione magnetica e una volta osservata la solubilizzazione completa dei composti, è stato eliminato il solvente tramite distillazione a pressione ridotta mediante evaporatore rotante per 3 ore a 40°C e, infine, i sali ottenuti sono stati asciugati alla pompa da vuoto per 1 ora.

Terminata la fase preliminare, si è passati alla reazione vera e propria la cui tecnica prevede l'utilizzo di una pallone da 100 mL a tre colli dotato di agitazione magnetica, termometro, sistema refrigerante, posto in bagno a olio di silicone su piastra riscaldante.

Nel pallone vengono inseriti il sale di potassio dei derivati dell'acido difenolico e l'epicloridrina disciolti in 25 mL d'acqua. La soluzione è stata mantenuta sotto agitazione magnetica per 30 minuti a temperatura ambiente, poi portata a 50°C per 1 ora e, infine, a 80°C per 10 minuti.

Per la sintesi del diglicidil etere del bisfenolo A sono stati usati 0,44g (7,9 mmol) di KOH, 0,68 g (2,9 mmol) di BPA e 0,52 mL (6,6 mmol) di ECH. Il prodotto, che si

presenta come una fase gommosa bianca, è stato prelevato dal pallone di reazione con una spatola, lavato con acqua abbondante e lasciato ad asciugare.

¹H-NMR (400 MHz, in CDCl₃)

1,62 (s, 3H, -CH₃); 2,73 ppm (1H, -OCH₂ epossidico); 2,88 ppm (1H, -OCH₂ epossidico); 3,34 ppm (1H, -OCH epossidico); 6,81 ppm (dd, 4H, CH aromatico); 7,14 ppm (dd, 4H, CH aromatico)

Per la sintesi del diglicidil etere del acido difenolico sono stati usati 0,23 g (4,1 mmol) di KOH, 0,45 g (1,6 mmol) di DPA e 0,3 mL (3,5 mmol) di ECH.

Il prodotto è solubile in acqua, che ha assunto un colore arancione, ed è stato analizzato senza ulteriore trattamenti.

¹H-NMR (600 MHz, in D₂O)

1,45 ppm (s, 3H, -CH₃); 1,90 ppm (t, 2H, -CH₂); 2,19 ppm (t, 2H, -CH₂); 2,63 ppm (1H, -OCH₂ epossidico); 2,81 ppm (1H, -OCH₂ epossidico); 3,18 ppm (1H, -OCH epossidico); 6,63 ppm (dd, 4H, CH aromatico); 6,95 ppm (dd, 4H, CH aromatico)

Per la sintesi del diglicidil etere del derivato dell'acido difenolico sintetizzato con m-cresolo sono stati usati 0,22 g (3,9 mmol) di KOH, 0,47 g (1,5 mmol) di acido difenolico sostituito e 0,3 mL (3,3 mmol) di ECH.

Il prodotto è solubile in acqua alla quale conferisce una colorazione marrone. Una parte di esso è stata privata del solvente mediante distillazione a pressione ridotta in evaporatore rotante a 30°C per circa un ora.

¹H-NMR (400 MHz, in DMSO-d₆)

1,58 ppm (s, 3H, -CH₃); 2,10 ppm (m, 2H, -CH₂); 2,25 ppm (m, 2H, -CH₂); 2,26 ppm (s, 6H, Ar-CH₃); 2,63 ppm (2H, -OCH₂ epossidico); 2,98 ppm (1H, -OCH epossidico); 6,74 ppm (d, 2H, CH aromatico); 6,93 ppm (dd, 2H, CH aromatico); 7,34 ppm (d, 2H, CH aromatico)

Per la sintesi del diglicidil etere del derivato dell'acido difenolico sintetizzato con guaiacolo sono stati usati 0,22 g (3,9 mmol) di KOH, 0,52 g (1,5 mmol) di acido difenolico sostituito e 0,5 mL (6,6 mmol) di ECH.

