

**Alma Mater Studiorum - Università di Bologna**

---

**SCUOLA DI SCIENZE**

**Dipartimento di Chimica Industriale “Toso Montanari”**

Corso di Laurea Magistrale in

**Chimica Industriale**

Classe LM-71 - Scienze e Tecnologie della Chimica Industriale

**Sostituzione dell'epicloridrina con derivati  
del glicerolo nella preparazione di  
prepolimeri per resine epossidiche bio-based**

Tesi di laurea sperimentale

**CANDIDATO**

Stefano Oradei

**RELATORE**

**Chiar.mo Prof.** Daniele Caretti

**CORRELATORE**

**Dott.ssa** Johanna Ertl

**Sessione III**

---

**Anno Accademico 2012-2013**

---



## ABSTRACT

La recente e innovativa filosofia della green chemistry che si sta diffondendo nell'industria chimica e l'incombente esaurimento di risorse fossili, stanno indirizzando la ricerca del settore chimico verso la realizzazione di processi sempre più sostenibili.

Tra i processi che necessitano maggiormente di questi cambiamenti, vi è quello della produzione di resine epossidiche che per il 90% è costituito attualmente da resine a base di bisfenolo-A, neuro tossico e pericoloso per la riproduzione umana, ed epicloridrina cancerogena; entrambi ottenuti da risorse fossili.

Per tali motivi, in questo elaborato si è cercato di sviluppare un processo di sintesi il più possibile "green", per l'ottenimento di una molecola derivante da risorse rinnovabili, da sostituire all'epicloridrina nella sintesi di prepolimeri per resine epossidiche *bio-based*.

Lo sviluppo del lavoro è avvenuto tramite lo studio dei reagenti, solventi e parametri operativi, ottenendo il glicidil tosilato a partire da glicerolo e tosil cloruro attraverso una reazione in sistema bifasico, semplice dal punto di vista pratico e senza l'utilizzo di composti tossici.

Il glicidil tosilato è meno problematico in quanto meno volatile rispetto all'epicloridrina, ed inoltre le prove di reazione con il bisfenolo-A hanno portato all'ottenimento del prepolimero con rese maggiori rispetto a quelle ottenute nelle stesse condizioni con epicloridrina.



## ABSTRACT

The recent and innovative philosophy of green chemistry that is spreading in the chemical industry, and the looming exhaustion of fossil resources, are directing research in the chemical industry towards the development of increasingly sustainable processes.

One crucial process that tremendously needs improvement is the production of epoxy resins, as nowadays 90% of these resins are based on bisphenol-A, that is neuro-toxic and harmful for human reproduction organs, and carcinogenic epichlorohydrin. In addition to being harmful, both are obtained from fossil resources.

In this thesis we have focused on epichlorohydrine and studied the possibility to obtain a substitute for it, based on renewable resources, as the first step towards synthesising *bio-based* epoxy resin prepolymers.

Suitable reagents, solvents, and operating parameters were identified, hence developing a procedure to obtain the glycidyl tosylate from glycerol and tosyl chloride through a biphasic system reaction that is characterized by an excellent practicality and the absence of toxic compounds.

Glycidyl tosylate is less problematic than epichlorohydrine because it is less volatile and thus the risk of exposure is decreased. Furthermore, tests with bisphenol-A have demonstrated to give a higher yield of diglycidyl ether of bisphenol A, the epoxy prepolymer, than those obtained with epichlorohydrin under the same conditions.



## SOMMARIO

<b>PAROLE CHIAVE .....</b>	<b>1</b>
<b>SIGLE ADOTTATE NELL'ELABORATO .....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUZIONE .....</b>	<b>3</b>
1 Resine epossidiche .....	5
1.1 Nascita delle resine epossidiche.....	5
1.2 Stato dell'arte delle resine epossidiche.....	5
1.3 Proprietà ed utilizzo.....	6
1.4 Resine epossidiche a base di bisfenolo-A ed epicloridrina.....	7
1.4.1 Bisfenolo-A.....	7
1.4.2 Epicloridrina .....	8
1.4.3 Sintesi del diglicidil etero del bisfenolo-A .....	10
1.5 Reticolazione e agenti reticolanti .....	12
1.6 Resine epossidiche da biomasse .....	16
2 Biomasse.....	17
3 Glicerolo .....	22
4 Green Chemistry .....	24
5 Tosil cloruro.....	26
<b>SCOPO .....</b>	<b>29</b>
6 Scopo dell'elaborato.....	31
<b>RISULTATI E DISCUSSIONI.....</b>	<b>33</b>
7 Utilizzo dell'acroleina .....	35
7.1 Sintesi di glicidaldeide tramite epossidazione di acroleina .....	35
7.2 Studio dei parametri operativi della reazione .....	35
8 Utilizzo del glicerolo e suoi derivati .....	39
8.1 Sintesi di glicidil-tosilato da 3-cloro-1,2-propandiolo .....	39
8.2 Sintesi di glicidil tosilato da glicerolo .....	41
8.3 Sililazione dei gruppi ossidril terminali del glicerolo .....	52
9 Sintesi del diglicidil etero del bisfenolo-A .....	55
<b>CONCLUSIONI.....</b>	<b>59</b>
10 Conclusioni .....	61

<b>PARTE SPERIMENTALE .....</b>	<b>63</b>
11.1 Reagenti e solventi.....	65
11.2 Strumentazione per la caratterizzazione dei prodotti.....	65
11.3 Sintesi della glicidaldeide .....	66
11.4 Sintesi di glicidil tosilato a partire da 3-cloro-1,2-propandiolo .....	67
11.5 Sintesi di glicidil tosilato a partire da glicerolo.....	68
11.6 Sintesi di diglicidil etero del bisfenolo-A .....	69
<b>RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....</b>	<b>71</b>

## **PAROLE CHIAVE**

Resine epossidiche

Bisfenolo-A

Epicloridrina

Biomasse

Glicerolo

Green Chemistry

## **SIGLE ADOTTATE NELL'ELABORATO**

$\text{CDCl}_3$ : Cloroformio deuterato

DMAP: Dimetilammino piridina

EtOEt: dietilere

MS-ESI: Spettroscopia di massa ad elettrospray

NMR: Risonanza magnetica nucleare

Hz: Hertz

TEA: Trietilammina

TMS: Tetrametilsilano

TsCl: Tosilcloruro



# **INTRODUZIONE**



## 1 Resine epossidiche

Le resine epossidiche sono materiali definiti *cross-linked polymers* ovvero ottenuti per reticolazione di polimeri caratterizzati dalla presenza di almeno due gruppi epossidici, in particolare gruppi glicidilici.

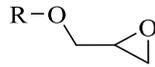


Figura 1: Gruppo glicidilico

Il nome caratteristico che contraddistingue questa tipologia di resine deriva dal fatto che la reticolazione avviene per mezzo della reazione tra i gruppi epossidici contenuti nel polimero con agenti reticolanti, ottenendo una struttura tridimensionale reticolata termoindurente, caratterizzata da una elevata resistenza meccanica, chimica e termica.

### 1.1 Nascita delle resine epossidiche

Le resine epossidiche furono sintetizzate per la prima volta negli Stati Uniti nel 1927 utilizzando l'epicloridrina come precursore per l'ottenimento del gruppo epossidico, nel 1936 furono divulgati i primi studi su resine epossidiche a base di bisfenolo-A eseguiti da *Castan* per la compagnia chimica svizzera *Giba AG*. e parallelamente da *Greenlee* per la compagnia americana *Devoe and Reynolds Co*.

Queste due aziende registrarono rispettivamente il primo brevetto nel 1943 (Castan) e nel 1950 (Greenlee), diventando le compagnie leader nel mondo nella produzione di adesivi e rivestimenti per superfici a base epossidica.

### 1.2 Stato dell'arte delle resine epossidiche

Al giorno d'oggi il mercato delle resine epossidiche produce un fatturato di 17.7 miliardi di dollari<sup>1</sup>, le compagnie leader nel settore sono all'incirca un centinaio e si concentrano principalmente in Nord America e Cina ricoprendo circa il 70% della produzione mondiale.

Le resine prodotte vengono acquistate poi da altre compagnie dette formulatrici, le quali additivano le resine mediante plasticizzanti, promotori di adesione, acceleranti, cariche

minerali, coloranti e addensanti, realizzando un prodotto finito adeguato alle esigenze dei settori ed ambiti nei quali vengono poi utilizzate.

Le resine epossidiche in commercio oggi sono per l'80-90% a base di epicloridrina e bisfenolo-A, i quali vengono ottenuti esclusivamente da fonti fossili.

### **1.3 Proprietà ed utilizzo**

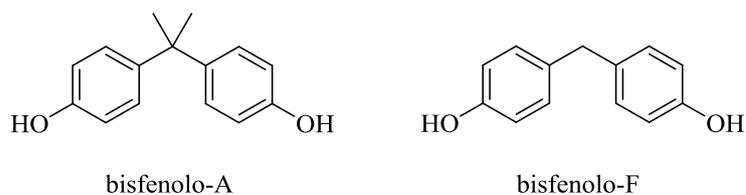
Le proprietà delle resine epossidiche sono alla base del loro mercato molto esteso, produttivo e remunerativo.

