

ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

SCUOLA DI SCIENZE

Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”

Corso di Studio in

Chimica Industriale

Classe L-27- Scienze e Tecnologie Chimiche

**Sintesi e caratterizzazione di prepolimeri per
resine epossidiche derivanti da fonti
rinnovabili e naturali attraverso un processo a
basso impatto ambientale**

CANDIDATO

Matteo Rizzuto

RELATORE

Prof. Daniele Caretti

CORRELATORE

Dott.ssa. Johanna Ertl

Sessione II

Anno Accademico 2012-2013

ABSTRACT

The substitution of raw materials from fossil fuels with renewable biomass using a low environmental impact process is one of the greatest challenges of the "Green Chemistry".

At the same time, the synthesis of epoxy resins provides the key to the realization of high added value materials. However, 90% of the production of epoxy resins is based on the use of bisphenol A, a xenoestrogen, and epichlorohydrin, that is toxic and carcinogenic.

On these bases, a synthetic strategy for the synthesis of innovative prepolymers of epoxy resins, that uses dihydroxybenzenes of natural origin as reaction substrates and avoids the use of epichlorohydrin and other toxic or dangerous reagents has been identified.

The above synthetic strategy is based on the sequence: allylation of dihydroxybenzenes - epoxidation of the double bonds obtained. In this procedure, drastic reaction conditions are dismissed and the solvent used is water with a phase transfer catalysis or, in addition, acetonitrile in a biphasic system.

The overall yield of the two steps depends on the position of the two hydroxyls of the dihydroxybenzenes. The reagent that leads to the highest yield is hydroquinone (1,4 dihydroxybenzene), which, as reported in literature, allows the formation of epoxy resins with similar properties to the resins from bisphenol A and epichlorohydrin.

La sostituzione di materie prime provenienti da risorse fossili con biomasse rinnovabili, utilizzando un processo a basso impatto ambientale, è una delle più importanti sfide della "Green Chemistry".

Allo stesso tempo, la sintesi di resine epossidiche fornisce la chiave per la realizzazione di materiali ad alto valore aggiunto. Tuttavia, ad oggi, il 90% della produzione di resine epossidiche è basato sull'uso di bisfenolo A, che ha effetti di xenoestrogeno, ed epicheloridrina, tossica e cancerogena.

Su queste basi, è stata individuata una strategia sintetica per la sintesi di prepolimeri innovativi per resine epossidiche, che utilizza come substrato di reazione diidrossibenzeni di origine naturale ed evita l'uso di epicheloridrina e altri reagenti tossici o pericolosi.

La suddetta strategia sintetica è basata sulla sequenza: allilazione dei diidrossibenzeni - epossidazione dei doppi legami ottenuti. In questa procedura non vengono utilizzati drastiche condizioni di reazione e il solvente è acqua, con una catalisi di trasferimento di fase o, in aggiunta di acetonitrile, in un sistema bifasico.

La resa complessiva dei due "step" dipende dalla posizione dei due ossidrili nei diidrossibenzeni. Il reagente che porta la resa massima è l'idrochinone (1,4 diidrossibenzene), che, come riportato in letteratura, permette la formazione di resine epossidiche con proprietà simili alle resine di epicheloridrina e bisfenolo A.

SOMMARIO

PAROLE CHIAVE.....	1
SIGLE ADOTTATE NELL'ELABORATO.....	1
INTRODUZIONE	
1 Green Chemistry.....	4
1.1 Introduzione al concetto di “Green Chemistry”.....	4
1.2 Progettare un processo chimico a basso impatto ambientale.....	5
1.2.1 La strategia sintetica della “Green Chemistry”	5
1.2.2 La scelta del solvente nella “Green Chemistry”	7
1.2.3 Il ruolo chiave della catalisi a trasferimento di fase nella “Green Chemistry”	8
1.2.4. La materia prima per un processo chimico a basso impatto ambientale.....	11
1.3 Biomasse.....	12
1.3.1 Le biomasse come materia prima rinnovabile	12
1.3.2 Dalla biomassa alla produzione chimica.....	15
1.3.3 Fenoli di origine naturale come risorsa strategica	16
1.3.4 Il glicerolo come materia prima	19
2 Resine epossidiche.....	21
2.1 Che cosa sono le resine epossidiche	21
2.2 Perché è necessario sostituire le resine epossidiche da bisfenolo A	

ed epicloridrina.	23
2.2.1 Bisfenolo A (BPA).....	23
2.2.2 Epicloridrina (ECH).....	24
2.3 Lo stato dell'arte sulle resine epossidiche da biomasse.....	26
RISULTATI E DISCUSSIONE	
1 Scopo del progetto	34
2 Allilazione dei substrati diidrossibenzenici	36
2.1 Scelta dei "partner" di reazione	36
2.2 Scelta del sistema catalitico	39
2.3 Screening della temperatura e del tempo di reazione	39
2.4 Applicazione ad altri substrati fenolici	43
3 Epossidazione del doppio legame negli addotti ottenuti	47
CONCLUSIONI	50
PARTE SPERIMENTALE	
1 Metodi generali.....	53
2 Procedura per la reazione di eterificazione dei substrati diidrossibenzenici	54
3 Procedura per la reazione di epossidazione dei substrati bis(allilossi)benzenici.....	56
RIFERIMENTI.....	59

PAROLE CHIAVE

Biomassa

Diidrossibenzeni

Epicloridrina

Green Chemistry

Resine epossidiche

Bisfenolo A

SIGLE ADOTTATE NELL'ELABORATO

BPA: Bisfenolo A

CDCl_3 : Cloroformio deuterato

DGEBA: Diglicidil Etere del bisfenolo A

ECH: Epicloridrina

m-CPBA: Acido meta-cloroperossibenzoico

NMR: Nuclear magnetic resonance

PTC: Catalisi a trasferimento di fase

TMS: Tetrametilsilano

INTRODUZIONE

1 GREEN CHEMISTRY

1.1 Introduzione al concetto di “Green Chemistry”

Con il termine “Green Chemistry” s’intende: “Una metodologia volta a ridurre o eliminare l’uso e la produzione di sostanze pericolose all’interno di un processo o di un prodotto chimico”¹. Tale definizione costituisce un nuovo approccio della chimica, intesa trasversalmente come disciplina accademica e settore industriale, verso modalità sostenibili dal punto di vista ambientale ed economico.

Un processo chimico con modalità sostenibili si basa sulla messa a punto di strategie di sintesi che massimizzano l’efficienza energetica ed atomica, eliminano o riducono l’impiego di sostanze rischiose per l’ambiente e per l’uomo, sfruttano risorse rinnovabili ed estendono la durata e la riciclabilità dei prodotti messi in commercio.

Il fondamento del *modus operandi* nella “Green Chemistry” è stato esplicitato da *J. C. Warner² et al* attraverso i “dodici principi”, per cui è necessario:

1. Sviluppare processi che non generino o minimizzino i rifiuti.
2. Progettare sintesi che massimizzino l'incorporazione di tutti i reagenti usati nel processo all'interno del prodotto finale.
3. Ideare strategie sintetiche che non utilizzano reagenti o intermedi tossici.
4. Utilizzare prodotti chimici più sicuri, minimizzandone la tossicità.
5. Ridurre al minimo l’utilizzo di solventi e prodotti ausiliari, o, se ciò è impossibile, renderli innocui.
6. Ottimizzare l’efficienza energetica dei processi.
7. Sfruttare materie prime rinnovabili
8. Evitare l’utilizzo di gruppi protettori e derivatizzazioni.

9. Preferire l'uso di processi catalitici, anziché stechiometrici
10. Produrre composti facilmente degradabili.
11. Effettuare un'analisi in tempo reale dei processi chimici, prima della formazione di sostanze indesiderate
12. Sviluppare processi intrinsecamente sicuri.

I dodici principi elencati sono delle linee guida che riguardano l'intero ciclo di vita di un prodotto; dalle materie prime usate all'efficienza e sicurezza della trasformazione, fino alla tossicità e biodegradabilità dei prodotti e reagenti; con il fine di fornire il "know-how" necessario alla progettazione di un processo "Green".

Sotto lo stimolo della sempre più crescente sensibilità comune verso tematiche riguardanti l'impatto ambientale dell'industria chimica, la "Green Chemistry" ha avuto un largo influsso negli ultimi decenni, diventando uno degli argomenti più ricorrenti nella ricerca industriale ed accademica. Per l'industria chimica sta diventando di primaria importanza rielaborare i processi industriali ad elevato impatto ambientale sviluppando nuovi percorsi di sintesi ed utilizzando materie prime alternative, rinnovabili.

1.2 Progettare un processo chimico a basso impatto ambientale

1.2.1 La strategia sintetica della "Green Chemistry"

Con l'introduzione della "Green Chemistry", i paradigmi tradizionali della chimica di processo hanno assunto nuove caratteristiche. Di fatti, una logica sostenibile impone che l'ottimizzazione di un processo non abbia come unico "target" la massima resa al minor costo, ma risponda anche all'esigenze di riduzione dell'impatto ambientale. La resa di reazione, che interessa solo la quantità del prodotto isolato rispetto alla quantità massima di prodotto ottenibile, non è un indice sufficiente per determinare se un processo è sostenibile, poiché non dà nessuna indicazione sulla quantità di reflui e scarichi derivanti dalla reazione stessa.

In questa logica è stato introdotto il parametro di *economia atomica*³, definito come il rapporto tra il peso molecolare del prodotto desiderato e il peso molecolare di tutti i

reagenti impiegati. Questo parametro nasce dall'esigenza di razionalizzare l'utilizzo dei reagenti ed evitare sprechi di materia prima. Il "target" è sviluppare una reazione in cui tutti i "partner" siano presenti nel prodotto finale.

Un altro importante parametro è il *fattore E*⁴, dato dal rapporto ponderale tra la quantità totale di scarichi (comprensivo di solventi, modificatori di pH, catalizzatori e composti utilizzati per il recupero del prodotto) e la quantità di prodotto ottenuto. Questo indica, di fatto, l'accettabilità ambientale di un processo.

Tenendo a mente la definizione di *economia atomica* e di *fattore E*, è chiaro come la strategia sintetica di un processo a basso impatto ambientale debba far a meno di sequenze di protezione-deprotezione dei gruppi funzionali e debba il più possibile dirigersi verso un utilizzo catalitico dei "partner" di reazione che non entrano a far parte del prodotto finale. Qualora la formazione di sottoprodotti sia inevitabile, è necessario progettare soluzioni alternative allo smaltimento quali il riutilizzo come materia prima per un differente processo o il reintegro nel ciclo produttivo.

Nella valutazione dell'impatto ambientale di una strategia sintetica è necessario considerare anche l'efficienza energetica. Una reazione "*Green*" è condotta a temperatura e pressione quanto più vicine a quell'ambiente. Ridurre l'energia di attivazione di una reazione attraverso l'utilizzo di catalizzatori, o cercare partner di reazione differenti - innovativi, rappresentano delle buone soluzioni per ridurre l'impatto di trasformazioni che avvengono ad alta temperatura.

Nella strategia sintetica della "Green Chemistry" un ruolo fondamentale è giocato dai catalizzatori di reazione. Di fatti, in molti casi la formazione di rifiuti è collegata con l'utilizzo dei reagenti in quantità stechiometriche, come ad esempio nelle riduzioni condotte tramite quantità stechiometriche di metalli (Na, Mg, Zn, Fe) o con idruri di metalli (LiAlH₄, NaBH₄).

Utilizzare un catalizzatore significa, inoltre, diminuire il costo energetico del processo, abbassando l'energia di attivazione della reazione ed aumentare la selettività della reazione stessa verso il prodotto desiderato, ciò comporta una riduzione nella formazione di sottoprodotti e di conseguenza un alleggerimento nello smaltimento.

Un'altra esigenza di cui si deve tener conto è quella della biodegradabilità di tutti i composti usati. Molecole contenenti alogeni, catene carboniose ramificate, anelli

aromatici o eterocicli sono solitamente più persistenti nell'ambiente e dovrebbero essere evitate^h. In alternativa è possibile funzionalizzare le suddette molecole con esteri o ammidi in modo da aumentarne la predisposizione ad essere degradate per via enzimatica⁵. Questa strategia è stata, ad esempio, utilizzata per lo smaltimento di surfactanti a base di sali di ammonio quaternario.⁶

1.2.2 La scelta del solvente nella “Green Chemistry”

La valutazione del tipo di solvente rappresenta una delle scelte più critiche nella progettazione di un processo a basso impatto ambientale.

Il solvente costituisce, infatti, la porzione maggioritaria dei composti da smaltire a fine processo⁷ e le operazioni di recupero e riutilizzo sono spesso associate ad un elevato impatto energetico, come ad esempio la distillazione⁸, e possono condurre facilmente ad inquinamento atmosferico o degli affluenti acquosi. Inoltre molti dei solventi tradizionali sono infiammabili, tossici e/o corrosivi.

Per questi motivi, l'utilizzo di solvente all'interno di un processo chimico è soggetto ad uno scrupoloso scrutinio ed è regolato da un insieme di norme che ne determinano l'uso⁹. Un solvente ideale dovrebbe essere: non tossico, non pericoloso, non infiammabile, non corrosivo e non si dovrebbe disperdere nell'ambiente.

In questa logica, molti idrocarburi alogenati sono in via di dismissione, nonostante abbiano ottime caratteristiche dal punto di vista sintetico. Un'altra classe di solventi che presenta problemi ambientali è quella dei solventi polari aprotici, come la dimetilformalammide e il dimetil-solfossido (utilizzati per reazioni di sostituzione nucleofila) perché sono miscibili in acqua e quindi possono portare facilmente ad inquinamento delle falde acquifere.

In virtù di quanto detto, è facile intuire come il cambiamento indotto dalla “Green Chemistry” abbia portato lo sviluppo di soluzioni innovative come: reazioni senza solvente¹⁰, utilizzo di fluidi supercritici¹¹, liquidi ionici¹² e reazioni in acqua¹³.

L'utilizzo di nessun solvente, qualora sia perseguibile, rappresenta la miglior soluzione possibile, in quanto non è associata a nessun rischio di dispersione e non implica nessun'operazione di separazione e smaltimento. Tuttavia, l'approccio a questa strategia può

essere considerato intrinsecamente sicuro per un “range” ristretto di reazioni. Ad esempio è da evitare con reazioni molto esotermiche per via della mancanza di solvente che funge da inerte in grado di assorbire lo sviluppo di calore.

I fluidi supercritici rappresentano una valida alternativa ai solventi organici tradizionali e sono stati ampiamente studiati nelle ultime decadi. Di solito vengono utilizzati metano, acetone e soprattutto diossido di carbonio; quest’ultimo rappresenta la scelta più comune essendo versatile, inerte, sicuro e facilmente maneggevole. Ciò che rende i fluidi supercritici particolarmente attraenti è il passaggio di stato liquido-gas che avviene riscaldando o riducendo la pressione nel mezzo di reazione. Sotto il punto critico, il fluido è un liquido nel quale può essere condotta la reazione, al di sopra diventa gas; degassando il sistema si ha quindi una completa rimozione del solvente. Nonostante la tecnica presenti notevoli vantaggi ed esistano già delle metodologie industriali che sfruttano i fluidi supercritici (nella decaffeinazione del caffè la CO₂ supercritica ha sostituito i solventi clorurati¹⁴) la possibilità di scale-up mediante riconversione degli impianti esistenti è ancora in via di sviluppo in quanto condizionata dal costo energetico di compressione del gas.

I liquidi ionici sono costituiti esclusivamente da ioni e da loro combinazioni, ma a differenza dei sali; sono liquidi a temperatura ambiente o poco al di sopra di essa, hanno pressione di vapore bassissima, non sono infiammabili e possono essere generati direttamente *in situ* nel mezzo di reazione¹⁵. Tuttavia, allo stato dell’arte, trovano utilizzo per lo più in processi di estrazione da soluzione acquosa, in alternativa agli ordinari solventi organici. L’utilizzo come unico mezzo di reazione rimane una sfida aperta.

L’impiego di acqua come solvente di reazione ha notevoli vantaggi. L’acqua è un solvente sicuro, con una bassa volatilità, non tossico, non costoso ed abbondante in natura. Inoltre per via dell’elevata polarità può favorire in maniera peculiare alcune reazioni (come reazioni di Dies-Alder¹⁶) e per via della bassa solubilità dell’ossigeno è un buon solvente per reazioni catalizzate da metalli sensibili ad ossidazione atmosferica. Molti composti di origine naturale, quali i carboidrati, sono direttamente solubili in ambiente acquoso, il che apre nuove opportunità per l’utilizzo di biomasse come materia prima. Inoltre l’impiego di acqua come solvente di reazione all’interno di un sistema bifasico, permette il riciclo ed il riutilizzo del sistema catalitico mediante semplice separazione¹⁷

delle fasi. Questa facilità operativa rende l'utilizzo di sistemi bifasici, e quindi la catalisi a trasferimento di fase, particolarmente appetibili per la "Green Chemistry".

1.2.3 Il ruolo chiave della catalisi a trasferimento di fase nella "Green Chemistry".

La catalisi a trasferimento di fase (acronimo in inglese: PTC) è una metodologia applicabile ad un gran numero di reazioni nelle quali anioni, organici o inorganici, reagiscono con substrati organici che fungono da elettrofili¹⁸.

Si basa sull'utilizzo di un sistema eterogeneo di due fasi immiscibili tra di loro, ad esempio una fase organica ed una fase acquosa. Nella fase acquosa sono contenuti gli anioni o la base per generarli *in situ*; nell'altra si trovano i substrati organici ed il catalizzatore a trasferimento di fase, generalmente un catione lipofilico come lo sono i sali di tetralchilammonio. Gli anioni vengono introdotti nella fase organica, dove avviene la reazione, attraverso la formazione di coppie ioniche con i cationi lipofilici. In assenza di queste, le reazioni sarebbero inibite per l'impossibilità dei reagenti di entrare in contatto tra loro.