Il prodotto è solubile in acqua che assume una colorazione verde ed è stato analizzato senza ulteriori trattamenti

¹H-NMR (600 MHz, in D₂O)

1,57 ppm (s, 3H, -CH₃); 2,07 ppm (m, 2H, -CH₂); 2,18 ppm (m, 2H, -CH₂); 2,63 ppm (1H, -OCH₂ epossidico); 2,79 ppm (1H, -OCH₂ epossidico); 3,25 ppm (1H, -OCH epossidico); 3,79 ppm (s, 6H, Ar-OCH₃); 6,53 ppm (d, 2H, CH aromatico); 6,56 ppm (dd, 2H, CH aromatico); 6,79 ppm (d, 2H, CH aromatico)

Per la sintesi del diglicidil etere del derivato dell'acido difenolico sintetizzato con catecolo sono stati usati 0,47 g (8,3 mmol) di KOH, 0,52 g (1,6 mmol) di acido difenolico sostituito e 0,5 mL (13,3 mmol) di ECH.

Il prodotto, che si presenta come un solido di colore verde scuro, è stato lavato con acqua abbondante, filtrato e privato delle tracce di solvente mediante distillazione a pressione ridotta in evaporatore rotante.

¹H-NMR (400 MHz, in DMSO)

1,38 ppm (s, 3H, -CH₃); 1,92 ppm (t, 2H, -CH₂); 2,12 ppm (t, 2H, -CH₂); 2,65 ppm (1H, -OCH₂ epossidico); 2,73 ppm (1H, -OCH₂ epossidico); 3,25 ppm (1H, -OCH epossidico); 6,43 ppm (dd, 2H, CH aromatico); 6,48 ppm (d, 2H, CH aromatico); 6,61 ppm (d, 2H, CH aromatico);

Per la sintesi del diglicidil etere del derivato dell'acido difenolico sintetizzato con resorcinolo sono stati usati 0,49 g (8,7 mmol) di KOH, 0,48 g (1,5 mmol) di acido difenolico sostituito e 1,0 mL (13,3 mmol) di ECH.

Il prodotto, che si presenta come un solido di colore marrone molto scuro, è stato filtrato, lavato abbondantemente con acqua e privato delle tracce di solvente mediante distillazione a pressione ridotta in evaporatore rotante.

¹H-NMR (400 MHz, in DMSO)

1,53 ppm (s, 3H, -CH₃); 1,60 ppm (t, 2H, -CH₂); 2,00 ppm (t, 2H, -CH₂); 2,79 ppm (1H, -OCH₂ epossidico); 2,81 ppm (1H, -OCH₂ epossidico); 3,29 ppm (1H, -OCH epossidico); 6,53 ppm (d, 2H, CH aromatico); 6,51 ppm (dd, 2H, CH aromatico); 7,22 ppm (d, 2H, CH aromatico)

BIBLIOGRAFIA

1. P. T. Anastas, J. C. Warner, "*Green chemistry: theory and practice*", Oxford University Press, New York (1998)
2. M. M. Kirchhoff, "*Promoting sustainability through green chemistry*", Resources, Conservation and Recycling, **44**, 237-243 (2005)
3. J. O. Metzger, M. Eissen, "*Concepts on the contribution of chemistry to a sustainable development. Renewable raw materials*", R. C. Chimie, **7**, 569-581 (2004)
4. F. Trifirò, "*Il presente, il passato e il futuro di una chimica da biomasse*", La chimica e l'industria, **4**, 70-75 (2011)
5. T. Werpy, G. Petersen, "*Top add-value chemicals from biomass*", Pacific Northwest National Laboratory (2004)
6. L. Piergiovanni, S. Limbo "*Food Packaging*", Springer-Verlag, Italia, 239-258 (2010)
7. F. Trifirò, "*Quali strategie per la chimica di fronte a materie prime diverse?*", La chimica e l'industria, **6**, 146-151 (2008)
8. D. K. Platt, "*Biodegradable polymer: market report*", Smithers Rapra Press (2007)
9. J. -M. Raquez, M. Deléglise, M. -F. Lacrampe, P. Krawczak "*Thermosetting (bio)materials derived from renewable resources. A critical review*", Progress in polymer science, **35**, 487-509 (2010)
10. A. Azzola, "*Ottimizzazione degli stampi e analisi del processo RTM per materiali compositi fibrorinforzati*", Tesi di laurea specialistica in Ingegneria dei Processi Industriali, a.a. **2008-2009**, Politecnico di Milano
11. J. McMurry, "*Chimica organica*", Piccin, Padova (2008)
12. G. C. Eastmond, A. Ledwith, S. Russo, P. Sigwalt, "*Comprehensive polymer science*", Pergamon Press, **7**, 667-696 (1989)
13. L. N. Vandenberg, R. Hauser, M. Marcus, N. Olea, W. V. Welshons, "*Human exposure to Bisphenol A (BPA), Review*", Reproductive Toxicology, **24**, 139-177 (2007)
14. K. J. Saunders, "*Organic Polymer Chemistry*", Chapman and Hall, New York (1988)