Le proprietà principali sono:

- Ottima adesione sulle superfici, derivante dalla presenza dei gruppi ossidrilici polari contenuti nella resina, i quali creando interazioni con le superfici, soprattutto metalliche, generando un'elevata adesione con esse.
- Ottima resistenza agli agenti chimici, in quanto lo scheletro della resina non contiene gruppi funzionali soggetti ad ossidazione o idrolisi.
- Buona resistenza termica, in quanto la struttura reticolata e la presenza degli anelli aromatici del bisfenolo-A, produce un materiale tridimensionale termoindurente e rigido.
- Buone proprietà meccaniche, dovute sempre alla struttura rigida reticolata ed alla presenza di legami covalenti relativamente forti carbonio-carbonio, carbonio-ossigeno e carbonio-azoto che mantengono legata tutta la struttura.
- Ottimo isolamento elettrico, in quanto non sono presenti zone di coniugazione lungo le catene della resine che permettono il passaggio di elettroni.

Tramite l'aggiunta di additivi, le proprietà delle resine possono essere modificate così da renderle applicabili ed idonee a moltissimi impieghi, tra i quali: rivestimenti di superfici, adesivi, utensili, laminati, matrici per compositi con fibre di carbonio e fibre di vetro, componenti elettrici ed elettronici.

Le resine epossidiche in commercio sono per l'80-90% a base di epicloridrina e bisfenolo-A i quali vengono ottenuti esclusivamente da fonti fossili, il restante 20-30% sono a base di bisfenolo-F ed epicloridrina, novolacche ed epicloridrina, polioli ed epicloridrina, cicloolefine epossidate, ammine aromatiche ed epicloridrina.



## 1.4 Resine epossidiche a base di bisfenolo-A ed epiclorigrina.

### 1.4.1 Bisfenolo-A

Il bisfenolo-A, conosciuto anche come BPA o 2,2-bis (4-idrossifenil) propano è una molecola sintetizzata per la prima volta nel 1891 dal chimico russo *Dianin*.

Negli anni cinquanta iniziò ad essere impiegato nel campo delle materie plastiche dalla compagnia *Bayer* per la produzione di policarbonati, resine epossidiche per il rivestimento di contenitori per alimenti e bevande, ma già fin dagli anni trenta si era considerata una sospetta dannosità per l'uomo.

Soltanto nel 2008, tramite studi eseguiti dal dipartimento di salute pubblica canadese, fu certificata la sua tossicità, cancerogenicità e neurotossicità così da essere eliminato da molti prodotti sul mercato, soprattutto quelli per bambini e quelli a contatto con alimenti.

Gli studi hanno dimostrato che se l'esposizione è elevata l'organismo riconosce il bisfenolo-A come estrogeno portando all'inibizione dell'azione degli altri estrogeni utili all'organismo, in particolare quelli che si occupano della crescita neuronale<sup>2</sup>.

Gli studi hanno inoltre mostrato che l'esposizione produce anche effetti negativi sulla riproduzione umana, in particolare sugli apparati di riproduzione sia maschile che femminile andando a generare delle anomalie sulla produzione di spermatozoi e ovociti, con anche possibili problemi al feto<sup>3</sup>.

L'esposizione al bisfenolo-A è stata correlata anche a numerose patologie della prostata e della mammella, e se l'esposizione elevata avviene su neonati, bambini e adolescenti, si ha un aumento dei disturbi del sistema nervoso, del sistema immunitario e della nascita di tumori nell'età adulta<sup>4</sup>.

Attualmente il limite di esposizione umana fissato dalla *United State Enviromental Protection Agency* è di 50 mg/kg/giorno.

La produzione industriale di bisfenolo-A ammonta oggi a 3 milioni di tonnellate annue, la sintesi avviene a partire dalla condensazione di due molecole di fenolo e una di

acetone da cui ne deriva il nome, tramite una reazione di equilibrio catalizzata da acidi inorganici o resine a scambio ionico.

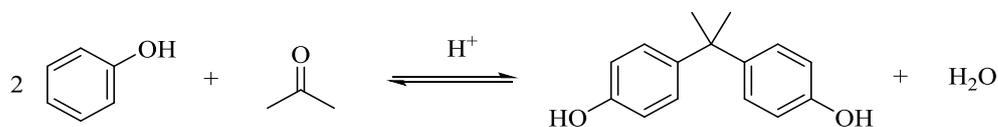


Figura 2: Sintesi del bisfenolo-A

Come acido inorganico viene usato acido cloridrico e come resina a scambio ionico resina poliestere solfonata, usando l'acido cloridrico si ottiene una bassa conversione e selettività sugli isomeri formati generando alti costi per la loro separazione.

La resina poliestere solfonata invece, porta ad una conversione del 90-100% ed una selettività dell'isomero para-para sostituito del 90%, in quanto essa assorbendo l'acqua che si genera spinge la reazione verso i prodotti, tuttavia l'uso della resina comporta l'uso di grandi quantitativi di solvente organico per rigenerarla.

Lo stato dell'arte della sintesi si concentra sulla catalisi acida utilizzando eteropoliacidi ma ancora solo a livello sperimentale senza nessuna applicazione industriale<sup>5</sup>.

La grande produzione odierna di bisfenolo-A si oppone in termini economici alla sua sostituzione con derivati *bio-based* per via del grande mercato ad esso annesso, e degli investimenti necessari per convertire la produzione e gli impianti, tuttavia il fatto che venga sintetizzato a partire da molecole provenienti da risorse fossili destinate ad esaurirsi in quanto non rinnovabili in tempi brevi, ed i rischi annessi alla salute dell'uomo per il suo utilizzo ed esposizione, spingono la ricerca verso la sostituzione di esso con molecole meno problematiche e sintetizzate a partire da fonti rinnovabili.

### 1.4.2 Epicloridrina

L'epicloridrina è una molecola costituita da una catena di tre carboni aventi a un lato un cloro e dall'alto un gruppo epossidico, viene utilizzata principalmente nella sintesi di resine epossidiche ed è caratterizzata da un'elevata reattività per via dell'alta tensione angolare sull'anello epossidico.

Questa molecola per via della sua elevata tossicità è classificata come sospetto cancerogeno per l'uomo, ed è stata inserita nella "lista delle sostanze vietate (o in restrizione)" a seguito del Regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento Europeo e del

Consiglio, più comunemente conosciuto come Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (R.E.A.C.H.), quindi la sua commercializzazione e produzione sta gradualmente lasciando il mercato.

L'epicloridrina viene assimilata velocemente: dalla pelle per contatto, dal tratto gastrointestinale per ingestione e dai polmoni per inalazione dei vapori, provocando irritazioni, ustioni, emorragie ed edemi polmonari<sup>6</sup>.

La sua produzione è costituita da una prima fase in cui si ha la reazione tra propilene e cloro ad una temperatura superiore a 500 °C, portando alla formazione di cloruro allilico e acido cloridrico, segue poi una seconda fase il cui cloruro allilico viene fatto reagire con acido ipocloroso ottenendo una miscela 3:1 di 1,3-dicloro glicerolo e 1,2-dicloro glicerolo.

Segue poi un'ultima fase in cui queste due molecole vengono trattate con idrossido di sodio portando alla formazione dell'anello epossidico e quindi di epicloridrina.

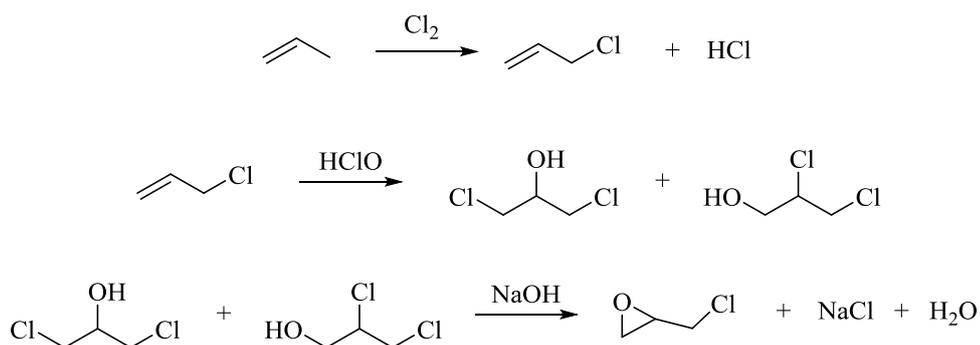


Figura 3: Sintesi di epicloridrina

Il processo è affetto da una bassa selettività nei passaggi di clorurazione e ipoclorurazione portando alla formazione di sottoprodotti industrialmente costosi dal punto di vista della loro separazione e smaltimento.

Il processo viene eseguito su larga scala e produce oltre 800.000 tonnellate ogni anno di epicloridrina, tuttavia i rischi associati all'uso di questa molecola, le direttive intraprese dalla Commissione Europea ed il fatto che il precursore per la sua produzione ovvero il propilene provenga principalmente da risorse fossili non rinnovabili, sono a favore di una sua sostituzione con molecole o derivati meno tossici, ottenibili da fonti rinnovabili, come ad esempio il glicerolo per la sua similitudine con l'epicloridrina dal punto di vista della struttura molecolare essendo entrambi composti da tre atomi di carbonio, e per la

sua ampia disponibilità come biomassa rinnovabile in quanto ottenuto principalmente come sottoprodotto nella sintesi del biodiesel.

### 1.4.3 Sintesi del diglicidilietere del bisfenolo-A

La sintesi del diglicidilietere del bisfenolo-A<sup>7</sup> avviene tramite un meccanismo di reazione caratterizzato da diverse fasi, nella prima si ha un attacco nucleofilo da parte dell'idrossile del bisfenolo-A deprotonato con base, sul carbonio epossidico terminale dell'epicloridrina, generando l'apertura dell'anello epossidico.

La seconda fase del meccanismo è caratterizzata da una sostituzione nucleofila intramolecolare, sempre in presenza di base, eseguita dall'alcolato formato per apertura dell'eossido sul carbonio attaccato al cloro portando alla formazione del gruppo glicidilico e quindi del diglicidilietere del bisfenolo-A.