Nella figura seguente (Figura 1) è esplicitato, mediante esempio, il meccanismo catalitico della PTC. La coppia ionica tra sale di tetralchilammonio (R_4N^+) ed anione (A^-) viene trasportata tra fase acquosa ed organica, dove reagisce con un alogenuro ($R-Cl$) che funge da elettrofilo. Il prodotto rimane nella fase organica, mentre il catione ritorna nella fase acquosa per iniziare un nuovo ciclo.

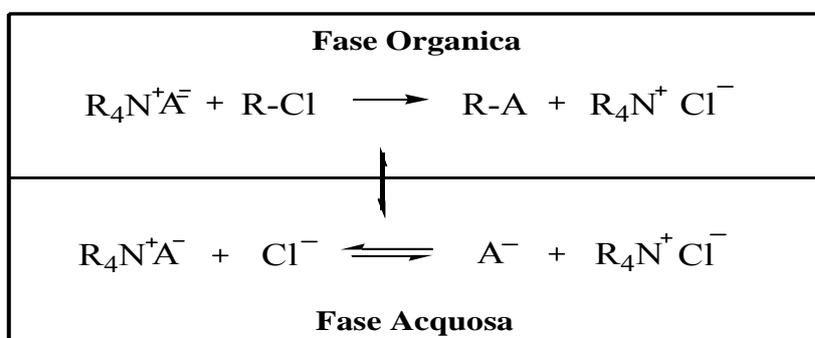


Figura 1: Schema della catalisi a trasferimento di fase

Il particolare meccanismo catalitico della PTC permette di far reagire substrati con solubilità tra loro molto diverse e di aumentarne la reattività in virtù dell'assenza di solvatazione dell'anione nella fase organica e dell'elevata concertazione del substrato elettrofilo.

Nella maggior parte dei casi le PTC sono condotte senza l'aggiunta di solvente organico, altrimenti la concentrazione dell'anione nella fase organica, che non può superare quella del catalizzatore a trasferimento di fase, sarebbe troppo bassa. Non aggiungere solvente organico significa di fatto che il prodotto e/o il reagente elettrofilo fungono da fase organica. Questo permette di ridurre il carico da smaltire a fine reazione e semplificare le operazioni di separazione, perché la fase acquosa è riciclabile e, la fase organica, esente da solvente, è prevalentemente costituita dal prodotto di reazione e quindi immediatamente disponibile¹⁹.

Questo è solo uno degli aspetti "Green" della PTC. Per approfondire il concetto si può introdurre un esempio: la sintesi di nitrili²⁰, (Figura 2) comparando il processo tradizionale con il processo condotto con il sistema con catalisi a trasferimento di fase.

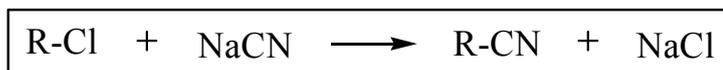


Figura 2: Sintesi di nitrile.

Nel processo tradizionale, dato che R-Cl e NaCN sono immiscibili, la reazione è condotta in miscele di alcoli ed acqua, dove, per via del forte potere di solvatazione procede lentamente e richiede un lungo riscaldamento. Per ottenere il prodotto è necessaria una separazione dal solvente e dai sottoprodotti. La reazione avanzerebbe più velocemente con solventi polari aprotici, come la dimetilformammide e il dimetil-solfossido, ma l'isolamento del prodotto e il recupero del solvente in questo caso sono ancora più problematici.

Nella metodologia PTC il cloruro alchilico e il catalizzatore a trasferimento di fase (concentrazione all'incirca 1% molare) sono agitati con una soluzione acquosa satura di

NaCN. A fine reazione la fase organica è costituita dal solo prodotto di reazione, mentre la fase acquosa è costituita da una soluzione di NaCl e quindi di facile smaltimento.

Dal' esempio illustrato, sono evidenti i vantaggi ambientali della PTC rispetto alle tecniche tradizionali :

- Eliminazione di solventi organici, in quanto non sono aggiunti solventi organici all'acqua.
- Eliminazione di pericolosi e costosi reagenti (NaOH, -KOH, K_2CO_3 sono usate come basi al posto di NaH, $NaNH_2$, t-BuOK)
- Alta selettività e reattività della specie attiva
- Semplicità nelle procedure operative e basso consumo di energia, perché la forte reattività della specie attiva non richiede condizioni estreme di temperatura e pressione e la separazione del prodotto non necessita operazioni ad elevato impatto energetico come la distillazione.
- Minimizzazione dei rifiuti industriali, in quanto la fase acquosa è riutilizzabile una volta separata dal prodotto.

Per quanto detto, è facile intuire come la grande potenzialità di questa nuova tecnica stia modificando radicalmente un grande numero di reazioni, le cui modalità di realizzazione sembravano definitivamente stabilite, ed attualmente costituisca una delle metodologie chiave all'interno della "Green Chemistry"²¹.

1.2.4 La materia prima per un processo chimico a basso impatto ambientale

La logica di sostenibilità della "Green Chemistry" non si basa esclusivamente sulla strategia sintetica con il minor impatto ambientale, ma riguarda anche l'utilizzo di materie prime rinnovabili e non tossiche per l'ambiente e l'uomo. Va da se che i due aspetti non vadano considerati in maniera separata in quanto strettamente collegati. 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.

L'utilizzo di biomasse al posto di materie prime derivanti da risorse fossili risponde al requisito di riduzione dell'impatto ambientale e implementazione della sostenibilità di un processo. Per questo motivo, come si vedrà nel paragrafo successivo, sta diventando una necessità sempre più impellente.

1.3 Biomasse

1.3.1 Le biomasse come materia prima rinnovabile

Il drammatico aumento del tasso demografico mondiale ed il conseguente riassetto del rapporto tra risorse disponibili e popolazione sul pianeta, lasciano prevedere che in futuro si assisterà al cambiamento dell'attuale società "consumistica" a una società "sostenibile", basata di più sui bisogni effettivi e sulle risorse disponibili.

In questo contesto lo sviluppo di una chimica, impostata su fonti rinnovabili ed indipendente dal depauperamento delle risorse fossili, rappresenta una delle maggiori sfide dell'industria moderna.

La principale materia prima rinnovabile, nonché unica fonte alternativa di carbonio alle risorse fossili, è la biomassa²², ossia il materiale ottenibile da organismi viventi come legno, scarti di agricoltura e di produzioni alimentari. Quanto l'utilizzo di biomasse si basi sul concetto di rinnovabilità delle risorse può essere chiarito esaminando il ciclo di vita di un prodotto proveniente da fonti naturali²³ (Figura 3).

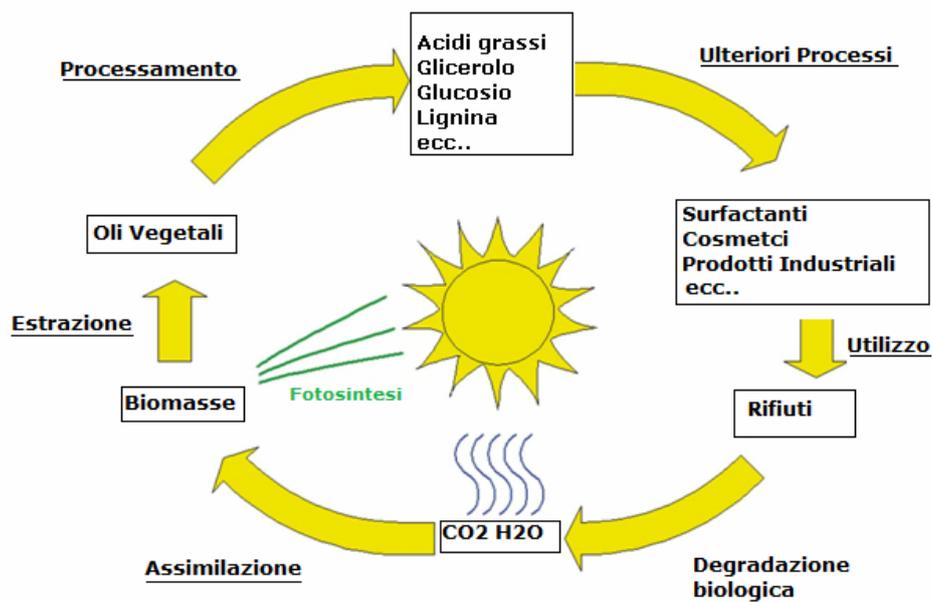


Figura 3: Ciclo di vita di un prodotto proveniente da biomasse

La fotosintesi produce, da diossido di carbonio e acqua, biomasse dalle quali si estraggono materie prime come oli vegetali ed amido. Ulteriori trasformazioni portano alla formazione di molecole piattaforma, come glucosio ed acidi grassi, e da queste si ottengono prodotti di consumo che, se degradati biologicamente dopo l'utilizzo, danno di nuovo diossido di carbonio e acqua.

Per quanto detto nei capitoli precedenti, è facilmente intuibile come l'utilizzo di risorse rinnovabili e quindi lo sfruttamento di biomasse costituisca uno dei cardini della "Green Chemistry". Soprattutto se si tiene in considerazione che la formazione di molecole di origine naturale di fatto non richieda spese energetiche aggiuntive oltre a quelle fornite dal sole, non produca emissioni di gas dannosi in atmosfera e sia ovviamente esente dall'utilizzo di sostanze tossiche per l'ambiente. Inoltre, in accordo al principio di minimizzare i passaggi e gli scarti di produzione, l'utilizzo di molecole funzionalizzate da fonti naturali, come lo sono ad esempio i carboidrati, potrebbe ridurre i passaggi richiesti per arrivare al prodotto finito. Questo concetto trova particolare rilevanza nella chimica fine, dove la natura riesce nella sintesi di molecole molto complesse (ad esempio con più centri chirali, in forma enantiopura) altrimenti ottenibili dall'uomo mediante molte sequenze di reazione.

Oltre agli aspetti esaminati fin ora, la scelta di utilizzare come risorsa primaria la biomassa e non il petrolio o il carbone, risponde all'esigenza geo-politica di distaccarsi dalla dipendenza da paesi ricchi di materie prime ma politicamente instabili; ed è coadiuvata dalla possibilità di poter inserire il prefisso *bio* sul prodotto finito, che costituisce un valore aggiunto nell'attuale "trend" di mercato.

Va da se che l'implementazione di un'industria basata su biomasse debba essere supportata da una logica di rendimento economico soddisfacente. Sfortunatamente molti dei processi da fonti rinnovabili sono ancora in via di sviluppo e questo non permette un conto economico adeguato su larga scala. Tuttavia ci sono alcune considerazioni che è possibile fare. Innanzitutto, esaminando il decremento negli ultimi 80 anni del rapporto tra il prezzo del mais e quello del petrolio (Figura 4²⁴), è possibile intuire come se il costo delle biomasse continuerà a diminuire rispetto a quello del petrolio, un sempre più crescente numero di prodotti chimici potranno essere ottenuti da fonti rinnovabili in

maniera competitiva anche se ad oggi non si è in grado di prevedere l'andamento del fenomeno.

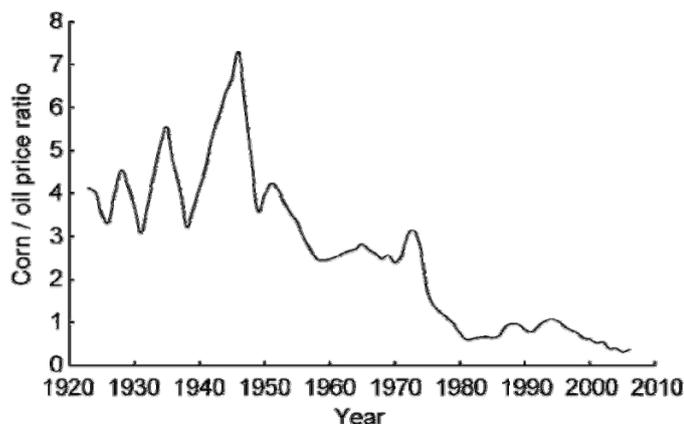


Figura 4: Decremento del rapporto tra il prezzo del mais e del petrolio negli ultimi 80 anni

In secondo luogo, le biomasse potrebbero divenire più vantaggiose dal punto di vista economico se da queste sarà sviluppata una chimica innovativa che ne sfrutti le caratteristiche peculiari. Questo potrebbe essere il caso della produzione di molecole funzionalizzate con struttura simile alle biomasse da cui possono derivare.

Per quanto detto, non è difficile capire come il settore della ricerca sull'utilizzo di biomasse come materia prima per la produzione di prodotti chimici sia un ambito di forte interesse mondiale e quindi in grosso sviluppo.

Incrementare i processi da fonti rinnovabili significa di fatto collaborare all'interesse comune di salvaguardia del pianeta e garantire uno sviluppo sostenibile per le generazioni a seguire.

Va da se che la sostenibilità dello sfruttamento di biomasse sia legata all'utilizzo di risorse non destinate alla produzione alimentare e debba prediligere vie di sintesi da materiali di scarto con basso valore commerciale o sottoprodotti di processi in larga scala.

Chiaramente, per ipotizzare qualunque via di sintesi, è necessario conoscere lo stato dell'arte e quali sono, o saranno, le molecole piattaforma. Di ciò si parlerà nel prossimo paragrafo.

1.3.2 Dalle biomasse alla produzione chimica.

E' possibile stabilire due eventuali strategie per arrivare in chimica da biomasse ²⁵:

- La sostituzione degli stessi mattoni della petrolchimica con molecole ottenute da biomassa.
- Sintetizzare nuovi prodotti alternativi a quelli petrolchimici.

Per il primo approccio, l'identità dei principali "building blocks" della chimica da risorse fossili rimane inalterata nel momento in cui si adoperano materie prime rinnovabili. Di conseguenza, anche se per questa via i costi del cambiamento sono bassi perché non si distrugge la petrolchimica esistente, ma si realizza solo un'integrazione; non vi è una variazione importante nell'impatto ambientale e la competizione economica con i processi già collaudati della petrolchimica rimane sfavorevole.

Il secondo approccio si basa un cambiamento totale della petrolchimica. E' intuibile come questa strategia sia più visionaria e di più difficile implementazione rispetto a quanto illustrato prima, anche per via del fatto che non esiste un mercato aperto per questi prodotti. Tuttavia il vantaggio di avere un minore impatto ambientale, prodotti biodegradabili e meno tossici, ma anche quello di potere utilizzare processi più semplici e in alcuni casi di avere anche un miglioramento delle proprietà specifiche dei prodotti, rendono questa seconda via particolarmente appetibile.

Ambedue le metodologie viste, si basano comunque su una catena di produzione in cui il primo passaggio è un frazionamento del "bulk" attraverso procedure di estrazione, pirolisi controllata o fermentazione. A questo possono seguire ulteriori trasformazioni in relazione al prodotto desiderato e quindi alla strategia perseguita²⁶.

La generalizzazione fatta fin ora non può prescindere dal considerare quali sono le molecole chiave nello sviluppo di una chimica da fonti rinnovabili e quali le biomasse più appetibili per produrle. In tal senso merita menzione lo studio: "Top value Added Chemicals from Biomass"²⁷ che ha individuato, a partire da 300 possibili candidati, 12 prodotti classificabili come potenziali "building blocks" in quanto contenenti gruppi funzionali adatti alla conversione in diverse molecole. Tra questi vi sono: acido succinico, acido 2,5-furandicarbossilico, acido 3-idrossipropionico, acido aspartico, acido glutarico, acido glutammico, acido itaconico, 3-idrossibutirrolattone, glicerolo, acido levulinico, xilitolo e sorbitolo. La valutazione della rilevanza strategica di ciascun

potenziale “building blocks” è stata elaborata in base a criteri comprendenti i costi della trasformazione, il potenziale di mercato ed i prezzi di vendita dei prodotti.

Lo studio citato prende in considerazione lo sfruttamento di biomasse derivanti da polissaccaridi. Questi costituiscono una parte cospicua delle risorse rinnovabili disponibili, ma non l'unica. Sono altresì importanti gli oli di origine naturale e la biomassa lignocellulosica .

Gli oli biologici provenienti da animali o vegetali sono eccellenti materie prime per la sintesi di polimeri e bio-carburanti²⁸, mentre la biomassa lignocellulosica, della quale la lignina è la componente maggioritaria²⁹, può essere processata e frazionata mediante pirolisi³⁰. La lignina è di particolare interesse per via della sua natura fenolica. Essendo infatti composta prevalentemente da alcol p-cumarilico, alcol conferilico e alcol sinapilico può essere sfruttata per la sintesi di molecole piattaforma aromatiche.

1.3.3 Fenoli di origine naturale come risorsa strategica

Di seguito sono riportate alcune molecole aromatiche di origine naturale, scelte in questo lavoro di tesi come substrato di reazione per via della loro potenzialità a diventare molecole piattaforma per la “Green Chemistry”.

Per ognuna di queste è brevemente descritto il processo di sintesi tradizionale per via petrolchimica ed il processo innovativo da fonti rinnovabili che le candida a potenziali “building blocks” del futuro.

- **Idrochinone**

La produzione di idrochinone è attualmente basata sulla ossidazione del 1,4 diisopropil benzene, ottenibile dalla reazione di Friedel-Crafts del benzene con propilene (Figura 5, schema b). *Ran et al* hanno riportato una sintesi dell'idrochinone³¹ in cui il glucosio viene convertito in acido chinico mediante catalisi enzimatica, e l'acido chinico viene trasformato chimicamente in idrochinone, ottenendo una resa del 87% (Figura 5, schema a).