15. C. Aouf, C. Le Guernevé, S. Caillol, H. Fulcrand, “*Study of the O-glycidylation of natural phenolic compounds. The relationship between phenolic structure and the reaction mechanism*”, Tetrahedron, **69**, 1345-1353 (2013)
16. A. K. Giri, “*Genetic toxicology of epychlorohydrine: A review.*”, Mutation Research, **386**, 25-38 (1997)
17. B. M. Bell et Al., “*Glycerin as Renewable Feedstock for Epycholohydrin Production. The GTE Process*”, Clean, **38**, 657-661 (2008)
18. A. Kolman, M. Chovanec, S. Osterman-Golkar, “*Genotoxic effects of ethylene oxide, propylene oxide and epichlorohydrin in humans: Update review (1990-2001)*”, Mutation Research, **512**, 173-194 (2002)
19. A. O. Han, L. T. Drzal, “*Curing characteristics of carboxyl functionalized glucose resin and epoxy resin*”, European Polymer Journal, **39**, 1377-1384 (2003)
20. J. J. Bozell et Al., “*Production of levulinic acid and use as platform chemical for derived product*”, Resources, Conservation and Recycling, **28**, 227-239 (2000)
21. X. Yu, Y. Guo, K. Li, X. Yang, L. Xu, Y. Guo, J. Hu, “*Catalytic synthesis of diphenolic acid from levulinic acid over cesium partly substituted Wells-Dawson type heteropolyacid*”, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **290**, 44-53 (2008)
22. D. J. Hayes, J. Ross, M. H. B. Hayes, S. Fitzpatrick, “*Biorefineries-Industrial Processes and Products*”, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, Chap. **7**, (2005)
23. H.-K. Seo, S. Ameen, M. S. Akhatar, H. S. Shin, “*Structural, morphological and sensing properties of layered polyaniline nanosheets towards hazardous phenol chemical*”, Talanta, **104**, 219-227 (2013)
24. R. J. Schimidt, “*Industrial catalytic process-Phenol production*”, Applied catalysis A: General, **280**, 89-103 (2005)
25. T. Yoshicaw et Al., “*Production of phenols from lignin via depolymerization and catalytic cracking*”, Fuel Processing Technology, **108**, 69-75 (2013)
26. Wahyudiono, M. Sasaki, M. Goto, “*Recovery of phenolic compounds through the decomposition of lignin in near and supercritical water*”, Chemical Engineering and Production, **47**, 1609-1619 (2008)

27. G. Jiang, D. J. Nowakowski, A. V. Bridgwater, “*Effect of the Temperature on the Composition of Lignin Pyrolysis Products*”, *Energy Fuels*, **24**, 4470-4475 (2010)
28. D.K. Shen, S. Gua, K.H. Luo, S.R. Wang, M.X. Fang, “*The pyrolytic degradation of wood-derived lignin from pulping process*”, *Bioresource Technology*, **101**, 6136–6146 (2010)
29. Z. Charrouf, D. Guillaume, “*Phenols and Polyphenols from Argania Spinoza*”, *American Journal of Food Technology* 2, **7**, 679-683 (2007)
30. A. R. Bader, U. S. Patent No 2,933,472, issued 19/04/1960
31. L. Yang, W. Zhou, K. Seshan, Y. Li, “*Green and efficient synthesis route of catechol from guaiacol*”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 368-369 (2013)
32. Catalogo Merck digitale, 22/2/2013
33. G. H. Aylward et al., “*SI Chemical Data Book*”, Wiley (1999)
34. E. Merck, “*The Merck Index of Chemicals and Drugs*” (1968)
35. T. L. Lemke, “*Review of organic functional groups. Introduction to medicinal organic chemistry*”, Lippincott Williams and Wilkins, **27** (2003)
36. S. K. Hahn, “*Resorcinol*”, World Health Organization, **7** (2006)
37. O. Von Piringer, “*Kinetics of the hydrolysis of epichlorohydrin in diluted aqueous solutions*” *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, **76**, 11-13, German (1980)