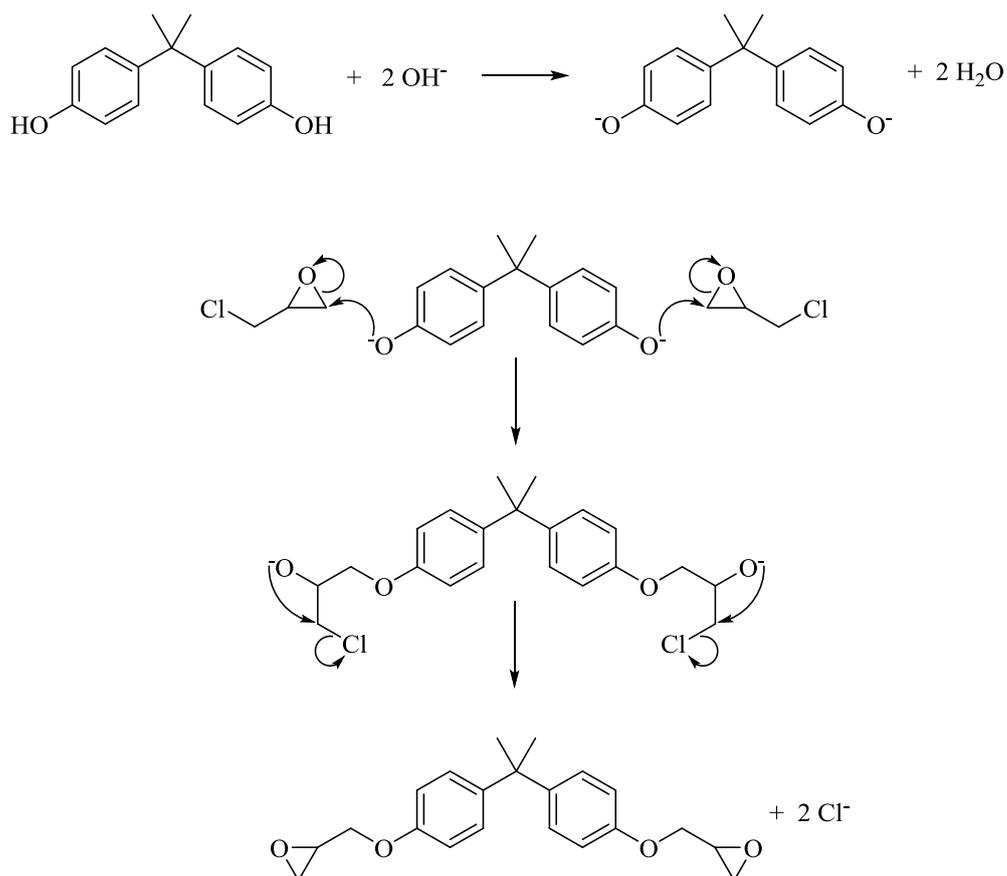


Figura 4: Meccanismo di sintesi del diglicidilietere del bisfenolo-A

Se il rapporto molare tra epicloridrina e bisfenolo-A è uguale o superiore a 10:1, si ottiene esclusivamente quello che viene chiamato comunemente “prepolimero liquido” ovvero una miscela con peso molecolare di circa 370 g/mol, composta principalmente dal diglicidiletere del bisfenolo-A.

Se il rapporto molare tra epicloridrina e bisfenolo-A è circa lo stesso o con un leggero eccesso di epicloridrina, si ottengono “prepolimeri solidi” con massa molecolare anche superiore a 4000 g/mol, non più composti da diglicidiletere del bisfenolo-A ma da oligomeri contenenti fino a 13 unità ripetenti.

Questi oligomeri si generano a causa dell’attacco nucleofilo del bisfenolo-A deprotonato in ambiente basico, su glicidileteri del bisfenolo-A già formati.

Proprio perché il rapporto molare tra epicloridrina e bisfenolo-A è leggermente superiore a uno, ciò implica una maggiore quantità di bisfenolo-A libero all’interno dell’ambiente di reazione, pronto ad attaccare l’eossido dei gruppi glicidilici già formati oltre ad attaccare quelli dell’epicloridrina.

La protonazione finale dei gruppi alcolati presenti sulle unità di collegamento tra due molecole di bisfenolo-A contenute nell’oligomero, evita la formazione di ramificazioni per reazione tra essi ed altri gruppi epossidici.

Il numero di ossidrili contenuti nel polimero corrisponde anche al numero di unità ripetenti.

A livello industriale la reazione avviene all’interno di un reattore contenente epicloridrina e bisfenolo-A in rapporti scelti in base al prodotto desiderato, la miscela viene riscaldata fino a 100 °C e mantenuta sotto agitazione, a questa viene poi aggiunta lentamente una soluzione di idrossido di sodio al 20%, in quantità tali da avere 2 moli di idrossido di sodio per ogni mole di bisfenolo-A di partenza.

Al termine della reazione l’epicloridrina in eccesso viene separata per distillazione a pressione ridotta ed il prepolimero ottenuto viene filtrato e lavato per eliminare il cloruro di sodio che si forma.

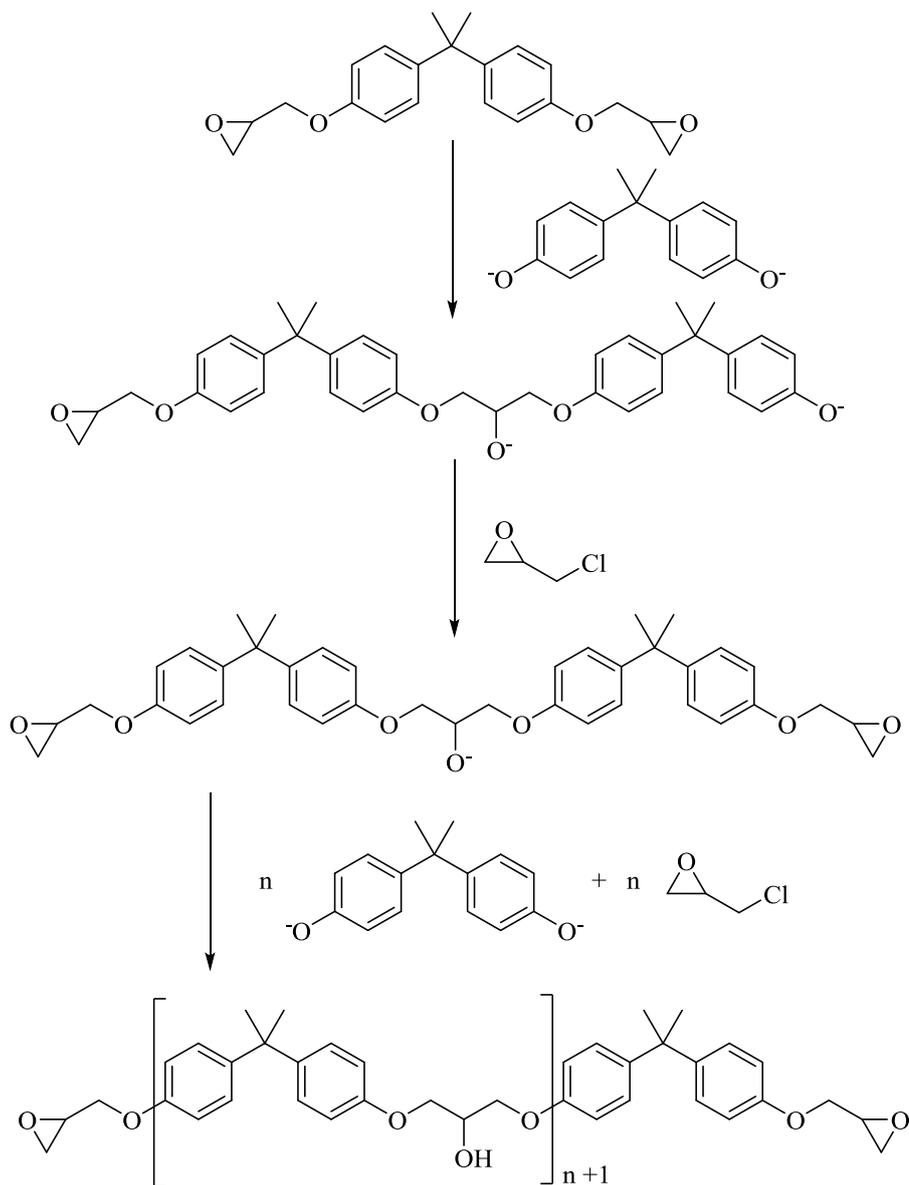


Figura 5: Formazione del dimero e oligomero del diglicidil etere del bisfenolo-A

### 1.5 Reticolazione e agenti reticolanti

Per l'ottenimento di una resina versatile e applicabile è necessario che i prepolimeri, sia liquidi che solidi, vengano "collegati" tra loro in modo da ottenere una struttura tridimensionale al momento dell'applicazione in situ.

Per ottenere ciò è necessario realizzare dei *cross-links* tra le molecole del prepolimero tramite l'utilizzo di agenti reticolanti in quanto le molecole di prepolimero non omoreticolano, questo è alla base del fatto per cui le resine epossidiche vengano anche chiamate più comunemente "resine bicomponente".

La reticolazione, detta anche *curing*, viene realizzata tramite l'attacco di un nucleofilo sul carbonio più esterno dell'anello epossidico presente alle estremità del prepolimero, l'attacco porta all'apertura dell'eossido ed alla formazione dello ione alcolato, che può fungere anche esso da nucleofilo ed attaccare altri gruppi epossidici.