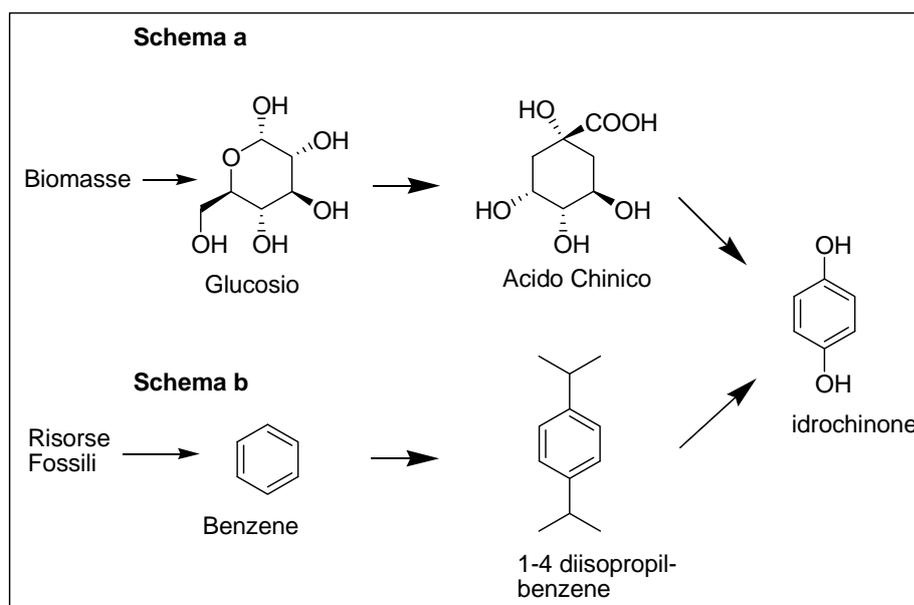


Figura 5: Ottenimento di idrochinone da biomasse e da risorse fossili

Il cambiamento dalla procedura dal benzene alla procedura dal glucosio incarna perfettamente la filosofia della “Green Chemistry”. Infatti, mentre il benzene è un cancerogeno volatile derivante da materie prime fossili non rinnovabili; il glucosio è non volatile, non tossico e deriva da polisaccaridi rinnovabili. Inoltre la strategia sintetica che prevede l’utilizzo di catalisi enzimatica, non adopera reagenti tossici o pericolosi ed avviene, con buona semplicità operativa, in un numero limitato di passaggi. Per questo motivo è facile intuire come se il processo elaborato da *Ran et al* dovesse prendere piede, l’idrochinone, che possiede una struttura facilmente funzionalizzabile, potrebbe diventare una delle molecole piattaforma del futuro.

- **Catecolo**

Il catecolo è una molecole presente in molti prodotti di origine naturale ed ha una struttura molto versatile per la sintesi di polimeri e composti di interesse farmaceutico

Attualmente, la produzione di catecolo si basa sulla reazione di fenolo con peracidi o sulla reazione metallo-catalizzata di fenolo con acqua ossigenata³². In alternativa il catecolo può essere prodotto dalla distillazione frazionata di carbone³³, anche se

questa procedura non è del tutto desiderabile perché porta alla formazione di miscele di fenoli aromatici difficilmente separabili, e non utilizza materia prima rinnovabile. (Figura 6, schema a).

*Frost et al*³⁴, hanno descritto un metodo di conversione biocatalitica ad elevata selettività del glucosio (e di altri zuccheri capaci di esseri usati nella biosintesi di amminoacidi) in catecolo attraverso l'utilizzo del batterio *Escherichia Coli* modificato geneticamente. (Figura 6, schema b).

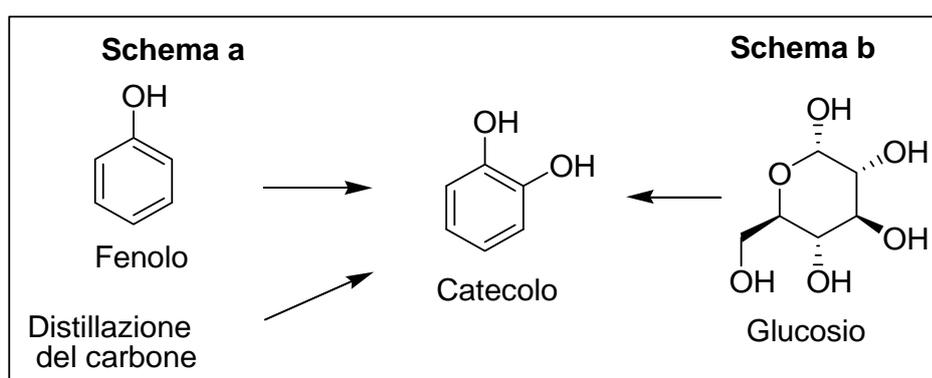


Figura 6: Ottenimento del catecolo

In maniera del tutto analoga a quanto detto per l'idrochinone, questo nuovo metodo, che si distacca radicalmente dai precedenti e sfrutta risorse rinnovabili con un processo a basso impatto ambientale, pone il catecolo tra i possibili candidati del futuro per la sostituzione degli attuali mattoni della petrolchimica.

- **Resorcinolo**

Il resorcinolo viene attualmente prodotto mediante solfonazione del benzene e successiva idrolisi del benzene disolfonato. Il grezzo viene estratto con diisopropil etere e purificato per distillazione sotto vuoto. Questa sintesi ha diversi aspetti sfavorevoli a livello economico ed ambientale, in quanto avviene in più passaggi, ad alta temperatura e adoperando reagenti tossici. (Figura 7)

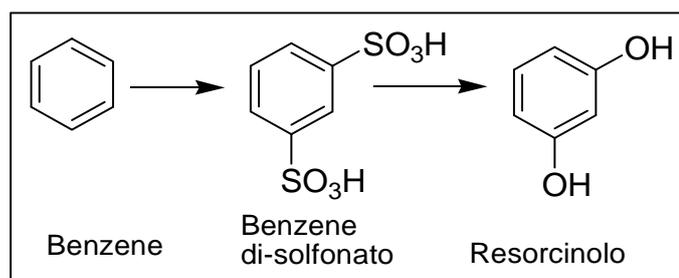


Figura 7: Produzione del resorcinolo

Sta pertanto diventando necessaria la rielaborazione in termini di minor impatto ambientale del processo (ad esempio sviluppando nuove tecniche di estrazione³⁵ del grezzo), come è altresì importante l'implementazione di processi di estrazione del resorcinolo da fonti naturali, quali la distillazione di legni tropicali, o il trattamento con soda di alcune resine e composti vegetali. Un processo che potrebbe configurare il resorcinolo come materia prima a basso impatto ambientale è quello che prevede l'estrazione dagli scarti di produzione dell'olio di argan³⁶. Questo metodo non potrà sicuramente soddisfare la necessità mondiale di resorcinolo, in quanto è legato ad una lavorazione di chimica fine ad elevato valore commerciale, ma a bassa produzione. Tuttavia rappresenta un buon tentativo di distaccarsi dai tradizionali processi di petrolchimica e valorizzare materiali di scarto.

1.3.4 Il glicerolo come materia prima

Oltre ai composti aromatici appena visti, in questo lavoro di tesi si è scelto di utilizzare come partner di reazione il cloruro allilico, un derivato dell'alcol allilico. Di seguito è illustrato come l'alcol allilico rientri perfettamente in una logica di sviluppo sostenibile in quanto derivante da quello che già uno dei mattoni fondamentali della "Green Chemistry": il glicerolo.

Il glicerolo può essere sintetizzato mediante trasformazione degli zuccheri³⁷, ma soprattutto è il principale sottoprodotto della transesterificazione dei trigliceridi per la produzione di Biodiesel³⁸. La recente espansione di mercato dei biocarburanti, e la conseguenziale necessità di trovare processi di riutilizzo dei sottoprodotti che ne derivano, ha reso il glicerolo particolarmente appetibile come materia prima per la sintesi

di molti prodotti. Si può quindi facilmente intuire come siano in sviluppo molti processi per ottenere prodotti chimici dal glicerolo, come ad esempio reforming³⁹, ossidazione⁴⁰, idrogenolisi⁴¹, eterificazione⁴² e deidratazione⁴³.

Tra i possibili prodotti che si possono produrre dal glicerolo vi è l'alcol allilico. L'alcol allilico è un prodotto di larga scala, attualmente sintetizzato dal propene, che trova comune utilizzo nelle sintesi di polimeri e composti allilici. In letteratura esistono diversi esempi di sintesi dell'alcol allilico da glicerolo⁴⁴. Tra questi, *Arceo et al*⁴⁵ hanno descritto un metodo che rientra nella filosofia della "Green Chemistry", rendendo l'alcol allilico particolarmente appetibile per uno sviluppo sostenibile. Il metodo si basa sulla deidratazione del glicerolo attraverso acido formico (Figura 8).

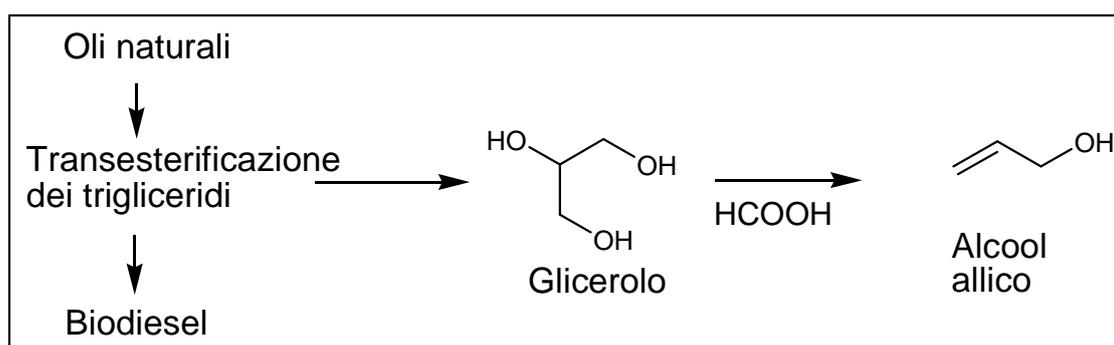


Figura 8: Produzione di alcol allilico

La reazione avviene in assenza di solvente ed utilizza acido formico che ha recentemente attratto l'attenzione come materia prima rinnovabile a basso costo, come sottoprodotto presente nei bio-oli da pirolisi di biomasse e per il ruolo nello stoccaggio di idrogeno attraverso la fissazione di H₂ e CO₂⁴⁶.

2 RESINE EPOSSIDICHE

2.1 Cosa sono le resine epossidiche

Le resine epossidiche sono una classe di materiali polimerici caratterizzata dalla presenza di almeno un gruppo epossidico nel monomero da cui derivano⁴⁷. La presenza di tale gruppo funzionale, con elevata tensione angolare e quindi estremamente reattivo, permette la formazione di ponti trasversali tra le catene polimeriche, il che rende il materiale reticolato e quindi classificabile come termoindurente, ossia impossibile da fondere se non per degradazione. Caratteristiche di un materiale termoindurente sono anche l'elevato modulo elastico e la buona resistenza termica ed a attacchi chimici. Queste proprietà dipendono dal grado di reticolazione, quindi sono variabili in base: alle condizioni di polimerizzazione, alla natura e allo stato fisico dei precursori utilizzati e soprattutto in base alla quantità di agenti reticolanti impiegati durante il processo di indurimento. Le caratteristiche che rendono le resine epossidiche particolarmente attraenti sono:

- *Reattività*: Il gruppo epossidico è, per via dell'elevata tensione angolare, estremamente reattivo all'attacco di nucleofili come ossidrili o ammine. Questo permette un notevole grado di reticolazione anche a temperatura ambiente e conferisce versatilità e facilità nella funzionalizzazione del monomero di partenza.
- *Resistenza chimica*: I legami chimici predominanti in una resina epossidica sono σ carbonio-carbonio e σ carbonio-ossigeno, legami dotati di notevole inerzia chimica.
- *Adesione*: Buona forza di adesione ai substrati metallici dovuta all'elevato numero di gruppi funzionali polari, come gli ossidrili secondari che si formano dall'apertura dell'anello epossidico.
- *Bagnabilità*. Proprietà fondamentale nella produzione di un materiale composito, è dovuta al fatto che i precursori possono essere liquidi e poco viscosi.

- *Stabilità termica*: E' legata alla densità di reticolazione.

Per via delle proprietà di adesione e resistenza chimica; le resine epossidiche trovano ampio utilizzo nel campo dei rivestimenti, in prodotti commerciali come vernici, adesivi e impermeabilizzanti.

Inoltre hanno assunto una grande importanza in quegli ambiti dove si richiedono elevate prestazioni alle sollecitazioni meccaniche, termiche, chimiche ed elettriche; come nell'industria spaziale, automobilistica, aeronautica, navale, impiantistica, elettronica, nei materiali compositi e per circuiti stampati⁴⁸.

Ad oggi il 90% della produzione mondiale di resine epossidiche si basa sulla reazione tra bisfenolo A ed epicloridrina per ottenere il diglicidil etere del bisfenolo A (Figura 9)⁴⁹ e sua successiva reticolazione.

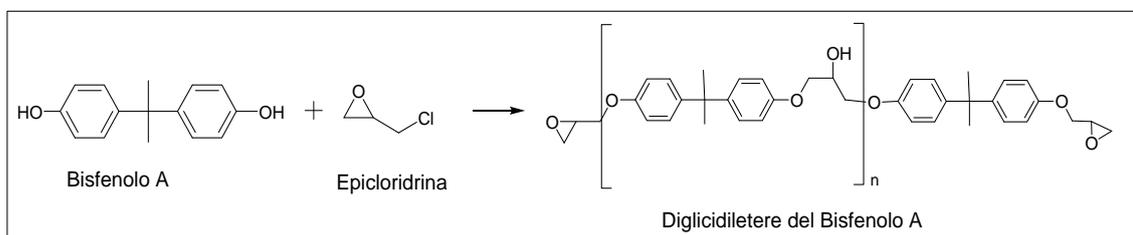


Figura 9: Sintesi del diglicidil etere del bisfenolo A

Il rapporto tra epichloridrina e bisfenolo A è variabile in base al prodotto da ottenere, in quanto determina il grado di polimerizzazione medio degli oligomeri (cioè il valore di 'n').

La produzione di resine epossidiche da bisfenolo A ed epichloridrina è di 1,2 milioni di tonnellate annue e si configura tra quelle più in crescita tra i materiali polimerici⁵⁰. Da quanto detto nei paragrafi precedenti, si può intuire come la logica di sostenibilità della "Green Chemistry" preveda che prodotti come questo, di così largo consumo, siano

esaminati al fine di valutarne l'impatto ambientale e poterne prevedere eventuali ottimizzazioni/sostituzioni. Sotto questa linea guida rientrano i paragrafi successivi.

2.2 Perché è necessario sostituire le resine epossidiche da bisfenolo A ed epicloridrina

Nei paragrafi successivi sono esaminati il bisfenolo A e l'epicloridrina (reagenti per formare il diglicidil etero del bisfenolo A), considerandone gli effetti sulla salute dell'uomo e la sintesi industriale (che in nessuno dei due casi si basa su materie prime rinnovabili) con lo scopo di analizzarne la sostenibilità.

Inoltre viene preso in considerazione il processo di produzione della resina epossidica, al fine di valutarne l'impatto ambientale e giustificare la necessità di eventuali sostituzioni, il che di fatto è l'obiettivo di questo lavoro di tesi.

2.2.1 Bisfenolo A (BPA)

Il bisfenolo A (BPA) viene utilizzato come intermedio o additivo per la sintesi di materie plastiche ed ha una produzione annua di più di tre milioni di tonnellate⁵¹.

Il BPA ha una vasta gamma di effetti sulla salute umana, tra cui: modificazioni neuronali, anomalie nella produzione di spermatozoi in maschi e ovociti nelle femmine e disturbi del tasso di crescita. Inoltre è stato correlato allo sviluppo di numerose altre patologie a carico degli apparati riproduttore, della prostata e della mammella. Questo perché mima l'azione degli estrogeni, alterando l'attività dell'apparato endocrino. *Ben-Jonathan e Steinmetz*⁵² hanno infatti riportato che il BPA ha una struttura ed un metabolismo analogo al *dietilstilbestrolo*, xenoestrogeno che interviene negli equilibri ormonali, usato come farmaco ma rimosso dal mercato nel 1971 perché cancerogeno.

L'Environmental Protection Agency (EPA) ha determinato che il livello di sicurezza per l'esposizione al BPA è di 50 mg/kg di peso corporeo.⁵³ L'assunzione di BPA può avvenire principalmente per via orale attraverso il contatto con una vasta gamma di materie plastiche in polycarbonato e rivestimenti epossidici, tra questi contenitori alimentari ed oggetti di uso comune come compact disc, occhiali, giocattoli, caschi per biciclette e dispositivi medici⁵⁴.