Le molecole utilizzate nella reticolazione sono ammine e derivati di anidridi, le quali vengono classificate in tre categorie principali<sup>8</sup>: ammine terziarie, ammine polifunzionali e anidridi acide.

*Ammine terziarie*: Le ammine terziarie sono caratterizzate da una elevata nucleofilicità per via dell'elevata carica elettronica che si concentra sull'azoto, è proprio ciò che porta all'attacco dell'azoto sul carbonio epossidico esterno generando l'apertura dell'eossido, con formazione di una base quaternaria di azoto e dello ione alcolato.

L'alcolato risultante dall'apertura dell'eossido può attaccare altri epossidi e dare origine ad una reticolazione attraverso i gruppi epossidici, oppure se l'ammina terziaria contiene fenoli, l'alcolato può essere protonato dal fenolo in quanto più acido.

Il fenolato formato funge anch'esso da nucleofilo ed attacca un altro un gruppo epossidico generando ulteriori reticolazioni.

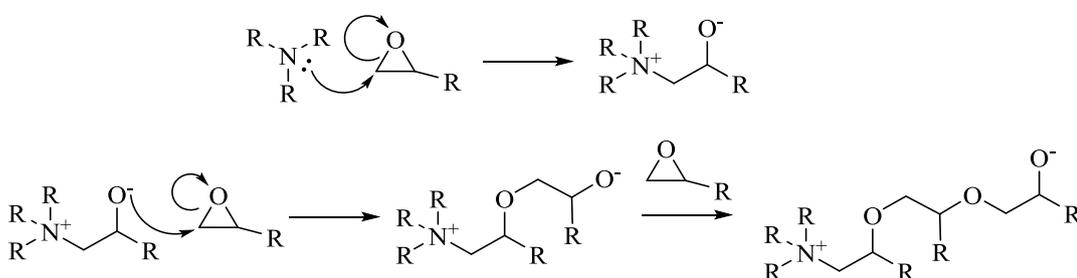


Figura 6: Meccanismo di reticolazione con ammine terziarie

La presenza di acqua come impurità, porta anch'essa alla protonazione dell'alcolato, e lo ione idrossido che si forma va ad attaccare gli anelli epossidici generando altri alcolati.

*Ammine polifunzionali*: Le ammine polifunzionali che si utilizzano sono molecole contenenti due o più ammine primarie o secondarie, di struttura alifatica o aromatica.

Esse hanno un carattere nucleofilo minore di quelle terziarie ma l'attacco sull'eossido è favorito ugualmente in quanto è sufficiente che l'ossigeno dell'eossido interagisca



L'anidride inoltre può idrolizzarsi in presenza di acqua formando un diacido carbossilico, ed attaccare allo stesso modo altri gruppi epossidici.

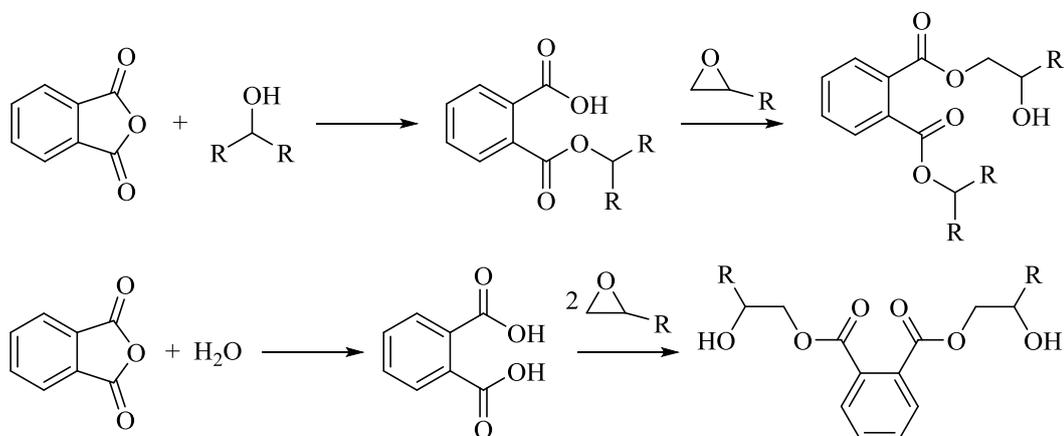
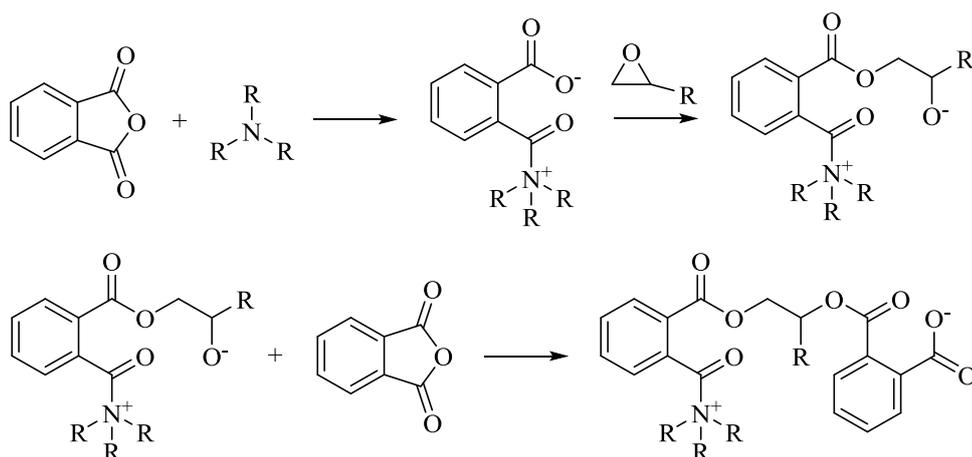


Figura 8: apertura dell'anidride ciclica e formazione di acido carbossilico e reticolazioni

La reazione dell'anidride con l'ossidrilico e con l'epossido, risulta lenta anche a 200 °C se non catalizzata, la presenza di acido velocizza parzialmente la reazione, in quanto il protone va a interagire con l'ossigeno epossidico favorendo così l'apertura dell'epossido. Come catalizzatore viene utilizzata una ammina terziaria, la quale attacca un carbonile dell'anidride ciclica portando alla formazione di un legame estereo ed uno ione carbossilato, quest'ultimo funge da nucleofilo nell'attacco sull'epossido andando a formare per apertura dell'epossido lo ione alcolato che attacca un'altra anidride rigenerando lo ione carbossilato:



Le resine così ottenute hanno una buona stabilità termica e buon isolamento elettrico, ma tuttavia una resistenza chimica limitata, in quanto la presenza di gruppi esterei le rende idrolizzabili per azione di basi.

## 1.6 Resine epossidiche da biomasse

La ricerca scientifica negli ultimi anni ha fatto molti passi in avanti trovando diverse alternative e strategie di sintesi per la realizzazione di resine epossidiche *bio-based*, ciò è dimostrato dalla presenza in letteratura di molti articoli che trattano l'argomento.

Le strategie più seguite sono quelle relative all'individuazione di molecole naturali con una disponibilità elevata, rinnovabili e ad un costo relativamente basso, le quali vengono funzionalizzate con gruppi epossidici tramite processi chimici studiati in modo tale da avere un limitato impatto ambientale.

Citandone alcuni, *Guptaa et al*<sup>9</sup> hanno realizzato un processo di sintesi di resine epossidiche *bio-based* che prevede l'eossidazione dei doppi legami presenti nell'acido linoleico e acido oleico contenuti nell'olio di soia, per poi essere reticolati con anidridi cicliche.

*Aouf et al*<sup>10</sup> hanno sviluppato un processo di sintesi chemo-enzimatico a base di *lipasi B* derivante da *candida antarctica*, attraverso il quale eossidano acido gallico e vanillico allilati, in presenza di perossido di idrogeno.

Parallelamente a questa tesi sperimentale ne sono state eseguite altre due riguardanti argomenti correlati alle resine epossidiche *bio-based*, una tesi<sup>11</sup> si è sviluppata sulla preparazione di diglicidil eteri di fenoli di origine naturale, mediante una sequenza sintetica composta da un'allilazione dei gruppi ossidrilici fenolici tramite catalisi a trasferimento di fase, seguita da eossidazione dei doppi legami ottenuti attraverso la generazione in situ dello ione perossimonocarbonato da perossido di idrogeno e bicarbonato di ammonio.

Un'altra tesi<sup>12</sup> invece, si è concentrata sulla sintesi di derivati naturali per la produzione di acidi difenolici applicabili nella sostituzione del bisfenolo-A, nel dettaglio è stata sviluppata una sintesi che prevede l'attacco di due difenoli naturali ad una molecola di acido levulinico in modo da ottenere una molecola dalla struttura simile a quella del bisfenolo-A.

In molte altre pubblicazioni, l'ottenimento dei gruppi epossidici viene ancora eseguita tramite l'uso di epicloridrina, questa viene attaccata a molecole provenienti da fonti naturali, come ad esempio *Chrysanthos et al*<sup>13</sup> hanno realizzato prepolimeri per resine epossidiche a base di isosorbide ed epicloridrina, *Ma et al*<sup>14</sup> hanno prodotto un prepolimero per resine epossidiche a partire da acido itaconico ed epicloridrina.

In conclusione, la ricerca scientifica sul campo delle resine epossidiche *bio-based* è in pieno sviluppo, in quanto vi è una forte necessità di trovare alternative applicabili a livello industriale alla sintesi di resine epossidiche da bisfenolo-A ed epichloridrina, vista la loro elevata tossicità e provenienza da risorse fossili.