Si può prevedere che a breve sarà decretata una forte restrizione sull'utilizzo di BPA in

prodotti commerciali, sulla scia della recente scelta del Ministero della Sanità canadese di vietare la fabbricazione e la vendita di prodotti con BPA.⁵⁵

La sintesi del BPA avviene tramite la reazione all'equilibrio dell'acetone (da cui il suffisso A nel nome) con due equivalenti di fenolo. (Figura 10)

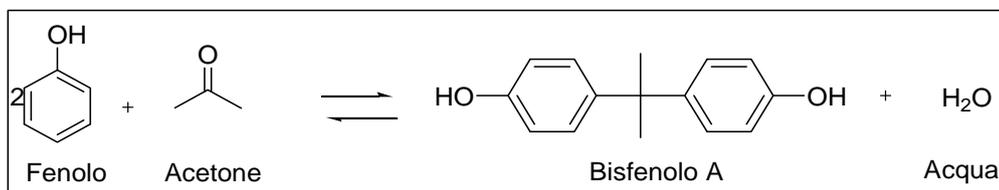


Figura 10: Sintesi del bisfenolo A

La reazione è catalizzata da un acido, come l'acido cloridrico (HCl) o una resina solfonata di polistirene, usando un largo eccesso di fenolo. Il tipo di catalisi utilizzata determina la selettività sugli isomeri ottenuti e la conversione. Con l'utilizzo di acidi inorganici si ottiene una bassa conversione e selettività sugli isomeri ottenibili, aumentando il costo energetico nella separazione. Con resine a scambio ionico è possibile ottenere il 90% di selettività per l'isomero p-p, con conversione dell'acetone del 90-100%.⁵⁶ Questo risultato è dovuto al fatto che la resina a scambio ionico è in grado di assorbire l'acqua che si forma della reazione, spingendo l'equilibrio verso destra. L'inconveniente maggiore di questo tipo di processo deriva dal fatto che per rigenerare la resina si necessita di grossi quantitativi di solventi organici. Inoltre, in ambedue i processi, la reazione viene eseguita in modo tale che tutto l'acetone venga consumato. Ciò comporta elevati tempi di reazione, perché la velocità di reazione è proporzionale alla concentrazione di acetone. Sono attualmente in sviluppo nuovi processi con catalizzatori a base di eteropoliacidi,⁵⁷ solo che, allo stato dell'arte, non ve ne sono di immediatamente riconducibili alla possibilità di scale-up.

Va da sé che la sostituzione del BPA è ad oggi di difficile attuazione per via dell'enorme produzione a cui è legato e che dovrebbe essere riconvertita con elevato investimento. Tuttavia, gli effetti sulla salute umana da questo causati ed il processo di produzione ad elevato impatto ambientale, lasciano presagire come nei prossimi anni si assisterà ad un notevole sforzo per trovare sostituti adeguati al BPA. Tra questi, i fenoli di origine naturale, di cui si è parlato nei capitoli precedenti sono una valida alternativa.

2.2.2 Epicloridrina (ECH)

L'epicloridrina (ECH) è uno degli epossidi alifatici più prodotti industrialmente. E' una sostanza tossica per l'uomo, che viene assorbita rapidamente attraverso la pelle, il tratto gastrointestinale e in forma di vapore attraverso i polmoni. Può causare irritazione respiratoria acuta con emorragie ed edema grave. Esiste un'ampia letteratura sugli effetti della epicloridrina.

*Sellakumar et al.*⁵⁸ hanno notato l'aumento relativo del peso del rene, dilatazione dei tubuli renali e gonfiore delle cellule epiteliali tubulari in ratti adulti maschi e femmine esposti a 100 ppm di ECH. *Boogaard et al.*⁵⁹, hanno notato ustioni della pelle così come bruciore degli occhi e della mucosa nasale per contatto locale nei lavoratori esposti a ECH. *Barbone et al.*⁶⁰ hanno evidenziato l'azione mutagena diretta dell'epicloridrina, dimostrando la relazione tra cancro polmonare e ECH, utilizzando come caso di studio i lavoratori di un impianto di produzione di resina epossidica, riportando inoltre che l'esposizione giornaliera a ECH è associata a neoplasie del sistema nervoso centrale. Ulteriori studi sono attualmente in corso per scoprire il livello di soglia di tossicità del ECH.

La produzione di ECH avviene principalmente per reazione tra propilene e cloro, in un processo a più fasi. (Figura 11.), La sintesi prevede la clorurazione alillica del propilene a cloruro alillico, seguita da ipoclorurazione per dare una miscela 3:1 di 1,3-dicloro glicerina e 2,3-dicloro glicerina, che viene poi trattato con base per formare epicloridrina.

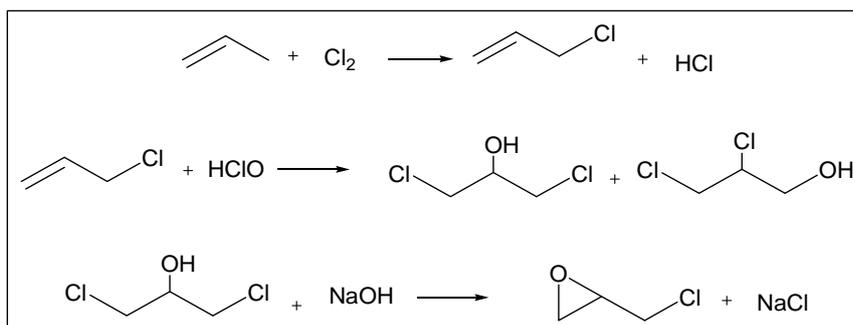


Figura 11: Sintesi di epicloridrina da propilene

Sebbene sia praticato su larga scala, questo procedimento soffre di alcune caratteristiche indesiderabili; in particolare ha scarsa efficienza atomica, infatti solo uno dei tre atomi di cloro impiegati nella sintesi è contenuto nel prodotto, gli altri rimangono in soluzione come acido cloridrico o anione cloruro. Per di più, la bassa selettività nei passaggi di

clorurazione e ipoclorurazione portano alla formazione di sottoprodotti clorurati indesiderati costosi da smaltire. Tali fattori hanno spinto la ricerca di percorsi alternativi per la sintesi dell'epicloridrina. Tra questi c'è la conversione del glicerolo a epicloridrina.⁶¹ Questo processo, che si prege di basarsi sull'utilizzo di una materia prima a basso costo e proveniente da fonti rinnovabili come il glicerolo, potrà un giorno rendere l'epicloridrina una piattaforma a basso costo per molte sintesi. Tuttavia i dati raccolti fin ora sulla tossicità acuta e gli effetti a lungo termine, lasciano intuire come l'epicloridrina sia una sostanza estremamente dannosa per la salute umana e pertanto lontana da una logica di sviluppo sostenibile. E' difficile poter ipotizzarne un utilizzo più massiccio di quello attuale. Al contrario si spera che nei prossimi anni venga sostituita da altri "building blocks" più sicuri.

2.2.3 Sintesi e polimerizzazione del diglicidil etero del bisfenolo A (DGEBA)

Esistono due processi per la sintesi de DGEBA: uno permette di ottenere prepolimeri liquidi, con peso molecolare medio di circa 400 g/mol; e l'altro di ottenere prepolimeri solidi, con un peso molecolare che supera i 4000 g/mol.

Prepolimeri liquidi: In questo processo ECH e BPA vengono caricati in un reattore in rapporto di 10:1. Una soluzione di NaOH (20-40%) viene aggiunta lentamente al recipiente di reazione e la soluzione viene portata al punto di ebollizione. Viene mantenuta l'ebollizione fino a quando sono stati aggiunte 2 moli di NaOH per mole di BPA. A fine reazione, ECH che non ha reagito viene separata per distillazione sotto vuoto e viene aggiunto un solvente inerte per smaltire l'eccesso di soda. La resina viene quindi separata dalla soluzione e viene lavata accuratamente con acqua per renderla neutra.

Prepolimeri solidi: In questo processo ECH e BPA vengono aggiunti al reattore in rapporto stechiometrico con un leggero eccesso di ECH, viene aggiunta una soluzione acquosa di NaOH ed il sistema è messo sotto agitazione. Dopo un'ora la reazione è completa e si ottiene un fluido molto viscoso con il 30% di acqua. Il prodotto viene separato dalla soluzione acquosa e lavato accuratamente con acqua calda per rimuovere tracce di sali. Il solido è ottenuto rimuovendo il solvente mediante distillazione sotto vuoto.

L'indurimento della resina avviene facendo reagire un nucleofilo con gli epossidi del prepolimero. In generale è possibile ottenere la reticolazione di un termoidurente per omopolimerizzazione, senza aggiunta di agenti reticolanti e scaldando il prepolimero, o per una polimerizzazione indotta da agenti reticolanti. Le resine bisfenolo A – epicloridrina, difficilmente vengono reticolate per omopolimerizzazione, difatti 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. In letteratura sono presenti molti esempi di agenti reticolanti provenienti da materie prime rinnovabili, questo perché quelle attualmente utilizzate sono spesso tossiche e derivano da materie prime fossili. Infatti il primo rischio associato all'utilizzo di resine epossidiche deriva dalla presenza degli agenti indurenti.

Le ammine utilizzate come agenti indurenti sono generalmente corrosive, ma possono essere inoltre classificate come tossiche e cancerogene. Le ammine aromatiche e le anidridi hanno altresì uno forte rischio per la salute umana, ma hanno applicazioni più specifiche ed un utilizzo più ristretto.

Trascendendo dal descrivere ulteriormente il processo di sintesi e polimerizzazione del diglicidiletere del bisfenolo A, in quanto non è l'obiettivo di questo capitolo, è possibile esaminare quali sono gli aspetti che potrebbero orientare l'industria chimica alla sostituzione del suddetto processo.

Innanzitutto sia nel processo di formazione di prepolimeri liquidi che solidi le reazioni avvengono per tempi e temperatura elevate e la separazione dell'epicloridrina avviene per distillazione sotto vuoto, il che comporta un notevole dispendio energetico e rischio di dispersioni nell'atmosfera, inoltre la purificazione della resina avviene utilizzando grossi quantitativi di solvente. Questi aspetti, insieme alla non rinnovabilità e tossicità dei reagenti utilizzati, lasciano intuire come ad oggi sia in corso un notevole sforzo per la sostituzione delle resine epossidiche da bisfenolo A ed epicloridrina e ci siano in letteratura innumerevoli pubblicazioni sulla sintesi da biomasse.

2.3 Lo stato dell'arte sulle resine epossidiche da biomasse

Di seguito sono riportate le principali vie per l'ottenimento di resine epossidiche da biomasse. E' possibile delineare due "modus operandi" tra le diverse metodologie.

Il primo verte sullo sfruttamento di materie prime a basso costo ampiamente disponibili; come oli vegetali, polialcoli, lignina e colofonia; che, sebbene possano soddisfare un largo consumo, difficilmente permettono di ottenere materiali con buone proprietà meccaniche e termiche.

Il secondo metodo non considera quali siano le biomasse più o meno disponibili, ma, con il fine di ottenere materiali con ottime proprietà, si basa sull'utilizzo di determinati "building blocks" con caratteristiche analoghe, se non addirittura migliori, del bisfenolo A. In questo campo ci sono in letteratura tantissimi esempi, categorizzabili in base alle diverse applicazioni che può avere una resina epossidica. In questo paragrafo ne sono riportati alcuni, tra i più significativi, che si basano sull'utilizzo di acido itaconico, acido gallico, 4-idrossi benzoato ed eugenolo.

- **Bioresine epossidiche da materie prime disponibili in larga scala**

Le resine epossidiche da biomasse attualmente più diffuse sono derivanti da oli vegetali⁶². La sintesi della resina avviene epossidando le insaturazioni presenti sulla catena alifatica degli acidi grassi che formano i trigliceridi degli oli e sfruttando gli epossidi così ottenuti per la reticolazione. La reazione può essere condotta utilizzando la catalisi enzimatica⁶³ o le abituali metodologie organiche⁶⁴ mediante la coppia H₂O₂/HCOOH. Tuttavia le catene alifatiche degli acidi grassi, ad elevata libertà conformazionale, rendono la resina ottenuta, sebbene reticolata, insoddisfacente per applicazioni strutturali. L'utilizzo di bioresine epossidiche da oli vegetali è pertanto ad oggi limitato a settori in cui le proprietà meccaniche non siano fondamentali e la sostituzione delle resine a base bisfenolo A ed epocloridrina rimane una sfida aperta.

Alcuni polialcoli di origine naturale ampiamente disponibili ed a basso costo, come glicerolo, sorbitolo e isosorbide sono stati impiegati per produrre resine epossidiche attualmente disponibili sul mercato⁶⁵. Tali resine, in maniera analoga alle resine ottenute da oli vegetali, hanno una struttura flessibile che determina una bassa temperatura di

transizione vetrosa e quindi le rende difficili da utilizzare individualmente in applicazioni strutturali⁶⁶.

Per ottenere una bioresina epossidica con buone prestazioni (cioè elevata temperatura di transizione vetrosa ed eccellenti proprietà meccaniche), è importante che i monomeri utilizzati contengano sistemi aromatici rigidi in grado di limitare la libertà conformazionale delle catene polimeriche. Per questo motivo sono state ampiamente utilizzate la lignina⁶⁷ e la colofonia⁶⁸. La lignina è la seconda macromolecola più abbondante sulla terra dopo la cellulosa e si forma dalla polimerizzazione di tre fenilpropanodi: l'alcol p-cumarilico, l'alcol conferilico e alcol sinapilico; presenti in quantità diverse a seconda della provenienza della pianta. La struttura risultante contiene ossidrili fenolici ad anelli benzenici e può potenzialmente rendere la lignina un sostituto diretto del bisfenolo A. Tuttavia, nonostante l'ampia letteratura a riguardo, questa metodologia è ancora lontana dall'essere perseguibile se non per prodotti a basso valore aggiunto. Questo perché nella lignina sono frequentemente presenti impurità, come sali e zuccheri, che costituiscono dei punti discontinuità nel materiale inoltre la miscela di fenoli che la compone varia secondo il tipo e la provenienza e impossibilita la progettazione di un strategia sintetica univoca. Ad oggi, l'utilizzo di lignina rimane ancorato ad operazioni di purificazione e derivatizzazione che la rendono più adatta ad essere usata come "pool" per l'estrazione di composti fenolici naturali piuttosto che per applicazioni dirette.

La colofonia, resina di origine naturale contenente acido abietico ed una miscela di acido diidroabietico e acido deidroabietico, può essere utilizzata per la sintesi di resine epossidiche con proprietà termiche e meccaniche soddisfacenti. Tuttavia la sua struttura ad anello fenantrenico idrogenato, eccessivamente rigida, può indurre fragilità nel materiale ed è per questo motivo che trova applicazione solo per materiali specifici.

- **Bioresine epossidiche ad elevato valore aggiunto**

*Fourcade et al*⁶⁹ hanno proposto una pratica e versatile strategia sintetica per la produzione di resine epossidiche da risorse rinnovabili. Questa si basa sulla transesterificazione catalitica del etil-4-idrossibenzoato, preparato da acido 4-idrossibenzoico e bioetanolo, con vari polialcoli di origine naturale; seguita da glicidazione del fenolo utilizzando epiclorigidrina (Figura 12)

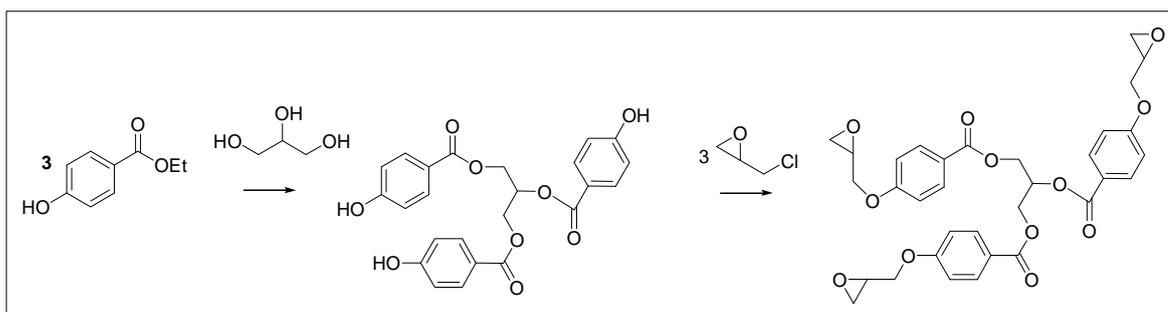


Figura 12: Sintesi resina epossidica da 4-idrossibenzoato, nell'esempio utilizzando glicerolo

Dato che ogni idrossile del polialcol viene funzionalizzato con un'unità 4-glicidilbenzoica, è possibile ottenere differenti monomeri epossidici e quindi differenti gradi di reticolazione e differenti viscosità nel prodotto finale. Ad esempio utilizzando il 1,2 esandiolo si ottengono diepossidi, con il glicerolo triepossidi. Questa strategia sintetica, in netto contrasto con le resine piuttosto flessibili ottenute mediante glicidazione diretta dei polialcoli non modificati, permette di conseguire materiali con ottime proprietà meccaniche mediante l'incorporazione delle rigide unità di 4-idrossibenzoato. Inoltre le resine ottenute non necessitano purificazioni perché il residuo non reticolato funge da diluente. Nonostante i vantaggi appena discussi e nonostante la possibilità di valorizzare una materia prima a basso costo come i polialcoli; questa metodologia soffre ancora del rischio nello sfruttare epichloridrina, tossica e cancerogena, per la glicidazione e del basarsi sull'uso di acido 4-idrossibenzoico, non immediatamente derivante da biomasse. Inoltre la funzionalità esterea presente nel reticolo, sebbene faciliti la biodegradazione, aumenta l'igroscopicità del materiale causandone un rammollimento in condizioni di umidità relativa elevata e quindi un abbassamento delle proprietà termiche.

*Cao et al*⁷⁰ hanno indicato la sintesi di un monomero epossidico sfruttando un derivato dell'acido tannico, l'acido gallico ottenibile da fonti naturali. La metodologia proposta prevede come primo step l'allilazione dell'acido gallico con allil bromuro e successivamente la epossidazione dei doppi legami ottenuti con acido 3-cloroperossibenzoico (m-CPBA) (Figura 13)

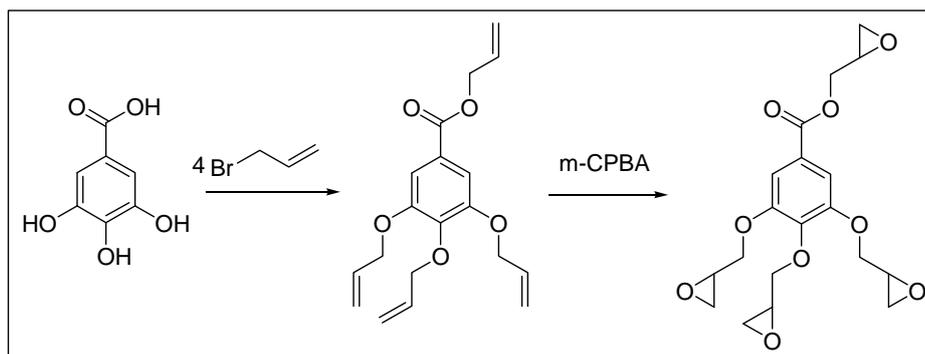


Figura 13: Sintesi di resine epossidiche da acido gallico

La resina ottenuta ha ottime proprietà se utilizzata in materiali compositi con il grafene, il che di fatto è l'obiettivo rivendicato degli autori, ed in questo senso ha caratteristiche addirittura migliori delle comuni resine a base di bisfenolo A ed epiclorigrina. Inoltre si pregia del fatto di utilizzare la sequenza sintetica allilazione - ossidazione, piuttosto che epiclorigrina, per la glicidazione il che, come si vedrà nei successivi capitoli, costituisce un notevole vantaggio ambientale. Tuttavia l'ossidazione è perseguita con un reagente pericoloso ed ad elevato impatto ambientale come il m-CPBA e l'ottimizzazione del processo di reticolazione è stata condotta con l'unico fine di formare un composito con il grafene, quindi non è detto che il materiale ottenuto possa permettere risultati altrettanto soddisfacenti anche in altri settori.

*Ma et al*⁷¹ hanno riportato una strategia sintetica per la sintesi di un monomero per resine epossidiche utilizzando acido itaconico, prodotto dalla fermentazione di carboidrati, quali glucosio. La metodologia scelta si basa sulla prepolimerizzazione dell'acido itaconico e successiva glicidazione degli ossidrili secondari ottenuti mediante epiclorigrina (Figura 14).

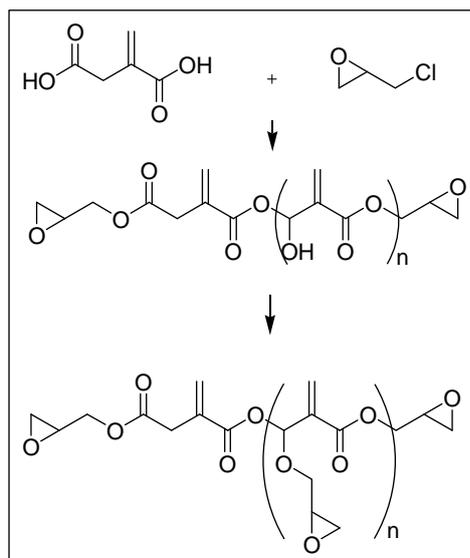


Figura 14: Sintesi della resina epossidica da acido itaconico

L'indurimento della resina è stato conseguito utilizzando anidride metilesaidroftalica (MHHPA), variando le proprietà della resina ottenuta mediante funzionalizzazione del doppio legame dell'acido itaconico. Per modificare le proprietà della resina è stato utilizzato olio di soia epossidato. Il risultato del lavoro è un prepolimero con elevato numero di epossidi e una buona reattività all'indurimento, per via dei doppi legami presenti. Il problema maggiore di questo processo, oltre a quello di utilizzare epichloridrina, è che, per via della mancanza di un anello aromatico nei partner di reazione, la resina ottenuta raggiunge una buona rigidità solo adoperando una grossa quantità di agenti indurenti, con elevato impatto ambientale.

*Qin et al*⁷² hanno presentato la sintesi di una resina epossidica utilizzando eugenolo come materia prima. La strategia sintetica scelta si basa sulla epossidazione del doppio legame e sulla glicidazione dell'ossidrilico fenolico dell'eugenolo (Figura 15)

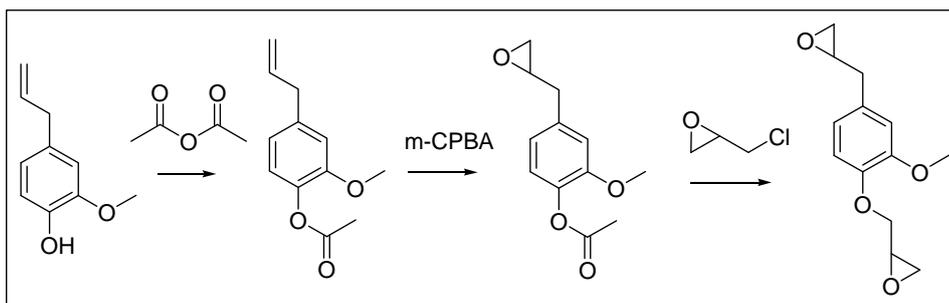


Figura 15: Sintesi di resine epossidiche da eugenolo

Il risultato è una resina solida con basso punto di fusione, con buona purezza e resa. Per l'indurimento della resina è stato utilizzato un derivato anidridico della colofonia ottenendo una temperatura di transizione vetrosa più alta di quella delle resine epossidiche reticolate con indurenti convenzionali. Il problema di questo procedimento è che viene utilizzata una sequenza di protezione-deprotezione dell'ossidril fenolico aumentando gli "step" di reazione e riducendo l'economia atomica. Inoltre, come denunciato in alcuni casi precedenti, i reagenti utilizzati, epichloridrina ed m-CPBA, non vanno incontro alla filosofia della "Green Chemistry".

Va da sé che la sostituzione ottimale delle resine epossidiche da bisfenolo A ed epichloridrina debba raccogliere entrambe le caratteristiche delle due vie viste fin ora. Infatti insieme all'ottenere materiali con una buona stabilità dimensionale e buone proprietà termiche e meccaniche, è necessario sfruttare materie prime a basso costo e impatto ambientale con un processo più possibile ispirato dalla filosofia della "Green Chemistry". In tale contesto si inserisce l'obiettivo di questo lavoro di tesi.

RISULTATI E
DISCUSSIONE

1 Scopo del progetto

La sostituzione di materie prime da risorse fossili con biomasse rinnovabili, sfruttando processi a basso impatto ambientale, rappresenta uno dei più importanti obiettivi della “Green Chemistry”.

Al contempo, la sintesi di resine epossidiche con struttura e proprietà analoghe a quelle della resina bisfenolo A - epicloridrina, fornisce la chiave per la realizzazione di materiali ad elevato valore aggiunto.

Su queste basi, si è cercato di investigare la possibilità di sostituire le resine epossidiche da bisfenolo A ed epicloridrina con prodotti funzionalizzati derivanti da risorse naturali presenti in larga scala, limitando l'uso di reagenti tossici o pericolosi.

Nonostante questo obiettivo sia stato perseguito da molti autori, come visto nei paragrafi precedenti, in letteratura non esistono ancora esempi di resine epossidiche che *contemporaneamente* sfruttano risorse rinnovabili ampiamente disponibili e portano a materiali con buone proprietà meccaniche e termiche attraverso strategie sintetiche a basso impatto ambientale.

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è quello di rintracciare e funzionalizzare materie prime da biomasse ampiamente disponibili con il fine di ottenere un prepolimero con struttura e proprietà simili al diglicidil etero del bisfenolo A.

Un sintone del diglicidil etero del bisfenolo A deve possedere un “core” formato da un ciclo aromatico; in quanto garantisce rigidità, inerzia chimica e termica al prodotto finale; e non deve contenere catene alchiliche lunghe, perché abbassano le proprietà meccaniche della resina ottenuta aumentandone la flessibilità.

Per questo motivo si è pensato di utilizzare diidrossibenzeni che possono avere origine naturale come idrochinone, resorcinolo e catecolo (Figura 16) che, come visto nei paragrafi precedenti^{35,39,40}, sono ottenibili, anche in larga scala, da biotrasformazione degli zuccheri, da pirolisi di biomasse lignocellulosiche e da estrazione di composti naturali. Queste molecole possiedono un anello aromatico e possono essere funzionalizzate sfruttandone gli ossidrili fenolici.

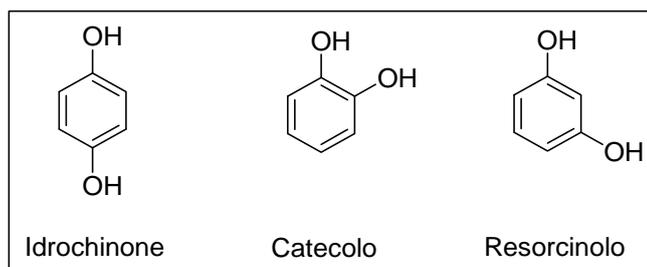


Figura 16: Substrati scelti

Al fine di ottenere un diepossido con struttura simile al diglidilietere del bisfenolo A dai substrati scelti, sono possibili, al meglio della nostra conoscenza, due vie (Figura 17). Una è la glicidazione diretta con epicloridrina degli ossidrili aromatici, l'altra è la sequenza sintetica di allilazione degli ossidrili aromatici seguita dalla epossidazione dei doppi legami ottenuti.

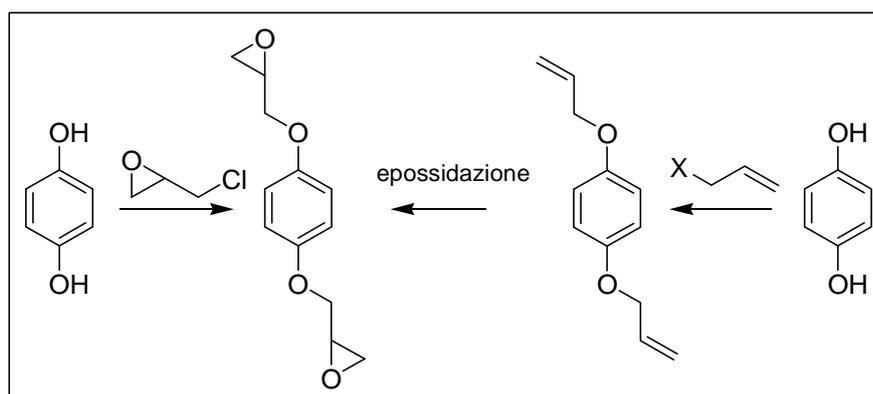


Figura 17: Le due possibili vie per l'ottenimento di diepossidi da idrochinone

La prima via, che rispecchia la sintesi industriale del diglidilietere del bisfenolo A, porta alla formazione del prodotto desiderato in un unico passaggio ma sfrutta come “partner” di reazione l'epicloridrina che, come detto nei paragrafi precedenti^{63,64,65}, è tossica e cancerogena.

La seconda via, inesplorata a livello industriale, può essere perseguita minimizzando l'impatto ambientale e riducendo i fattori di rischio, per via della versatilità dei reagenti e delle condizioni di reazione. Pertanto è stata scelta come strategia ottimale.

Di seguito sono riportate le scelte e le ottimizzazioni fatte per le reazioni di allilazione ed epossidazione.

2 Allilazione dei substrati diidrossibenzenici

La sequenza di allilazione è stata condotta sfruttando una reazione di eterificazione tra i substrati diidrossibenzenici e un derivato allilico.

Il meccanismo di reazione delle eterificazioni prevede che gli ossidrili dei diidrossibenzenici vengano deprotonati da una base ed agiscano da nucleofili sul carbonio in α al doppio legame nel composto allilico, su cui avviene una sostituzione nucleofila che porta alla formazione del prodotto desiderato (Figura 18).

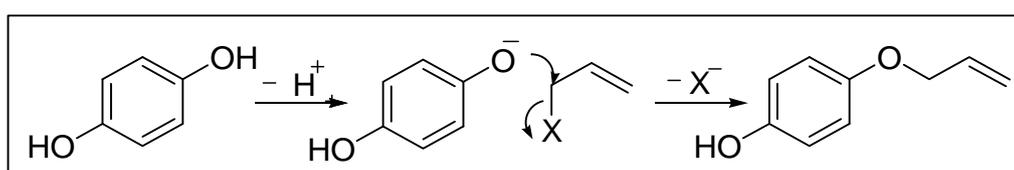


Figura 18: Eterificazione, per semplicità è indicata un'unica deprotonazione

La velocità di reazione dipende dall'ingombro sterico del carbonio su cui avviene la sostituzione, dalla nucleofilicità dell'anione fenato e dalla stabilizzazione del gruppo uscente X. Tenendo a mente tali parametri saranno fatte le future scelte sintetiche e saranno esaminati i risultati ottenuti.

2.1 Scelta dei “partner” di reazione

La strategia da noi perseguita è stata quella di ricercare le migliori condizioni di reazione su uno dei diidrossibenzenici scelti come substrato (idrochinone, catecolo e resorcinolo) ed estendere il risultato ottenuto agli altri .

A tal scopo, è stato preferito come substrato “pilota” l'idrochinone. Tale molecola è la più adatta al nostro scopo perché ha due ossidrili in posizione 1,4, il che permette di ottenere un diepossido che polimerizzato fornisce una catena lineare simile a quella ottenuta utilizzando il diglicidil etero del bisfenolo A (Figura 19) .

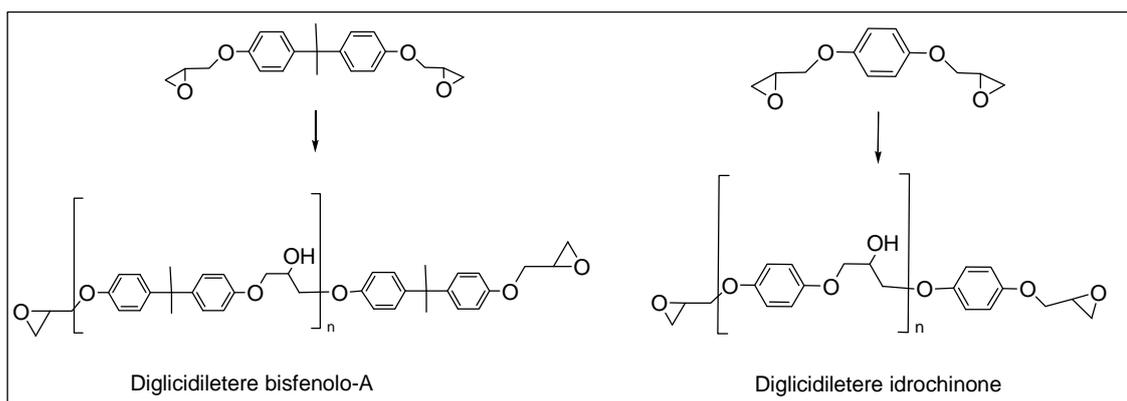


Figura 19: Confronto grafico tra il diglicidilietere del bisfenolo A ed il diglicidilietere derivato da idrochinone

Il primo derivato allilico investigato come “partner” di reazione è l’alcol allilico, che, come argomentato nei paragrafi precedenti^{49,50} è direttamente ottenibile dal glicerolo, materia prima rinnovabile largamente disponibile.

L’alcol allilico ha tuttavia mostrato una scarsa reattività per la reazione in esame perché l’ossidrile si deprotona in ambiente basico e diventa inefficace come gruppo uscente, rendendo impossibile la sostituzione nucleofila (Figura 20)

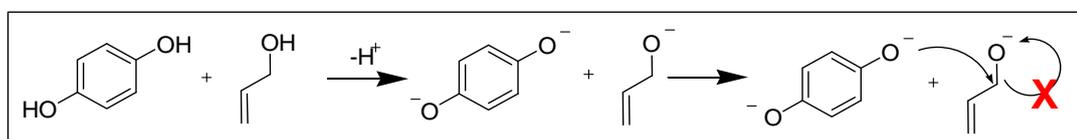


Figura 20: Eterificazione con alcol allilico

Al fine di poter usufruire di un miglior gruppo uscente, si è quindi pensato di utilizzarne un derivato, il cloruro allilico.

Tale molecola permette l’eterificazione nella posizione di interesse per via della stabilità dello ione cloruro generato dalla sostituzione nucleofila ed inoltre, rispetto ad altri derivati allilici come ad esempio l’allil-4-metilbenzenesulfonato derivante dalla tosilazione dell’alcol allilico, permette di condurre la reazione con maggiore economia atomica (Figura 21).

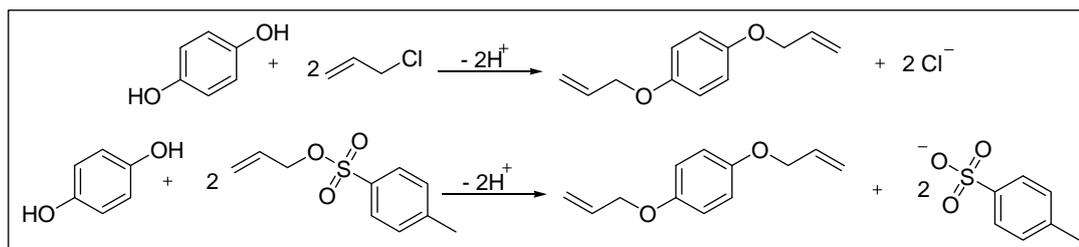


Figura 21: Confronto tra l'eterificazione condotta con allil cloruro e con allil-4-metilbenzenesulfonato

Inoltre a quanto detto, l'allil cloruro ha una minore tossicità e cancerogenicità dell'epicloridrina (che è nostro obiettivo sostituire), ma può ugualmente essere derivato da glicerolo, usando come intermedio l'alcol allilico, attraverso clorurazione dello stesso in soluzione acquosa acidificata con HCl concentrato utilizzando come catalizzatore CuCl_2 ⁷³. (Figura 22) La reazione procede in un'ora con resa del 100%

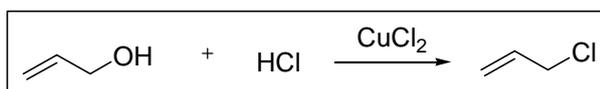


Figura 22: Sintesi del cloruro allilico da alcol allilico

Nonostante questo espediente costituisca uno “step” di reazione aggiuntivo e quindi incrementi l'impatto ambientale del processo stesso, è indispensabile ai nostri scopi a meno di radicali cambiamenti nella strategia sintetica e nei “partner” di reazione valutati come ottimali.