Tuttavia l'esteso mercato e le svariate applicazioni ad esse associate, ne rendono la sostituzione molto problematica, in quanto a livello industriale si dovrebbero intraprendere elevati costi ed investimenti per la conversione degli attuali impianti industriali in opera.

## **2 Biomasse**

Dal 2010 l'Unione europea è impegnata in un grande sforzo per lasciarsi alle spalle la crisi<sup>15</sup> e creare le condizioni per un'economia più competitiva con un più alto tasso di occupazione, la strategia adottata<sup>16</sup>, conosciuta come *Europe 2020*, punta ad uno sviluppo globale intelligente tramite investimenti mirati a rilanciare la crescita dell'economia durante questo decennio, 2010-2020.

Per ottenere ciò l'Unione Europea ha disposto per tutti i paesi membri cinque obiettivi fondamentali da conseguire entro il 2020, tra i quali, quello che si associa meglio agli argomenti trattati in questa tesi riguarda i cambiamenti climatici e la sostenibilità energetica, prevedendo: la riduzione delle emissioni di gas serra del 20% rispetto al 1990, che il 20% del fabbisogno di energia sia ricavato da fonti rinnovabili e che l'efficienza energetica sia aumentata del 20%.

A sostegno di questi obiettivi all'inizio del 2014 è stato dato il via anche al programma<sup>17</sup> *Horizon 2020*, volto ad aumentare la competitività globale dell'Europa, mettendo a disposizione dei paesi membri, finanziamenti fino ad ottanta miliardi di euro disponibili in sette anni, da investire nel campo della ricerca e dell'innovazione.

Considerando ciò si può capire come le biomasse nei prossimi anni giocheranno un ruolo fondamentale nel campo energetico e chimico, candidandosi come migliore alternativa alle risorse fossili.

Per la realizzazione di processi applicabili e competitivi a livello industriale, il primo passo al giorno d'oggi consiste nell'individuazione di una materia prima da processare, che sia disponibile ad un costo relativamente basso, in quantità tali da non avere una

disponibilità limitata nel tempo e che la sua lavorazione non produca un impatto ambientale relativamente elevato.

L'utilizzo di biomasse come materia prima nel settore chimico ed energetico si presta molto bene allo sviluppo di processi innovativi e competitivi, in quanto esse presentano caratteristiche idonee alle esigenze odierne, tra le quali la loro rinnovabilità e sostenibilità dei processi dovuta al loro basso impatto ambientale.

Infatti sono materie prime che a differenza di quelle fossili non hanno problemi relativi allo loro disponibilità nel tempo, ed inoltre essendo ricavate principalmente da organismi viventi del regno vegetale, il loro impatto ambientale in termini di emissioni di anidride carbonica in atmosfera è pari a zero in quanto ne producono la stessa quantità che consumano durante il loro periodo di vita.

Per descrivere meglio il concetto appena citato, si possono considerare i processi metabolici di un organismo vegetale autotrofo, in particolare il processo di fotosintesi clorofilliana<sup>18</sup>, la pianta sfruttando l'energia solare e l'acqua assorbita dal terreno tramite le radici, trasforma l'anidride carbonica catturata dalle foglie nell'atmosfera, in carboidrati destinati all'alimentazione e alla sua crescita, ed inoltre produce ossigeno che viene rilasciato in atmosfera.



Figura 9: Reazione coinvolta nella fotosintesi clorofilliana

Questo è alla base del fatto che le emissioni che ne derivano sono complessivamente nulle, inoltre il processo di crescita dell'organismo non produce sostanze tossiche o gas serra che andrebbero così a limitarne la coltivazione, inoltre la loro produzione è sostenibile in quanto la spesa energetica annessa è relativamente bassa.

Al contrario il consumo di risorse fossili porta esclusivamente ad un aumento delle emissioni dei gas serra nell'atmosfera in quanto vengono estratte dal sottosuolo, inoltre come si può notare dal grafico sottostante<sup>19</sup>, hanno una disponibilità limitata nel tempo, a causa del lungo periodo di rinnovamento, ovvero il tempo necessario per la loro formazione.

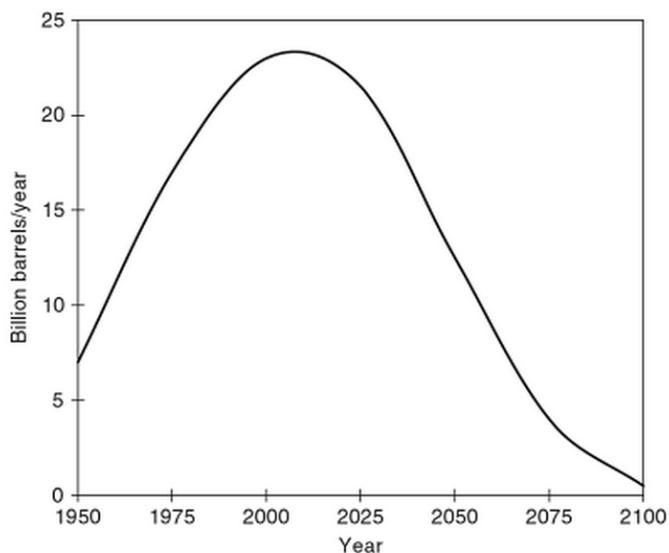


Figura 10: Previsione sulla futura produzione di petrolio (Laherrère 2001)

Le biomasse impegnate principalmente nella produzione di energia, biocarburanti e composti chimici vengono definite *no-food*, e più precisamente sono costituite dalla frazione biodegradabile dei prodotti, rifiuti e residui di origine biologica provenienti dall'agricoltura (sostanze vegetali e animali), dalla silvicoltura e dalle industrie connesse, comprese la pesca e l'acquacoltura, e dalla parte biodegradabile dei rifiuti industriali e urbani<sup>20</sup>.

La produzione di energia da biomassa deriva principalmente dalla combustione diretta della biomassa o di bio-gas ottenuto principalmente dalla digestione anaerobica di biomassa di scarto come letame, liquami e rifiuti organici urbani, attuata da una serie di microorganismi che trasformano la materia organica in metano, anidride carbonica e idrogeno<sup>21</sup>.

La produzione di biocarburanti si basa principalmente sulla produzione di bioetanolo e biodiesel. Il bioetanolo<sup>22</sup> viene ottenuto dalla fermentazione degli scarti di lavorazione della canna da zucchero e di biomasse ligno-cellulosiche, il biodiesel<sup>23</sup> viene ottenuto tramite un processo di transesterificazione con metanolo o etanolo in catalisi basica, di trigliceridi contenuti in oli vegetali principalmente di colza e girasole o grassi animali.

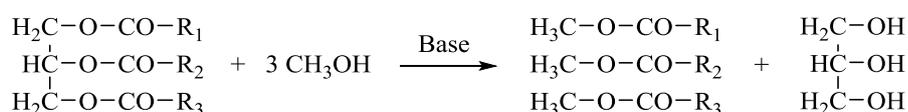


Figura 11: Sintesi di biodiesel

Questo processo in base all'utilizzo di metanolo o etanolo, porta alla formazione di metilesteri o etilesteri degli acidi grassi contenuti nella biomassa che vengono direttamente utilizzati come carburante oppure utilizzati per diluire il diesel tradizionale, inoltre il processo porta alla formazione di una molecola di glicerolo per ogni molecola di trigliceride processato.

Considerando che già nel 2007 la produzione mondiale di biodiesel<sup>24</sup> era cresciuta di più di dieci volte rispetto al 2000, ammontando a circa dieci miliardi di litri di biodiesel, di cui il 60% prodotto dall'Unione Europea con paese leader la Germania, le quantità di glicerolo che ne derivano sono altrettanto elevate, e fanno sì che la produzione di biodiesel sia la fonte principale da cui esso si ottenga.

L'aumento della produzione di biocarburanti va di pari passo con l'aumento del costo del petrolio e ciò comporta una differenza di costo sempre minore tra i biocarburanti<sup>25</sup> e quelli da fonte fossile i quali hanno ancora un prezzo più conveniente in moltissimi paesi, tuttavia in altri paesi come la Germania<sup>26</sup>, in cui la produzione e consumo di biocarburanti è già presente da anni ed in quantità abbastanza elevate, il costo del biodiesel è sceso sotto a quello del diesel tradizionale.

Questo sviluppo sostenibile di biocarburanti può essere alla base della eliminazione della dipendenza politica ed economica<sup>27</sup> che esiste oggi verso i grandi paesi che estraggono risorse fossili per la produzione e commercializzazione di carburanti per trasporti e produzione di energia, dall'altro lato l'aumento incontrollato della produzione di biocarburanti porterebbe ricchezza nei paesi in via di sviluppo, ma la conseguente conversione di aree agricole destinate alla produzione alimentare, in aree agricole di produzione *no-food*, genererebbe un aumento del costo dei generi alimentari<sup>28</sup> di prima necessità andando a minacciare la sicurezza alimentare delle popolazioni più povere e aumentare i divari di carattere sociale e ambientale verso le popolazioni che ancora non hanno accesso all'energia, acqua, cibo e terra.

Dalle biomasse possono essere ricavate una miriade di composti chimici molto interessanti ed ad alto valore aggiunto, questo in quanto la natura riesce spesso a realizzare molecole molto complesse dal punto di vista dei numerosi gruppi funzionali presenti e dei centri chirali quasi sempre enantiomericamente e diastereoisomericamente puri che in laboratorio si riuscirebbero ad ottenere in piccole quantità e in seguito a numerosi e lunghi passaggi di reazione che spesso risultano anche problematici per i reagenti impiegati e le condizioni di reazione.