A ben riflettere sulla questione, è necessario ricordare che la sostenibilità di un processo non dipende solo dal numero di passaggi per arrivare dalla materia prima al prodotto finito, ma da un bilancio complessivo che tiene in considerazione anche la natura di tali passaggi, il tipo di reagenti utilizzati e le rese ottenute. Aggiungere uno “step” di reazione per poter seguire una strategia sintetica a basso impatto ambientale ed incrementarne le rese, significa comunque muoversi nelle linee guida della “Green Chemistry”.

2.2 Scelta del sistema catalitico

Determinati i partner di reazione, veniva scelto il sistema catalitico con cui effettuare l'eterificazione.

Tra le possibili alternative, è stato valutato come metodo opportuno la catalisi a trasferimento di fase in quanto, come detto nei paragrafi precedenti, non vengono utilizzati catalizzatori metallici, il solvente di reazione è acqua, le operazioni di separazione del prodotto sono immediate ed è possibile riciclare i reflui e sfruttarli per un nuovo ciclo di reazione. Tra i possibili catalizzatori a trasferimento di fase, si è scelto di utilizzare il tetrabuttilammonio idrogeno solfato (TBAHS) perché è a basso costo e, nonostante lo smaltimento di un tensioattivo sia di difficile attuazione, sono stati recentemente pubblicati lavori sulla biodegradazione di sali di ammonio quaternari in ambiente acquoso⁷.

Stabilita la tipologia del catalizzatore, sono state valutate le condizioni con cui effettuare la reazione. Si è scelto di utilizzare una miscela di idrochinone e cloruro allilico in rapporto stechiometrico, in una soluzione acquosa di NaOH 50% (w/w) con TBAHS al 5% (mol/mol) rispetto al reagente limitante, facendo uno "screening" sul tempo e la temperatura di reazione, che sono i parametri che influenzano in maniera più drammatica la resa. Le suddette condizioni dipendono da considerazioni desunte dall'attuale letteratura sulle reazioni con catalisi a trasferimento di fase⁷⁴.

2.3 Screening della temperatura e del tempo di reazione

Tutte le reazioni di "screening" sono state condotte su 10 mL di soluzione acquosa, in scala di 1 mmol di idrochinone e cloruro allilico in rapporto 1:2 tra loro (Figura 23).

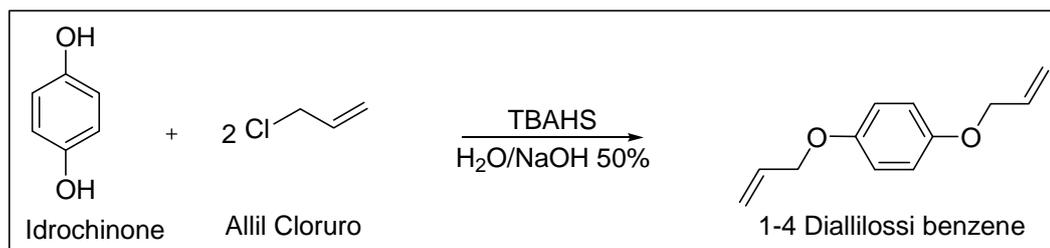


Figura 23: Reazione di screening su idrochinone

La resa di reazione è stata calcolata attraverso analisi $^1\text{H-NMR}$, determinando la concentrazione del 1,4-diallilossibenzene nel grezzo di reazione e rapportandola a quella del prodotto di partenza.

Da un'analisi approfondita dello spettro $^1\text{H-NMR}$ risultava evidente che, oltre al prodotto principale, nella miscela di reazione erano presenti, in percentuali molto più basse, altri due sottoprodotti. In particolare si è riscontrata la presenza di un sottoprodotto di natura polimerica derivante dal cloruro allilico e del prodotto della reazione consecutiva di riarrangiamento sigmatropico [3,3] di Claisen sullidiallilossi-benzene. (Figura 24)

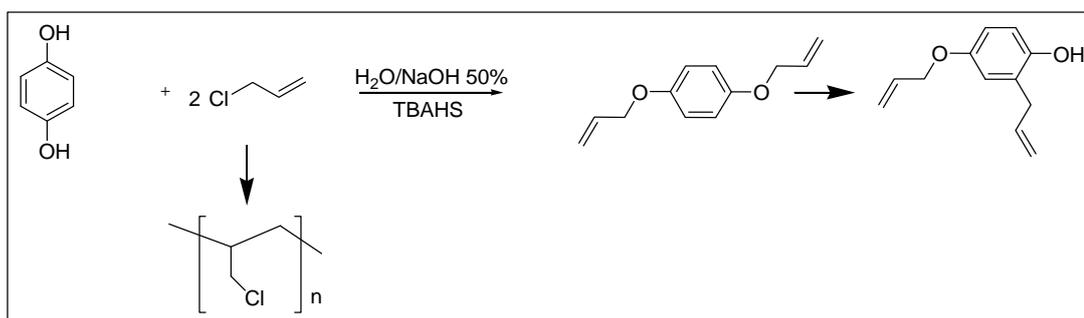


Figura 24: Reazioni parassita rispetto alla reazione principale

Sono state condotte sedici diverse reazioni di “screening” variando il tempo e la temperatura. Al fine di ottenere una maggiore coerenza statistica e minimizzare le variazioni casuali derivanti dall’errore sperimentale, ogni esperimento è stato eseguito tre volte.

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti. Osservando le colonne della tabella sottostante è possibile esaminare l’effetto della temperatura ad un dato tempo di reazione, mentre nelle diverse righe è esplicitato l’effetto del tempo ad una data temperatura (Tabella 1-3).

- **Conversione**

		Tempo			
		30 minuti	60 minuti	90 minuti	120 minuti
Temp.(C°)	0°	17	20	24	28
	30°	28	26	33	44
	50°	39	30	19	34
	70°	43	39	47	49

Tabella 1: Screening del tempo e della temperatura, conversione percentuale

Come si evince dalla tabella, la conversione dell'idrochinone in 1,4-diallilossibenzene è generalmente incrementata sia dal tempo che dalla temperatura. Ne consegue che il massimo di conversione si ha per la reazione condotta al massimo del tempo (2 ore) ed al massimo della temperatura (70° gradi). Ulteriori prove hanno dimostrato che la reazione raggiunge l'equilibrio in 2 ore, di fatti non si sono notati aumenti di resa per tempi maggiori.

Essendo questa una reazione catalizzata con un sistema a trasferimento di fase sono coinvolti più equilibri. Infatti dapprima l'idrochinone viene deprotonato dall'idrossido di sodio formando la coppia ionica (PhO^- , Na^+) nella fase acquosa. Sotto l'aggiunta del catalizzatore (Q^+ X^-) avviene lo scambio di ioni e si forma una nuova coppia ionica (Q^+ PhO^-) che, maggiormente liposolubile migra nella fase organica per reagire con l'allil cloruro. Per ipotizzare in che modo tempo e temperatura incrementino la conversione e su quale equilibrio agiscano sarebbe necessario conoscere la velocità relativa dei fenomeni descritti e quindi determinarne lo stadio lento in modo da ipotizzare un regime cinetico. Per far ciò sono necessari ulteriori studi cinetici che esulano dall'obiettivo di questo lavoro.

Ai nostri fini è sufficiente conoscere quali sono le condizioni ottimali per condurre la reazione e quali sono i fattori limitanti. La conversione non raggiunge i alti valori in quanto pesa la reazione secondaria di formazione di sottoprodotti dall'allil cloruro. Ulteriori prove hanno dimostrato che tale reazione secondaria non coinvolge l'idrochinone. L'abbassamento nella conversione rispetto ai valori previsti è quindi imputabile esclusivamente ad una diminuzione della concentrazione di allil cloruro.

- **Resa e selettività**

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti in termini di resa del diallilossi-benzene rispetto al reagente di partenza ed in termini di selettività della reazione principale rispetto alla reazione consecutiva di riarrangiamento.

		Tempo			
		30 minuti	60 minuti	90 minuti	120 minuti
Temp. (C°)	0°	15	16	19	23
	30°	25	22	27	38
	50°	36	27	17	29
	70°	41	38	42	44

Tabella 2 Screening del tempo e della temperatura, resa percentuale

		Tempo			
		30 minuti	60 minuti	90 minuti	120 minuti
Temp. (C°)	0°	87	83	81	81
	30°	91	86	84	85
	50°	93	88	88	87
	70°	96	96	89	89

Tabella 3: Screening del tempo e della temperatura, selettività percentuale sulla reazione di formazione del prodotto principale rispetto alla reazione consecutiva di riarrangiamento di Claisen

La resa del prodotto desiderato dipende dalla reazione consecutiva di formazione di 2-allil-4-allilossi-fenolo e del 1,4-diallilossi-benzene, tramite riarrangiamento sigmatropico periciclico [3,3] di Claisen. (Figura 25)

Sul tale reazione è plausibile ipotizzare che vi sia l'effetto dell'acqua che, come riportato in letteratura⁷⁵, favorisce le reazioni pericicliche in acqua stabilizzandone l'intermedio di a sei termini.

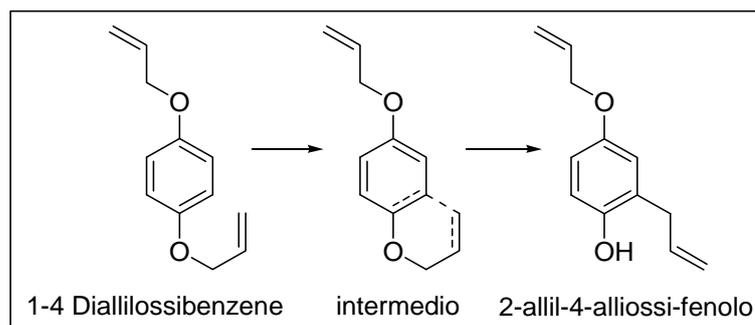


Figura 25: Riarrangiamento di Claisen

Come è visibile dai dati in Tabella 3, il riarrangiamento sigmatropico [3,3] diventa meno influente sulla reazione principale con l'incremento di temperatura e del tempo di reazione.

Le condizioni ottimali con cui perseguire la reazione rimangono le stesse evidenziate dai dati sulla conversione (2 ore e 70° C). E' stato deciso di non investigare una procedura per la separazione dal grezzo di reazione del 2-allil-4-alliossi-fenolo in quanto tale molecola, proprio come il prodotto desiderato, è costituita da un anello aromatico e contiene una catena che è epossidabile, pertanto adatta al secondo "step" di reazione. Inoltre, avendo un ossidrile non eterificato potrebbe facilitare la reticolazione della resina finale.

2.4 Applicazione ad altri substrati fenolici

Dopo aver individuato le condizioni ottimali per condurre la reazione di allilazione sull'idrochinone veniva verificata la possibilità di estendere il risultato ottenuto agli altri substrati diidrossibenzenici scelti come "partner".

È stato pertanto applicato lo stesso "work-up" di reazione anche a catecolo e resorcinolo, conducendo la reazione sempre per 2 ore e facendo uno screening sulla temperatura compresa tra 30°C a 70°C (Figura 26). Si è scelto di non includere la temperatura di 0°C e lo screening sui tempi di reazione in virtù dei risultati precedentemente discussi sull'idrochinone, che mostrava una resa soddisfacente ai più alti tempi e temperature investigati. Di seguito sono riportati i dati ottenuti accanto a quelli già mostrati relativi alla reazione condotta sull'idrochinone (Tabelle 4-6).

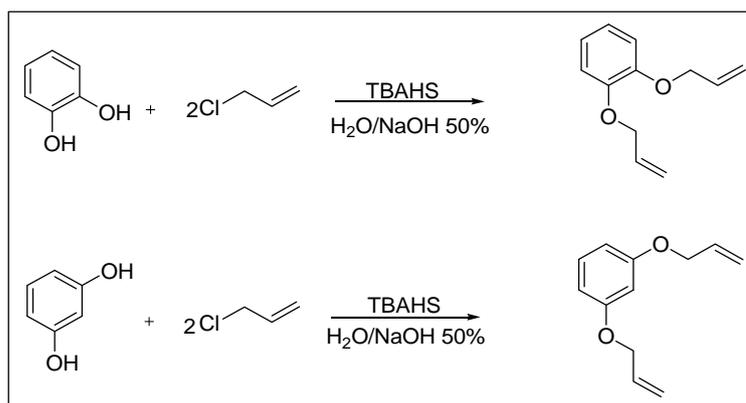


Figura 26: Reazione condotta sugli altri substrati diidrossibenzenici

- **Conversione**

Nella tabella 4 a seguire è evidenziato l'andamento della conversione con la temperatura, confrontando i risultati per i tre diversi substrati di reazione

		Catecolo	Resorcinolo	Idrochinone
Temp. (C°)	30°	33	21	44
	50°	36	35	34
	70°	50	42	49

Tabella 4: Screening temperatura, conversione percentuale sulla reazione condotta su catecolo e resorcinolo e confronto con la reazione su idrochinone

I substrati con i due sostituenti ossidrilici in posizione 1,4 (idrochinone) e 1,2 (catecolo) mostrano una reattività maggiore rispetto al resorcinolo, che ha i sostituenti in posizione 1,3. Tale effetto può essere riconducibile alla maggiore stabilità, per via della migliore delocalizzazione di carica negativa, dell'anione derivante dal resorcinolo rispetto agli anioni derivanti da idrochinone e catecolo (Figura 27). Anioni meno stabilizzati hanno una maggiore energia dello stato fondamentale e sono, quindi, più reattivi verso la sostituzione.

Nelle reazioni condotte su tutti e tre i diversi substrati è stata riscontrata la presenza del sottoprodotto derivante dal cloruro allylico. Ciò conferma l'ipotesi, fatta in precedenza, che la formazione di tale molecola non sia influenzata dalla presenza dei substrati diidrossibenzenici.

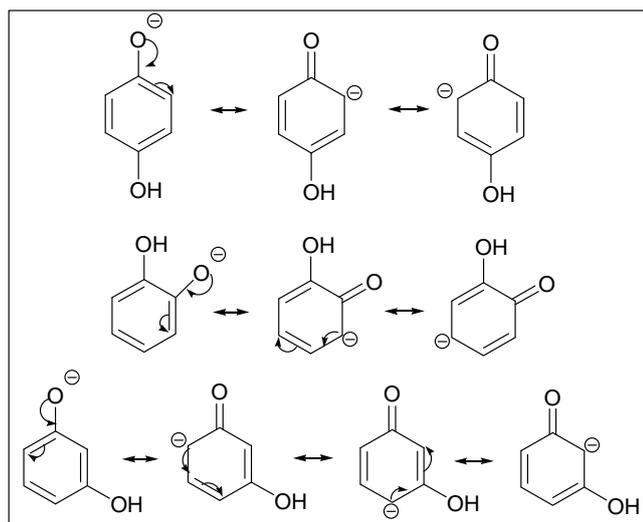


Figura 27: Delocalizzazione di carica nel catecolo e idrochinone, rispetto al resorcinolo

- **Resa e selettività**

Di seguito sono riportati i risultati ottenuti per i diversi substrati in termini di resa del diallilossibenzene rispetto al reagente di partenza ed in termini di selettività della reazione principale rispetto alla reazione consecutiva di riarrangiamento.

		Catecolo	Resorcinolo	Idrochinone
Temp.(C°)	30°	22	5	38
	50°	28	21	29
	70°	40	30	44

Tabella 5: Screening della temperatura, resa percentuale

		Catecolo	Resorcinolo	Idrochinone
Temp(C°)	30°	67	50	85
	50°	78	60	87
	70°	80	71	89

Tabella 6: Screening della temperatura, selettività percentuale

Come è stato riscontrato con la reazione di eterificazione condotta sull'idrochinone, la resa di reazione è influenzata dal riarrangiamento di Claisen (Figura 28)

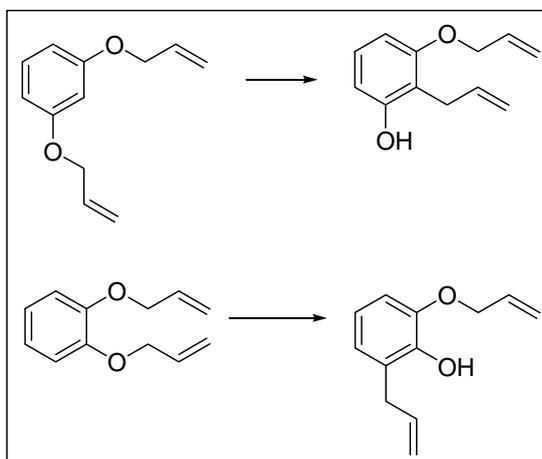


Figura 28: Riarrangiamento di Claisen sul prodotto di reazione da catecolo e resorcinolo

Tale reazione sembra essere più favorita sul prodotto derivante dal resorcinolo, piuttosto che sul prodotto derivante dall'idrochinone e dal catecolo. Ciò è riconducibile alla maggiore densità di carica nella posizione 2 dell'anello aromatico nel 1,3-diallilossibenzene, per via della presenza in *orto* di due gruppi elettron-donatori. (Figura 29)

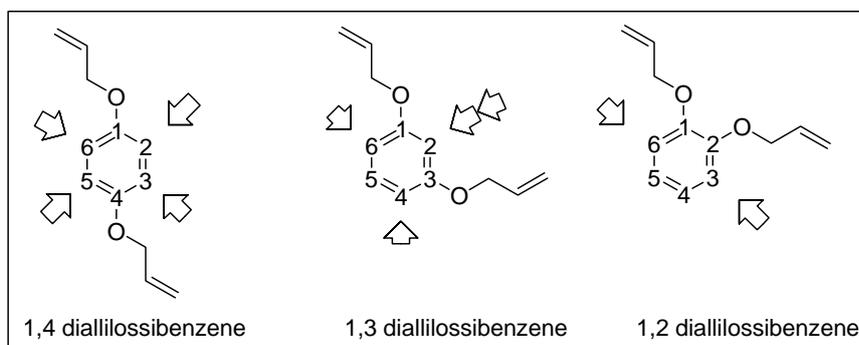


Figura 29: Densità di carica nelle posizioni in orto al gruppo o-allile, nei tre diallilossibenzeni

Nella Figura sovrastante è mostrato come nella posizione 2 del 1,3-diallilossibenzene vi siano, al contrario degli altri substrati, due gruppi elettron-donatori in posizione *orto*. La posizione relativa di tali sostituenti aumenta la densità di carica nella suddetta posizione e facilita il riarrangiamento E' pertanto ipotizzabile che la reazione sia controllata da fattori elettronici, più che da fattori sterici

3 Epossidazione del doppio legame negli addotti ottenuti

Dopo aver individuato le condizioni di reazione ottimali per la sequenza di allilazione ed aver esteso il risultato conseguito a diversi substrati diidrossibenzenici, si è ricercata la possibilità di ossidare i doppi legami degli addotti sintetizzati, in maniera da ottenere dei diepossidi aromatici, attraverso un processo a basso impatto ambientale.

L'eossidazione di alcheni viene comunemente perseguita impiegando l'acido 3-cloroperossibenzoico (m-CPBA). Tale reagente dovrebbe essere tuttavia evitato se si vuole sfruttare una metodologia a basso impatto ambientale, perché da reazioni a bassa economia atomica e può fungere, essendo un ossidante molto reattivo, da innesco per incendi ed esplosioni.

La procedura da noi impiegata sfrutta invece come agente ossidante lo ione perossimonocarbonato, generato in situ da acqua ossigenata e bicarbonato di ammonio. (Figura 30)

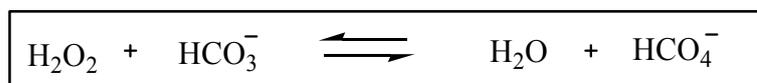


Figura 30: Generazione in situ dell'anione perossimonocarbonato

Tale tipologia di reazione è adatta ai nostri scopi, in quanto non comporta l'utilizzo di reagenti tossici o pericolosi, ha come sottoprodotto acqua, ha una elevata economia atomica e procede a temperatura ambiente in assenza di agitazione.

Le reazioni sono state condotte in un sistema bifasico di H₂O/CH₃CN (3:2 v/v) con i substrati di-allilici derivanti dal precedente "step" in concentrazione di 0,05 M, il perossido di idrogeno in concentrazione 0,6 M e l'ammonio bicarbonato in concentrazione 0,4 M. La resa di reazione è stata calcolata attraverso analisi ¹H-NMR individuando la concentrazione del prodotto desiderato nel grezzo di reazione ed è stata calcolata come cumulativa della reazione di eossidazione sui diallilossibenzeni e sul prodotto del riarrangiamento di Claisen. Di seguito sono riportati i risultati ottenuti (Figura 31)

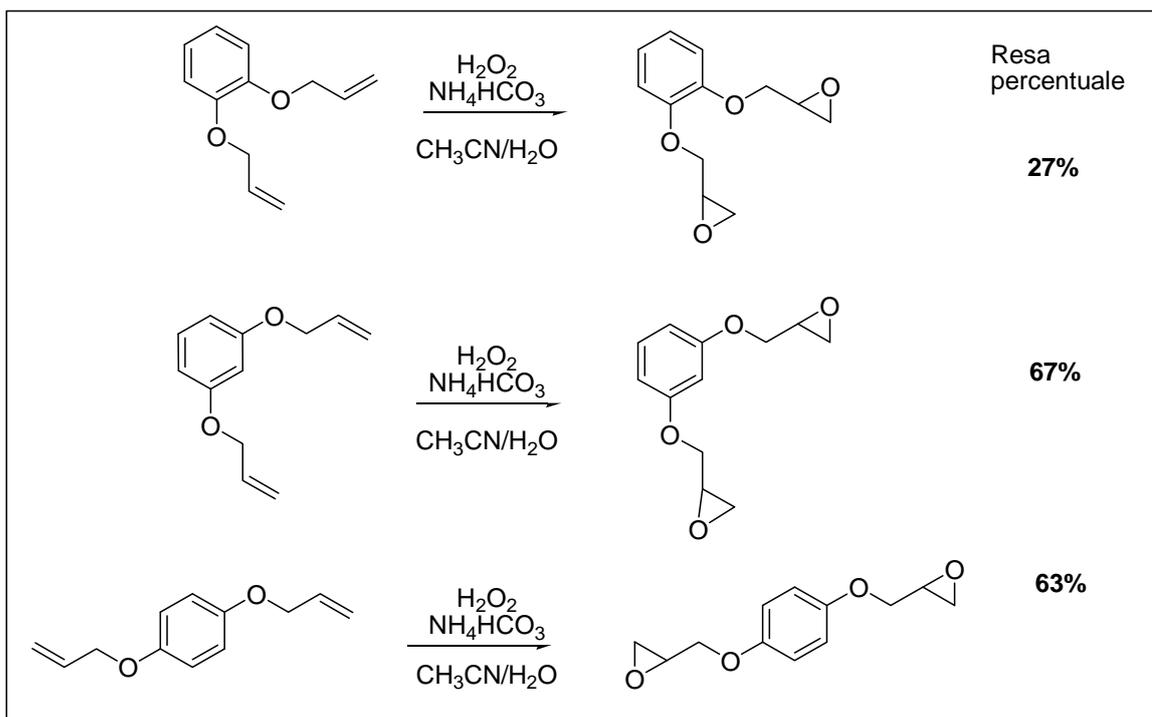


Figura 31: Reazioni di epossidazione

Come riportato in letteratura⁷⁶, lo ione perossimonocarbonato agisce, comunemente agli altri peracidi, attraverso la formazione di uno stato di transizione a “farfalla” (Figura 32)

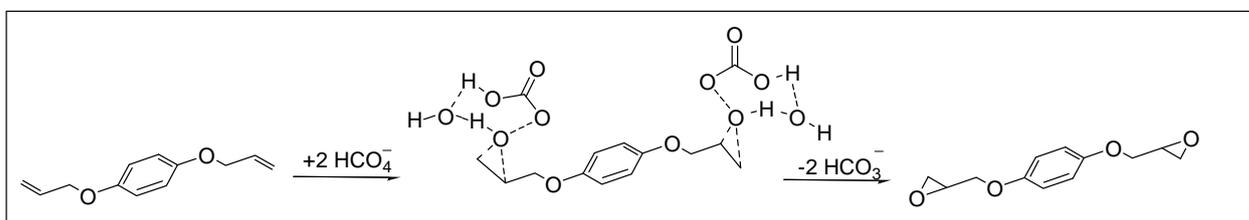


Figura 32: Stato di transizione a farfalla

La formazione del suddetto stato di transizione è ostacolata nei substrati maggiormente ingombrati stericamente. Ciò comporta, in termini di resa, le differenze di reattività tra catecolo e gli altri due substrati.

CONCLUSIONI

In questo lavoro di tesi è stata messa a punto una strategia sintetica capace di condurre alla formazione di monomeri con struttura simile al diglicidil etero del bisfenolo A (DGEBA)

Attualmente il DGEBA viene prodotto utilizzando bisfenolo A ed epicloridrina, reagenti tossici, cancerogeni e provenienti da risorse fossili.

La strategia sintetica da noi adottata sfrutta invece diidrossibenzeni di origine naturale (idrochinone, catecolo e resorcinolo) e si basa sulla sequenza sintetica: allilazione degli ossidrilici aromatici - epossidazione dei doppi legami ottenuti (Figura 33).

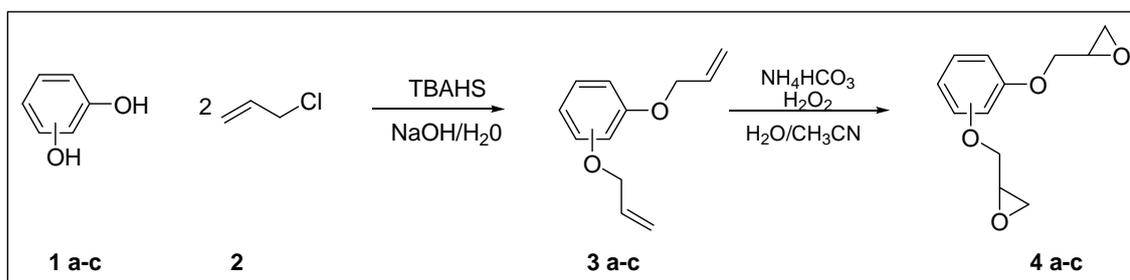


Figura 33: Procedura sintetica

Di seguito sono riportati i risultati (Tabella 7.)

Reagente iniziale	Resa reazione di eterificazione (%)	Resa reazione di epossidazione (%)
<p>1-a</p>	44	63
<p>1-b</p>	40	27
<p>1-c</p>	34	67

Tabella 7: Risultati ottenuti

Tra i reagenti investigati, il più soddisfacente in termini di resa complessiva, è l'idrochinone (1-a), che si configura quindi come substrato ideale per la sequenza sintetica scelta. Tale risultato è particolarmente attraente se si considera che l'idrochinone, come già detto, è il sostituto più adatto del bisfenolo A perché permette di ottenere un prepolimero lineare con struttura molto simile al diglicidil etero del bisfenolo A. La sequenza sintetica da noi utilizzata ha un impatto ambientale ridotto, infatti.

- I reagenti utilizzati derivano da biomasse rinnovabili, attraverso processi innovativi che potrebbero sostituire gli attuali da risorse fossili.
- La strategia sintetica adoperata non prevede l'utilizzo di reagenti tossici (epicloridrina) e/o pericolosi (m-CPBA), bensì fornisce una metodologia, estendibile ad altri casi, per la loro sostituzione.
- Non sono stati utilizzati catalizzatori a elevato costo o impatto ambientale, né operazioni con rilevante dispendio energetico e prodotti di difficile smaltimento.

Il diepossido ottenuto con la maggiore resa complessiva, ossia il diglicidil etero dell'idrochinone, è stato già studiato come prepolimero per resine epossidiche⁷⁷, dimostrando che le resine ottenute in tal modo hanno un comportamento reologico e termico analogo a quello delle resine ottenute dal diglicidil etero del bisfenolo A.

Il processo da noi sviluppato è quindi adatto alla sostituzione delle attuali resine epossidiche a base di bisfenolo A e di epicloridrina e si configura pertanto come particolarmente attraente dal punto di vista della "Green Chemistry".

PARTE SPERIMENTALE

1 Metodi generali

Gli spettri $^1\text{H-NMR}$ sono stati registrati in CDCl_3 con spettrometri Varian “Mercury 400” e Varian “Inova 600” operanti rispettivamente a 400 e 600 MHz. I chemical shifts (δ) per ^1H vengono dati in ppm relativamente ai segnali noti del riferimento interno (TMS). Per indicare la molteplicità sono state usate le seguenti abbreviazioni: s, singoletto; d, doppietto; t, tripletto; q, quartetto; m, multipletto; bs, broad signal (segnale allargato). Tutte le reazioni sono state effettuate usando solventi e reagenti forniti dalla *Sigma-Aldrich*, senza previa purificazione.

2 Procedura per la reazione di eterificazione dei substrati diidrossibenzenici

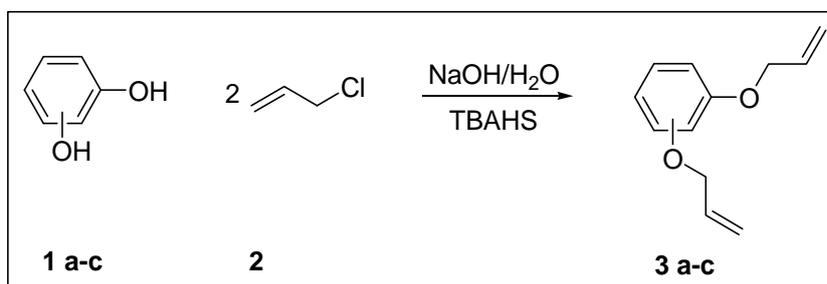
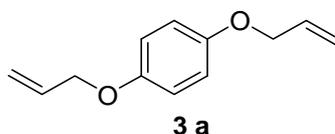


Figura 34: Procedura generale per la reazione di eterificazione

Ad una soluzione del diidrossibenzene **1a-c** (1 mmol, 0.110 g) in 10 mL di soluzione acquosa di NaOH al 50% (w/w, 5 g) sono stati aggiunti, a temperatura ambiente, il tetrabutylammonio idrogeno solfato TBAHS (5 mol %, 0.017 g) e l'allil cloruro **2** (2 mmol, 0,163 mL). La miscela di reazione è stata lasciata reagire, secondo le temperature e i tempi stabiliti, sotto agitazione magnetica, quindi il grezzo è stato sottoposto a 5 estrazioni successive con 5 mL di etere isopropilico. Il prodotto di reazione è stato ottenuto in seguito a rimozione del solvente per evaporazione a pressione ridotta.

- **1,4 bisallilossi-benzene**

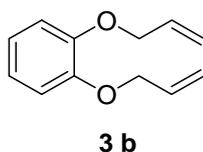


La reazione è stata realizzata seguendo la procedura generale con idrochinone (**1 a**) come reagente iniziale.

Il composto **3 a** è stato isolato sotto forma di liquido oleoso di colore giallo-bruno in seguito ad evaporazione del solvente a pressione ridotta.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.48 (d, 4H, CH₂=CH-**CH**₂), 5.26 (dd, 2H, **CH**₂=CH-CH₂), 5.39 (dd, 2H, **CH**₂=CH-CH₂), 6.04 (m, 2H, CH₂=**CH**-CH₂), 6,84 (s, 4H, **CH** aromatici).

- **1,2 bisallilossi-benzene**

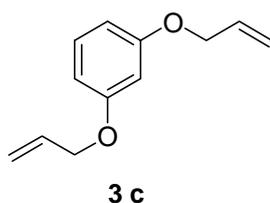


La reazione è stata realizzata seguendo la procedura generale con catecolo (**1 b**) come reagente iniziale.

Il composto **3 b** è stato isolato sotto forma di liquido oleoso di colore giallo-bruno in seguito ad evaporazione del solvente a pressione ridotta.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 4.51 (d, 4H, CH₂=CH-**CH**₂), 5.28 (dd, 2H, **CH**₂=CH-CH₂), 5.41 (dd, 2H **CH**₂=CH-CH₂), 6.05 (m, 2H, CH₂=**CH**-CH₂), 6.52 (m, 4H, **CH** aromatici)

- **1,3 bisallilossi-benzene**



La reazione è stata realizzata seguendo la procedura generale con resorcinolo (**1 c**) come reagente iniziale .

Il composto **3 c** è stato isolato sotto forma di liquido oleoso di colore giallo-bruno in seguito ad evaporazione del solvente a pressione ridotta.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 4.52 (dd, 4H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$), 5.30 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$), 5.43 (m, 2H $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$), 6.05 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$), 6.55 (m, 4H, **CH** aromatici)

3 Procedura per la reazione di epossidazione dei substrati bis(allilossi)benzenici

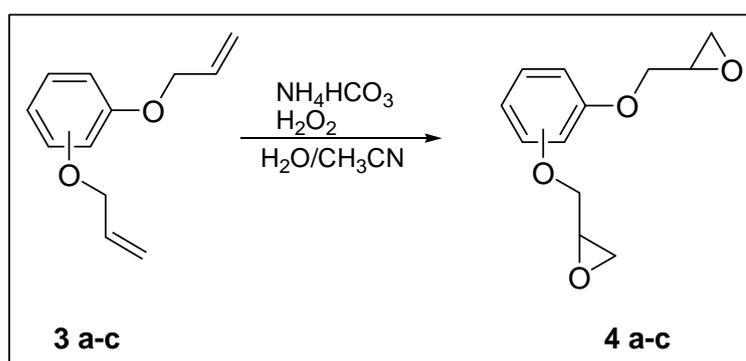
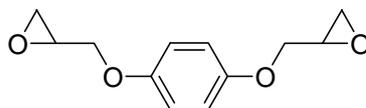


Figura 35: Procedura generale per la reazione di epossidazione

In una sospensione di 3,7 mL di acqua e 6,8 mL di CH_3CN sono stati sciolti 0,18 g di NH_4HCO_3 (2,25 mmoli), 1,08 mL di H_2O_2 (30%, 10,3 mmoli), e 0,22 g di prodotto **3 a-c** (1 mmole). La reazione procede al buio, senza mescolamento per 24 h a temperatura ambiente. Il grezzo di reazione è stato diluito con 10 mL di acqua ed estratto con diclorometano (5x5 mL). Il prodotto di reazione è stato ottenuto dopo evaporazione del solvente a pressione ridotta.

- **2-((4-(ossiranil-2-metossi)fenossimetil)ossirano**



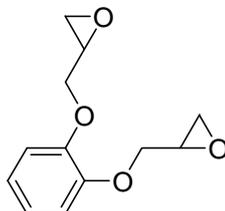
4 a

La reazione è stata effettuata seguendo la procedura generale dal prodotto **3 a**.

Il composto **4 a** è stato isolato sotto forma liquido oleoso di colore giallo in seguito ad evaporazione del solvente a pressione ridotta.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.77 (dd, 2H, CH_2 epossidici), 2.89 (dd, 2H, CH_2 epossidici), 3.38 (m, 2H, CH epossidico), 4.03 (dd, 2H, O- CH_2), 4.26 (dd, 2H, O- CH_2), 6.92 (m, 4H, CH aromatici)

- **2-((2-(ossiranil-2-metossi)fenossimetil)ossirano**



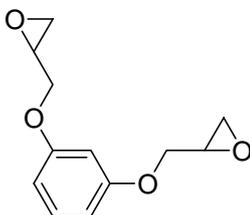
4 b

La reazione è stata effettuata seguendo la procedura generale dal prodotto **3 b**.