Tra i vari composti chimici che si riescono ad ottenere direttamente dalle biomasse, quelli ottenuti in maggiori quantità derivano principalmente dal regno vegetale, composti principalmente da zuccheri, amido, cellulosa, acidi grassi, trigliceridi, oli essenziali, proteine e lignina.

Altri invece si ottengono da prodotti di scarto, ma sono altrettanto interessanti ed a elevato valore aggiunto, come ad esempio il licopene ottenuto dagli scarti dell'industria delle conserve di pomodoro<sup>29</sup>, il chitosano ottenuto dai gusci dei crostacei<sup>30</sup> provenienti dagli scarti dell'industria ittica, la cheratina ottenuta dal piumaggio dei polli<sup>31</sup> provenienti dagli scarti delle industrie di allevamento aviario.

Per la sostituzione di composti chimici provenienti da fonti fossili con altri di fonte rinnovabile, il miglior approccio seguito tuttora, consiste nella ricerca o sintesi di composti chimici naturali i quali si integrino al meglio nel mercato delle principali molecole piattaforma della petrolchimica<sup>32</sup>, chiamate anche “*building blocks*” o anche più comunemente mattoni della petrolchimica, tra i quali acetilene, etilene, metanolo e benzene, da cui vengono ottenuti poi tutti i vari composti e materiali presenti principalmente nel mercato odierno a base di prodotti ottenuti con risorse fossili.

Tra i composti chimici di origine naturale citati precedentemente, quelli che trovano più affinità nella sostituzione di questi mattoni sono: l'idrogeno e il monossido di carbonio ottenuti come bio-gas di fermentazione di biomasse e gli zuccheri, tra i quali il glucosio, fruttosio, xilosio e lattosio, provenienti dai principali composti contenuti nelle biomasse vegetali ovvero cellulosa, emicellulosa, amido ed in parte nei glicolipidi presenti in oli.

Non di meno sono la lignina e gli oli vegetali, dalla lignina si ottengono mono- e polialcoli aromatici tramite pirolisi<sup>33</sup>; dagli oli vegetali si ricavano: biodisel per transesterificazione dei trigliceridi come già visto precedentemente e oli essenziali e acidi grassi sia saturi che insaturi, utilizzati in molti ambiti, tra i quali, il settore farmaceutico, il settore cosmetico ed il settore delle vernici in cui vengono utilizzati come siccativi per pitture<sup>34</sup>.

Tuttavia questi ultimi non sono versatili come gli zuccheri nella preparazione di altri composti simili a quelli prodotti dai mattoni della petrolchimica, ovvero intermedi.

Per capire poi quali composti si possano ottenere dagli zuccheri per la sostituzione dei principali composti prodotti dalla petrolchimica, si può far riferimento al report<sup>35</sup> relativo ai prodotti ad alto valore aggiunto provenienti da biomasse rilasciato nel 2004 dal *U.S. Department of Energy*.

Lo studio riportato dal report consiste nella ricerca di molecole ottenute da biomasse che abbiano caratteristiche idonee per essere utilizzate al posto dei *building block* della petrolchimica per l'ottenimento di tutti gli altri intermedi.

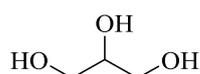
La ricerca è stata eseguita facendo uno screening di 300 molecole ottenute da fonti naturali, utilizzando come criteri principali i costi per la trasformazione della molecola, il relativo potenziale di mercato, la possibile sostituzione diretta, nuove proprietà chimiche, potenziale utilità come *building block* intermedio e i prezzi relativi alla vendita dei prodotti.

Dallo screening delle 300 molecole se ne sono ottenute 12: acido fumarico, acido furan-2,5-dicarbossilico, acido 3-idrossi propionico, acido aspartico, acido glucarico, acido glutammico, acido itaconico, acido levulinico, 3-idrossi butirrolattone, glicerolo, sorbitolo e xilitolo; tutte derivanti dagli zuccheri e tutte utilizzabili per la sostituzione dei *building block* e degli intermedi della petrolchimica.

Tra questi si può notare il glicerolo che è una delle molecole principali su cui si sviluppa questa tesi.

### 3 Glicerolo

Il glicerolo è un poliolo conosciuto anche come glicerina o 1,2,3-propantriolo costituito da una catena di tre atomi di carbonio, ai quali sono attaccati rispettivamente tre gruppi ossidrilici.



In massa a temperatura ambiente si presenta come un liquido trasparente igroscopico e inodore, la presenza dei tre gruppi ossidrilici produce una elevata coesione tra le molecole per mezzo della formazione di molti ponti idrogeno, ciò si riflette sulla sua maggiore viscosità e densità rispetto all'acqua, in cui è inoltre completamente solubile in qualsiasi proporzione.

Fu scoperto per la prima volta nel 1779 dal chimico svedese *Scheele*<sup>36</sup>, e nel 1800 veniva ottenuto come sottoprodotto dalla fermentazione alcolica di uva e mela ed utilizzato prevalentemente nella produzione industriale di nitroglicerina<sup>37</sup>.

Nell'ultimo secolo è stato ottenuto principalmente come sottoprodotto nella preparazione del sapone<sup>38</sup>, ovvero durante il processo di idrolisi basica di trigliceridi, fosfolipidi e glicolipidi contenuti negli oli e nei grassi, chiamato più comunemente processo di saponificazione.

Il glicerolo si trova all'interno di queste molecole in forma esterificata, e viene ottenuto tramite idrolisi basica del legame estereo, portando all'ottenimento di acidi grassi utilizzati per produrre sapone.

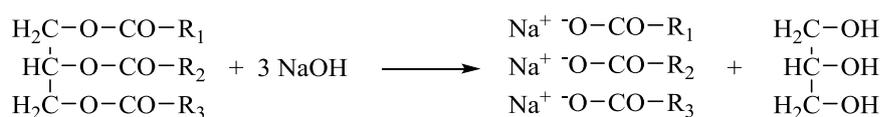


Figura 12: Idrolisi basica di trigliceridi

A livello petrolchimico viene prodotto a partire da propilene<sup>39</sup> passando per cloruro allilico ed epicloridrina, acroleina o ossido di propilene e glicidolo come intermedi di reazione, i quali sono tossici e cancerogeni.

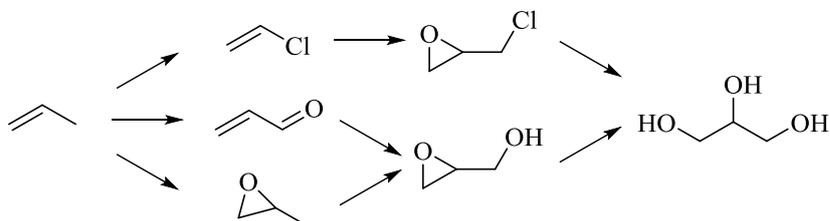


Figura 13: Possibili vie di sintesi del glicerolo

Al giorno d'oggi la crescita della produzione del biodiesel ha portato ad ottenere una elevata quantità di glicerolo, tale da far diventare questo processo la fonte principale da cui esso si ottiene.

Nel 2005 la quantità globale di glicerolo prodotto<sup>40</sup> ammontava a oltre 350.000 tonnellate all'anno con una crescita annuale prevista del 2.8%, oggi il relativo mercato è molto ampio e spazia dalle applicazioni nell'industria alimentare, in cui viene impiegato come solvente, umidificante e dolcificante; alle applicazioni nel settore farmaceutico e cosmetico impiegato nella formulazione di creme, saponi sciroppi, dentifrici e lassativi per le sue proprietà umettanti e lubrificanti; nel settore delle sigarette in cui viene usato

per trattare il tabacco e per la formulazione di liquidi per sigarette elettroniche; nel settore chimico per la sintesi di polimeri, adesivi, vernici, inchiostri, esplosivi, liquidi refrigeranti e soprattutto nella sintesi di altri intermedi.

La sua versatilità nasce dal fatto che la presenza dei tre gruppi ossidrilici, fa sì che la molecola si presti bene ad un'ampia varietà di reazioni, tra le quali:

- ossidazioni che portano all'ottenimento di acido glicerico<sup>41</sup> e altri derivati ossidati
- deidratazioni dalle quali si ottiene alcool allilico<sup>42</sup> e acroleina<sup>43</sup>
- idrogenolisi che porta all'ottenimento di propilen glicole<sup>44</sup>
- eterificazione per l'ottenimento di mono- di- e triglicerato<sup>45</sup>
- cracking e reforming per la produzione di idrocarburi<sup>46</sup>

L'acroleina è una molecola tossica che viene ottenuta anche, da processi degradativi del glicerolo come la frittura oltre il punto di fumo dell'olio<sup>47</sup>, e in piccole quantità anche durante il processo di vaporizzazione del liquido per sigarette elettroniche.

Considerando l'attuale mercato delle compagnie di fast-food e l'annessa produzione di oli esausti di frittura utilizzati nella produzione del biodiesel, si può capire come la produzione di acroleina annessa sia un problema per il suo smaltimento, candidandosi quindi come materia prima di scarto a basso costo.

Per tale motivo essa è stata presa in considerazione in questo elaborato parallelamente al glicerolo.

#### **4 Green Chemistry**

Al giorno d'oggi è fondamentale che alla base di un processo sostenibile ci sia lo sfruttamento delle risorse rinnovabili da biomasse, e di pari importanza, la realizzazione di processi che abbiano un ridotto impatto ambientale, in modo da utilizzare metodi di produzione più compatibili con l'ambiente.

Questa innovativa ideologia di pensiero, applicata all'industria chimica e volta alla tutela dell'ambiente, viene chiamata *Green Chemistry* o chimica verde.