Il composto **4 b** è stato isolato sotto forma liquido oleoso di colore giallo in seguito ad evaporazione del solvente a pressione ridotta.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.77 (dd, 2H, CH_2 epossidici), 2.89 (dd, 2H, CH_2 epossidici), 3.38 (m, 2H, CH epossidico), 4.03 (dd, 2H, O- CH_2), 4.26 (dd, 2H, O- CH_2), 6.92 (m, 4H, CH aromatici)

- 2-((3-(ossiranil-2-metossi)fenossimetil)ossirano



4 c

La reazione è stata effettuata seguendo la procedura generale dal prodotto **3 c**.

Il composto **4 c** è stato isolato sotto forma liquido oleoso di colore giallo in seguito ad evaporazione del solvente a pressione ridotta.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 2.76 (dd, 2H, CH_2 epossidici), 2.89 (dd, 2H, CH_2 epossidici), 3.34 (m, 2H, CH epossidico), 3.93 (dd, 2H, O- CH_2), 4.21 (dd, 2H, O- CH_2), 7.17 (m, 4H, CH aromatici)

RIFERIMENTI

-
- ¹ Anastas, Paul T., and Mary M. Kirchhoff. "*Origins, current status, and future challenges of green chemistry.*" *Accounts of chemical research* 35.(9) 686-694. (2002)
- ² Warner, John C., Amy S. Cannon, and Kevin M. Dye. "*Green chemistry.*" *Environmental Impact Assessment Review* 24.(7) 775-799. (2004)
- ³ Li, Chao-Jun, and Barry M. Trost. "*Green chemistry for chemical synthesis.*" *Proceedings of the National Academy of Sciences* 105.(36) 13197-13202. (2008)
- ⁴ Sheldon, Roger A. "*The E factor: fifteen years on.*" *Green Chemistry* 9.(12) 1273-1283. (2007)
- ⁵ Van Agteren, Martin H., Sytze Keuning, and D. Janssen. "*Handbook on biodegradation and biological treatment of hazardous organic compounds*". Vol. 2. Springer, (1998)
- ⁶ Volkering, F., A. M. Breure, and W. H. Rulkens. "*Microbiological aspects of surfactant use for biological soil remediation.*" *Biodegradation* 8.6 (1997) 401-417.
- ⁷ Anastas, Paul T. "*Green chemistry as applied to solvents.*" ACS Symposium Series. Vol. 819. Washington, DC; American Chemical Society; 1999-2000
DeSimone, Joseph M. "*Practical approaches to green solvents.*" *Science* 2.(97).799-803.(2002)
- ⁸ Beach, Evan S., Zheng Cui, and Paul T. Anastas. "*Green Chemistry: A design framework for sustainability.*" *Energy & Environmental Science* 2.(10).1038-1049. (2009)
- ⁹ <http://www.fda.gov/cder/guidance/index.htm> 15/08/13
- ¹⁰ Tanaka, Koichi. "*Solvent-free organic synthesis*". Wiley. com, (2009).
- ¹¹ Kerton, Francesca M., and Ray Marriott. "*Alternative solvents for green chemistry*". Vol. 20. Royal Society of chemistry, (2013).
Arai, Yasuhiko, Takeshi Sako, and Yoshihiro Takebayashi, eds. "*Supercritical fluids: molecular interactions, physical properties, and new applications*". Springer, (2002).
- ¹² Plechkova, Natalia V., and Kenneth R. Seddon. "*Applications of ionic liquids in the chemical industry.*" *Chemical Society Reviews* 37.(1) 123-150. (2008):
Earle, Martyn J., and Kenneth R. Seddon. "*Ionic liquids: Green solvents for the future.*" ACS Symposium Series. Vol. 819. Washington, DC; American Chemical Society; (1999, 2002.)

-
- ¹³ Li, Chao-Jun, and Tak-Hang Chan. "*Comprehensive organic reactions in aqueous media*". Wiley. com, (2007).
- ¹⁴ Sheldon, Roger A. "*Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art*." *Green Chemistry* 7.(5) 267-278. (2005)
- ¹⁵ Holbrey, John D., Megan B. Turner, and Robin D. Rogers. "*Selection of ionic liquids for green chemical applications*." ACS Symposium series. Vol. 856. Washington, DC; American Chemical Society; 1999- 2003.
- ¹⁶ Li, Chao-Jun, and Liang Chen. "*Organic chemistry in water*." *Chemical Society Reviews* 35.(1) 68-82. (2006)
- ¹⁷ Cornils, Boy, and Wolfgang A. Herrmann, "*Aqueous-phase organometallic catalysis*". John Wiley & Sons, (2004)
- ¹⁸ Freedman, H. H. "*Industrial applications of phase transfer catalysis (PTC): past, present and future*." *Pure Appl. Chem* 58.(6) 857-868. (1986)
- ¹⁹ Herriott, Arthur W., and Donald Picker. "*Phase transfer catalysis. Evaluation of catalysis*." *Journal of the American chemical Society* 97.(9) 2345-2349. (1975)
- ²⁰ Halpern, Marc E. "*Benefits and Challenges of Applying Phase-Transfer Catalysis Technology in the Pharmaceutical Industry*". Ed. K. G. Gadamasetti. CRC Press: Boca Raton, FL, (1999).
- ²¹ Makosza, Mieczyslaw. "*Phase-transfer catalysis. A general green methodology in organic synthesis*." *Pure and applied chemistry* 72.(7) 1399-1403. (2000)
- ²² M. T. Reetz, W. Wiesenhofer, G. Francio and W. Leitner, *Chem. Commun.*, 58.(6) 992–993; (2002)
P. Lozano and T. de Diego, *Biotechnol. Prog.* **20**.(6) 661–669. (2004)
- ²³ Metzger, Jürgen O., and Marco Eissen. "*Concepts on the contribution of chemistry to a sustainable development. Renewable raw materials*." *Comptes Rendus Chimie* 7.(6) 569-581. (2004)
- ²⁴ Christensen, Claus Hviid, et al. "*The renewable chemicals industry*." *ChemSusChem* 1.(4) 283-289. (2008)
- ²⁵ F. Trifirò, "*Quali strategie per la chimica di fronte a materie prime diverse?*", *La chimica e l'industria*, 6.146-151 (2008)
- ²⁶ Clark, James H. "*Green chemistry for the second generation biorefinery—sustainable chemical manufacturing based on biomass*." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 82.(7) 603-609. (2007)
- ²⁷ Holladay, J. E., et al. "*Top value-added chemicals from biomass*." DOE Report PNNL-16983 (website: http://chembioprocess.pnl.gov/staff/staff_info.asp) (2007).

-
- ²⁸ Meier, Michael AR, Jürgen O. Metzger, and Ulrich S. Schubert. "Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science." *Chemical Society Reviews* 36.(11) 1788-1802. (2007)
- ²⁹ Gani A, Naruse I. "Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass" *Renew Energy*; 32(4):649–61. (2007)
- ³⁰ Meier, D., and O. Faix. "State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials—a review." *Bioresource technology* 68.(1) 71-77. (1999):
- ³¹ Ran, Ningqing, et al. "Benzene-free synthesis of hydroquinone." *Journal of the American Chemical Society* 123.(44) 10927-10934. (2001)
- ³² Greco, Nicholas P. "Production of catechol." U.S. Patent No. 3,900,522. 1975.
- ³⁴ Frost, John W., and Karen M. Draths. "Synthesis of catechol from biomass-derived carbon sources." U.S. Patent No. 5,629,181. 13 May 1997.
- ³⁵ Mukhopadhyay, Mamata, and Milind S. Sohani. "Studies on solvent extraction of resorcinol." *Journal of Chemical and Engineering Data* 34.(1) 31-35 (1989)
- ³⁶ Z. Charrouf, D. Guillaume, "Phenols and Polyphenols from *Argania Spinoza*", *American Journal of Food Technology* 2, (7), 679-683 (2007)
- ³⁷ Virkar, P. D., and M. S. Panesar. "Glycerol production by anaerobic vacuum fermentation of molasses on pilot scale." *Biotechnology and bioengineering* 29.(6) 773-774. (1987)
- ³⁸ Casanave, Dominique, Jean-Luc Duplan, and Edouard Freund. "Diesel fuels from biomass." *Pure and Applied Chemistry* 79,(11) 2071-2081. (2007)
- ³⁹ Soares, Ricardo R., Dante A. Simonetti, and James A. Dumesic. "Glycerol as a Source for Fuels and Chemicals by Low-Temperature Catalytic Processing." *Angewandte Chemie* 118.(24) 4086-4089. (2006)
- ⁴⁰ Carrettin, Silvio, et al. "Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide." *Chemical Communications* 7. 696-697. (2002)
- ⁴¹ Dasari, Mohanprasad A., et al. "Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol." *Applied Catalysis A: General* 281 (1) 225-231. (2005)
- ⁴² A. M. Ruppert, J. D. Meeldijk, B. W. M. Kuipers, B. H. Erne' and B. M. Weckhuysen, *Chemistry–European. Journal*, (14) 2016-2018 (2008),
- ⁴³ Ott, L., M. Bicker, and H. Vogel. "Catalytic dehydration of glycerol in sub-and supercritical water: a new chemical process for acrolein production." *Green chemistry* 8.(2) 214-220. (2006)

⁴⁴ Patel, J. M., Jackie Clare Wood, and Kenneth C. Leibman. "The biotransformation of allyl alcohol and acrolein in rat liver and lung preparations." *Drug Metabolism and Disposition* 8 (5) 305-308. (1980)

Yi, Jing, Shuo Liu, and Mahdi M. Abu-Omar. "Rhenium-Catalyzed Transfer

Hydrogenation and Deoxygenation of Biomass-Derived Polyols to Small and Useful

Organics." *ChemSusChem* 5.(8) 1401-1404. (2012)

Liu, Yong, et al. "From glycerol to allyl alcohol: iron oxide catalyzed dehydration and consecutive hydrogen transfer." *Chemical Communications* 46.(8) 1238-1240 (2010)

⁴⁵ Arceo, Elena, et al. "An efficient didehydroxylation method for the biomass-derived polyols glycerol and erythritol. Mechanistic studies of a formic acid-mediated deoxygenation." *Chem. Commun.* 23.3357-3359. (2009)

⁴⁶ Joó, Ferenc. "Breakthroughs in hydrogen storage—Formic acid as a sustainable storage material for hydrogen." *ChemSusChem* 1.(10) 805-808. (2008)

⁴⁷ Ellis B. *Chemistry and technology of epoxy resins*. Glasgow, UK:Blackie Academic & Professional; 1993. 1–332

⁴⁸ Puglisi JS, Chaudhari MA. Epoxies (EP). In: Epel JN, Margolis JM, Newman S, Seymour RB, editors. *Engineered materials handbook*, vol. 2. Metals Park, OH: ASM International; (2). 240–241 1988.

⁴⁹ 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)

⁵⁰ Bhatnagar, M. S. "Epoxy resins, an overview." *The Polymeric Materials Encyclopedia* (1996)

⁵¹ Burrige E. Bisphenol A: product profile. *European Chemical News*. 4, 14-20. (2003);

⁵² Ben-Jonathan, N., and Steinmetz, R. *Xenoestrogens: The emerging story of Bisphenol A*. *Trends in Endocrinology and Metabolism*, (9).124–128. (1998).

⁵³ Erler, Cheryl, and Julie Novak. "Bisphenol A exposure: human risk and health policy." *Journal of pediatric nursing* 25.(5). 400-407. (2010)

⁵⁴ Staples, Charles A., et al. *"A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A."* Chemosphere 36.(10). 2149-2173. (1998)

⁵⁵ Health Canada. (2008). Government of Canada takes action on another chemical of concern: Bisphenol A. Retrieved November 13, 2008.

⁵⁶ Mendiratta, Ashok K. *"Ion exchange catalyzed bisphenol synthesis."* U.S. Patent No. 4,400,555. 23 Aug. 1983.

⁵⁷ Shimizu, Kenichi, et al. *"Design of active centers for bisphenol-A synthesis by organic-inorganic dual modification of heteropolyacid."* Applied Catalysis A: General 380.(1) 33-39. (2010)

⁵⁸ A.R. Sellakumar, M. Kuschner, N. Nelson, S.,G.M. Rusch, G.V. Katz, N.C. Dulak and R.E. Albert *"Inhalation carcinogenicity of epichlorohydrin in noninbred Sprague-Dawley rats, J. Natl. Cancer Inst., (65), 751-757. (1980)*

⁵⁹ Boogaard, P. J., P. S. Rocchi, and N. J. Van Sittert. *"Effects of exposure to low concentrations of chlorinated hydrocarbons on the kidney and liver of industrial workers."* British journal of industrial medicine 50.(4) 331-339. (1993):

Giri, A. K. *"Genetic toxicology of epichlorohydrin: a review."* Mutation Research/Reviews in Mutation Research 386.(1).25-38. (1997):

⁶⁰.Barbone, Fabio, et al. *"A case-control study of lung cancer at a dye and resin manufacturing plant."* American journal of industrial medicine 22.(6).835-849. (1992)

⁶¹ Bell, Bruce M., et al. *"Glycerin as a renewable feedstock for epichlorohydrin production. The GTE process."* CLEAN-Soil, Air, Water 36.(8) 657-661. (2008)

⁶² Miyagawa, Hiroaki, et al. *"Thermo-Physical and Impact Properties of Epoxy Containing Epoxidized Linseed Oil,."* Macromolecular Materials and Engineering 289.(7) 629-635.(2004)

Miyagawa, Hiroaki, et al. *"Fracture toughness and impact strength of anhydride-cured biobased epoxy."* Polymer Engineering & Science 45.(4) 487-495. (2005)

⁶³ Piazza, George J., and Thomas A. Foglia. *"Preparation of fatty amide polyols via epoxidation of vegetable oil amides by oat seed peroxygenase."* Journal of the American Oil Chemists' Society 82. (7) 481-485. (2005)

⁶⁴ Dyer, John M., et al. *"High-value oils from plants."* The Plant Journal 54, (4) 640-655.

(2008)

Biermann, Ursula, et al. *"New syntheses with oils and fats as renewable raw materials for the chemical industry."* Angewandte Chemie International Edition 39, (13) 2206-2224. (2000)

Meier, Michael AR, Jürgen O. Metzger, and Ulrich S. Schubert. *"Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science."* Chemical Society Reviews 36,(11) 1788-1802. (2007)

⁶⁵ Chrysanthos, Marie, Jocelyne Galy, and Jean-Pierre Pascault. *"Preparation and properties of bio-based epoxy networks derived from isosorbide diglycidyl ether."* Polymer 52, (16). 3611-3620. (2011)

⁶⁶ Shibata, Mitsuhiro, and Koichi Nakai. *"Preparation and properties of biocomposites*

composed of bio-based epoxy resin, tannic acid, and microfibrillated cellulose." Journal

of Polymer Science Part B: Polymer Physics 48, (4). 425-433. (2010)

⁶⁷ Ma, Songqi, et al. *"Bio-based epoxy resin from itaconic acid and its thermosets cured with anhydride and comonomers."* Green Chemistry 15, (1). 245-254. (2013):

⁶⁸ Liu, Xiaoqing, and Jinwen Zhang. *"High-performance biobased epoxy derived from*

rosin." Polymer International 59. (5).607-609. (2010)

Liu, X. Q., et al. *"Preparation of a bio-based epoxy with comparable properties to those of petroleum-based counterparts."* EXPRESS Polymer Letters 6. (4). 293-298. (2012)

Deng, Lianli, et al. *"Preparation, Characterization, and Flame Retardancy of Novel Rosin-Based Siloxane Epoxy Resins."* Industrial & Engineering Chemistry Research 51.(24).8178-8184. (2012)

⁶⁹ Fourcade, Damien, et al. *"Renewable resource-based epoxy resins derived from multifunctional poly (4-hydroxybenzoates)."* Green Chemistry (2013).

⁷⁰ Cao, Lijun, et al. *"How a bio-based epoxy monomer enhanced the properties of*

diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA)/graphene composites." J. Mater. Chem. A 1.(16).5081-5088. (2013)

⁷¹ Ma, Songqi, et al. "*Bio-based epoxy resin from itaconic acid and its thermosets cured with anhydride and comonomers.*" Green Chemistry 15.(1).245-254. (2013)

⁷² Qin, Jianglei, et al. "*Use of eugenol and rosin as feedstocks for biobased epoxy resins and study of curing and performance properties.*" Polymer International (2013)

⁷³ Jacques, Jean "*Velocity of allyl chloride formation from allyl alcohol and commercial hydrochloric acid in the presence of cuprous chloride*" Bulletin de la Societe Chimique de France, 12. 843-845.(1945)

⁷⁴ Yoel Sasson, and Ronny Neumann. *Handbook of phase transfer catalysis*. Kluwer Academic Pub, 1997.

⁷⁵ Cramer, Christopher J., and Donald G. Truhlar. "*What causes aqueous acceleration of the Claisen rearrangement?*." *Journal of the American Chemical Society* 114.(23) 8794-8799. (1992)

⁷⁶ Yao, Huirong, and David E. Richardson. "*Epoxidation of alkenes with bicarbonate-activated hydrogen peroxide.*" *Journal of the American Chemical Society* 122.(13) 3220-3221. (2000)

⁷⁷ Mustata, Fanica, and Ioan Bicu. "*Rheological and thermal behaviour of DGEBA/EA and DGEHQ/EA epoxy systems crosslinked with TETA.*" *Polymer testing* 20.(5) 533-538. (2001)