Essa ha come cardine fondamentale la realizzazione di processi chimici tramite una metodologia volta a massimizzare l'efficienza energetica ed atomica, e a ridurre o eliminare l'uso e la produzione di sostanze pericolose all'interno del processo o del prodotto chimico finale<sup>48</sup>.

La green chemistry si basa su dodici principi fondamentali<sup>49</sup> che rappresentano al meglio il concetto di prevenzione verso l'inquinamento ambientale applicato all'industria chimica. Questi dodici principi sono stati sviluppati da Anastas e Warner per la *United States Environmental Protection Agency*:

1. Prevenire i rifiuti: progettare sintesi chimiche in modo tale da evitare rifiuti, non lasciare rifiuti da trattare o ripulire
2. Massimizzare l'economia atomica: progettare sintesi in modo che il prodotto finale contenga la massima quantità dei materiali di partenza.
3. Progettazione di sintesi chimiche meno pericolose: progettare sintesi che prevedano l'utilizzo di sostanze con poca o nessuna tossicità per le persone e l'ambiente.
4. Progettare sostanze chimiche e prodotti più sicuri: progettare prodotti chimici ugualmente efficaci, che abbiano ridotta o nessuna tossicità.
5. Utilizzare solventi e condizioni di reazione più sicure: evitare l'uso di solventi, agenti di separazione, o altri prodotti chimici ausiliari, se è necessario utilizzarli, utilizzare quelli più sicuri.
6. Aumentare l'efficienza energetica: eseguire, quando è possibile, reazioni chimiche a temperatura e pressione ambiente.
7. Utilizzare materie prime rinnovabili: utilizzare materie prime che siano rinnovabili e non esauribili.
8. Evitare derivati chimici: evitare se possibile l'uso di gruppi protettori e la derivatizzazione temporanea del prodotto, operazione che genera rifiuti.
9. Utilizzare catalizzatori al posto di reagenti stechiometrici: ridurre al minimo i rifiuti mediante reazioni catalitiche.
10. Progettazione di sostanze chimiche e prodotti che degradino dopo l'uso: progettare prodotti chimici che diventino sostanze innocue dopo l'uso, in modo che non si accumulano nell'ambiente.
11. Analizzare in tempo reale il processo per evitare la formazione di sostanze indesiderate: monitorare e controllare il processo per minimizzare o eliminare la formazione di sottoprodotti.
12. Ridurre al minimo il rischio di incidenti: progettazione di sostanze chimiche e delle loro forme fisiche (solido, liquido o gas) tali da ridurre al minimo il rischio di incidenti chimici, tra cui esplosioni, incendi ed emissioni nell'ambiente.

Applicando questi 12 principi si cerca di spingere l'innovazione e la ricerca del settore chimico verso l'ottenimento di un ambiente più pulito per la nostra vita e quella degli altri organismi viventi, i benefici<sup>50</sup> che si possono ottenere da questo genere di prevenzione sono molti, ad esempio: tramite l'utilizzo di sostanze non tossiche e non nocive si otterrà un'atmosfera ed un'acqua più pulita, si sintetizzeranno materiali più sicuri per la loro manipolazione e per loro il contatto con gli alimenti, aumenterà la sicurezza nel lavoro dell'industria chimica e in generale si avrà una minore esposizione a sostanze pericolose per l'uomo nella quotidianità della propria vita.

Inoltre per quanto riguarda piante e animali, essi saranno esposti ad una minore tossicità presente nell'ambiente e quindi si avrà un minore impatto sugli ecosistemi esistenti, ad esempio l'utilizzo in agricoltura di pesticidi biodegradabili previene il loro accumulo nel terreno e quindi nella catena alimentare.

Seppur questi principi siano molto esigenti, lo sviluppo di un processo chimico basato su essi può diventare di alta competitività nel mercato, in quanto l'ottenimento di rese elevate e la produzione di minor sottoprodotti e rifiuti si ripercuote su un minor costo globale del processo.

In conclusione per quanto sia possibile, per la realizzazione di un nuovo processo o la sostituzione di altri già in opera, è fondamentale seguire i principi innovativi della Green Chemistry.

## **5 Tosil cloruro**

In questo capitolo verrà trattato il tosil cloruro, in quanto utilizzato ampiamente in questo elaborato, per la sintesi di derivati del glicerolo utilizzati poi per la realizzazione del prepolimero epossidico.

Il tosil cloruro, ovvero p-toluensolfonilcloruro viene ottenuto come sottoprodotto<sup>51</sup> nel primo passaggio del percorso di sintesi della saccarina, in particolare nella reazione di clorosolfonazione del toluene con acido clorosolfonico.

Il tosil cloruro viene impiegato principalmente nella formazione del legame toluensolfonil estere per reazione con alcoli in presenza di base, questo legame genera il gruppo tosilato che vista l'elevata elettropositività dello zolfo forma un legame molto forte con l'ossigeno a cui si lega, maggiore a quello tra carbonio e ossigeno così da rendere il gruppo tosilato un buon gruppo uscente e permette l'attacco di nucleofili<sup>52</sup> sul carbonio a cui è legato, tramite meccanismo S<sub>N</sub>2.

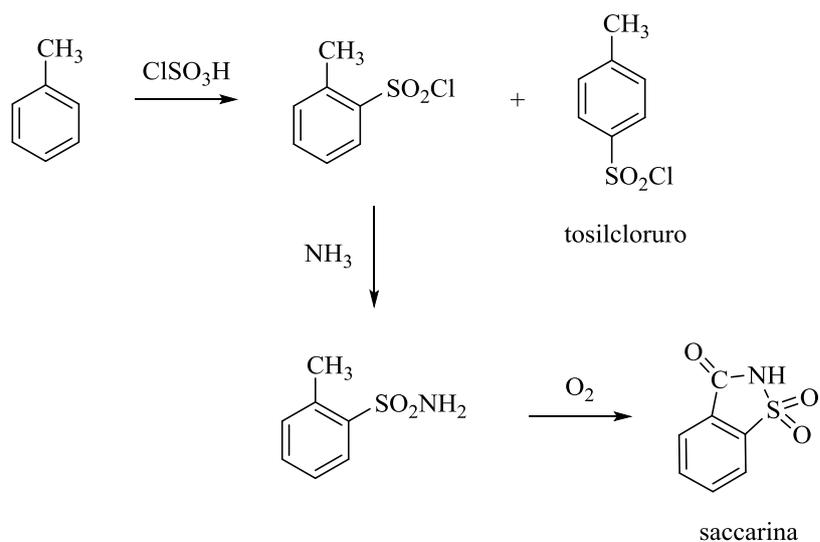


Figura 14: Produzione industriale di saccarina e tosil cloruro

Questa tipologia di reazione permette la formazione di: gruppi eteri per attacco di alcolati, gruppi esterei per attacco di anioni carbossilati, alcani per riduzione con litio alluminio idruro e gruppi alcolici con o senza inversione di configurazione tramite attacco con nitrati di ammine quaternarie seguito poi da riduzione<sup>53</sup>.

Dopo l'attacco del nucleofilo, il gruppo tosilato esce come anione, ed è stabilizzato dalla doppia risonanza con gli altri due ossigeni attaccati allo zolfo, l'elevata risonanza della carica negativa è anche all'origine del fatto che il corrispettivo acido p-toluensolfonico, sia uno tra gli acidi organici più forti<sup>54</sup> avendo una costante di dissociazione  $K_a = 6,3 \cdot 10^2$ .

L'acido inoltre può essere riconvertito in tosil cloruro tramite reazione con acido clorosolfonico<sup>55</sup> in presenza di un non solvente come cicloesano o carbonio tetracloruro.

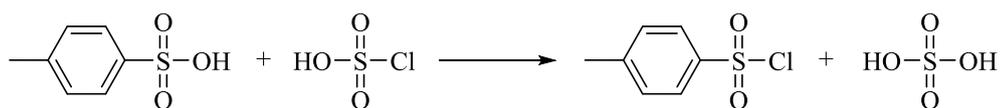


Figura 15: Sintesi di tosil cloruro a partire da acido p-toluensolfonico

La miscela di reazione viene lasciata sotto agitazione per un'ora a 40 °C, il nonsolvente non solubilizza i reagenti ma soltanto il tosil cloruro che si forma in modo tale da ottenere a fine reazione due fasi liquide, una contenente il prodotto e l'altra contenente principalmente acido solforico ed in minima parte i reagenti, la sintesi porta ad una resa in tosil cloruro del 92%.

# **SCOPO**



## 6 Scopo dell'elaborato

Il fine di questo elaborato di tesi è sintetizzare un prepolimero per resine epossidiche *bio-based* a partire da materie prime rinnovabili, realizzando processi di sintesi che rispettino il più possibile i principi fondamentali della green chemistry.

Il prepolimero ottenuto da fonti fossili è attualmente sintetizzato a partire da epicloridrina e bisfenolo-A, in un precedente lavoro di tesi sono stati individuati sostituti del bisfenolo-A, pertanto in questo lavoro si è cercato di individuare alternative all'epicloridrina, indirizzando il nostro interesse verso molecole provenienti da biomasse rinnovabili ampiamente disponibili.

Individuate le possibili molecole si è tentato di realizzare processi di sintesi il più possibile *green*, atti ad ottenere un prepolimero *bio-based* con proprietà meccaniche e termiche comparabili con quello ottenuto da risorse fossili.

Il nostro interesse si è concentrato sul glicerolo e su un suo derivato, l'acroleina.

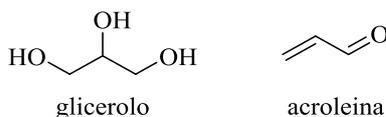


Figura 16: Struttura del glicerolo e acroleina

Il glicerolo e l'acroleina si prestano molto bene come sostituti *bio-based*, in quanto sono ampiamente disponibili come biomassa rinnovabile e sono strutturalmente simili all'epicloridrina essendo costituiti da una catena di tre carboni, ciò è fondamentale per ottenere una resina con caratteristiche strutturali simili a quella tradizionale.

Inoltre avendo il glicerolo tre gruppi ossidrilici e l'acroleina un gruppo aldeidico e una insaturazione, possono dare un'ampia gamma di reazioni come sostituzioni nucleofile, ossidazioni, riduzioni, protezioni, deprotezioni ed epossidazioni.

Come verrà descritto in dettaglio successivamente, seguendo il più possibile i principi della green chemistry si è provato a sintetizzare molecole che dal punto di vista chimico possedano un comportamento simile a quello dell'epicloridrina, in modo tale da farle successivamente reagire con bisfenolo-A cercando di ottenere il prepolimero analogo a quello attualmente prodotto con epicloridrina mediante la reazione:

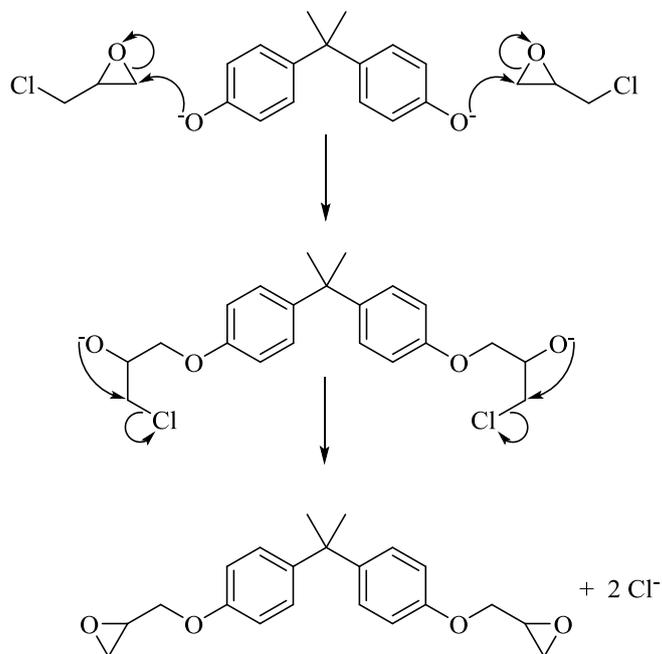
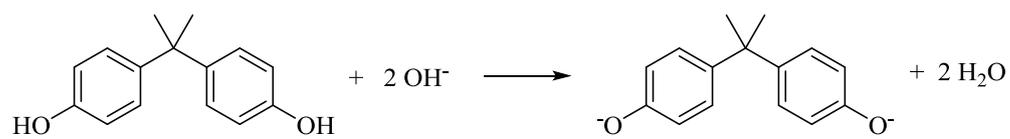


Figura 17: Meccanismo di sintesi del diclicidiletere del bisfenolo-A

# **RISULTATI E DISCUSSIONE**

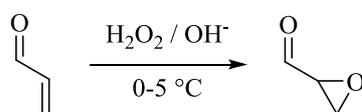


## 7 Utilizzo dell'acroleina

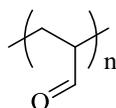
### 7.1 Sintesi di glicidaldeide tramite epossidazione di acroleina

La sintesi di glicidaldeide è già stata studiata e descritta in un elaborato triennale svolto in passato<sup>56</sup>, in questa tesi verrà in parte ripresa e sviluppata.

L'eossidazione consiste in una ossidazione parziale dell'acroleina, in cui il doppio legame può venire ossidato tramite acqua ossigenata al 35% in ambiente acquoso basico ad una temperatura compresa tra 0-5°C.



I risultati del lavoro precedente portano ad una bassa resa di reazione, minore del 9% e l'ottenimento di una miscela di prodotti, tra cui il polimero dell'acroleina.



### 7.2 Studio dei parametri operativi della reazione

Al fine di aumentare la resa e la selettività della reazione, lo studio dei parametri operativi si è incentrato sull'individuazione del miglior rapporto stechiometrico di reazione tra acroleina e acqua ossigenata, e pH ottimale di reazione.

Lo studio è stato eseguito su quattro reazioni di sintesi con le seguenti caratteristiche:

- sintesi A eseguita a pH 6.5-7 e con un rapporto acroleina/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pari a 1.2:1
- sintesi B eseguita a pH 7-8 e con un rapporto acroleina/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pari a 0.5:1
- sintesi C eseguita a pH 8 e con un rapporto acroleina/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pari a 0.9:1
- sintesi D eseguita a pH 8-9 e con un rapporto acroleina/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pari a 0.9:1

Il pH della reazione è stato mantenuto ai valori prefissati tramite verifica con pH-metro dotato di elettrodo a vetro e correzione con aggiunta di una soluzione di idrossido di

sodio 1N, questo perché la decomposizione dell'acqua ossigenata, che avviene durante il decorrere della reazione genera  $H^+$ , abbassando così il pH della miscela di reazione.

Le condizioni utilizzate per la sintesi A sono state riprese da un brevetto trovato in letteratura<sup>57</sup>, la reazione è stata condotta ad una temperatura compresa tra 35-40° C per 1 ora e 45 minuti.

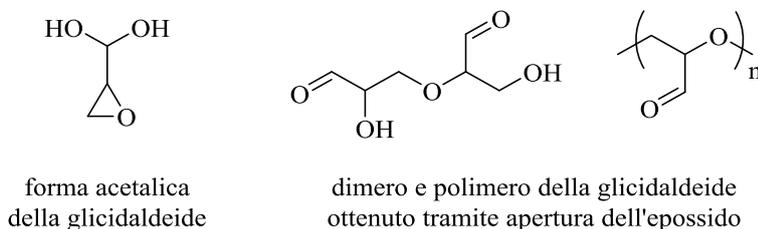
Terminata la reazione si è eseguita una estrazione con diclorometano in pari volume, il prodotto è stato ottenuto tramite evaporazione del solvente a pressione ridotta e caratterizzato tramite analisi  $^1H$ -NMR.

Lo spettro, contrariamente ai risultati descritti nel patent a cui si è riferiti, ha evidenziato la presenza soltanto di acroleina e polimero, questo presumibilmente è stato dovuto all'ambiente di reazione leggermente acido, così da non permettere l'eossidazione, inoltre la temperatura relativamente elevata ha favorito la formazione del polimero.

La sintesi B è stata eseguita ad una temperatura compresa tra 0-5°C per due ore e come solvente di estrazione si è usato etere etilico in pari volume rispetto alla miscela di reazione.

Il prodotto è stato portato a secco ed analizzato tramite analisi  $^1H$ -NMR.

Lo spettro ha mostrato la presenza di glicidaldeide e altri due sottoprodotti principali in quantità maggiori rispetto al prodotto desiderato, i due sottoprodotti sono stati individuati tramite analisi  $^1H$ -NMR e corrispondono; uno alla forma acetale della glicidaldeide e l'altro alla formazione di una miscela di oligomeri derivanti dall'apertura dell'anello epossidico del prodotto stesso per attacco della base sull'eossido.



La sintesi C è stata eseguita ad una temperatura compresa tra 0-5°C per 2 ore, al termine la miscela di reazione è stata estratta con diclorometano in pari volume, il prodotto ottenuto dopo evaporazione del solvente a pressione ridotta è stato caratterizzato tramite analisi  $^1H$ -NMR.

Dallo spettro si è osservato che il prodotto principale di reazione è la glicidaldeide, si è constatata anche la presenza di acroleina non reagita e polimero.

Tuttavia la quantità di miscela dei prodotti e reagenti ottenuta dall'estrazione è stata bassa, un'ulteriore analisi  $^1\text{H-NMR}$  fatta sulle acque di reazione dopo le estrazioni, ha evidenziato la presenza di glicidaldeide, questo ha spinto il nostro interesse ad individuare un solvente di estrazione che portasse ad ottenere dei risultati migliori dal punto di vista delle quantità oltre che alle selettività delle molecole estratte.

Dalle acque di reazione già estratte, sono state prelevate 4 aliquote da 10 ml e ognuna estratta rispettivamente con 10 ml di etere etilico, esano, etile acetato e  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  come riferimento.

Gli estratti sono poi stati portati a secco e su di essi si è eseguita un'analisi  $^1\text{H-NMR}$ .

L'estrazione con esano non ha portato a nessun estratto.

Le estrazioni con etere etilico ed etile acetato hanno portato ad un estratto contenente polimero, oligomeri e sottoprodotti in quantità maggiori rispetto a quelli ottenuti nella estrazione eseguita con diclorometano; si è così individuato in quest'ultimo il solvente di estrazione migliore anche se tuttavia non particolarmente "*green*".

Prendendo in considerazione i risultati ottenuti nelle due prove precedenti, la sintesi D è stata eseguita con lo stesso rapporto tra i reagenti della sintesi C, ma ad un pH compreso tra 8 e 9.

La reazione è stata condotta per 6 ore e ad ogni ora si è prelevata una piccola aliquota della soluzione acquosa, circa 3-4 gocce, sulle quali si sono eseguite analisi  $^1\text{H-NMR}$  per determinare dopo quanto tempo la reazione giunga al termine, ovvero dopo quante ore di reazione l'acroleina ha reagito completamente osservando la scomparsa negli spettri dei segnali dei protoni caratteristici del doppio legame.

Dagli spettri ottenuti si è constatato che dalla terza ora di reazione l'acroleina ha reagito completamente.

Nel tentativo di aumentare la resa di estrazione si è divisa in due parti uguali la miscela di reazione, una parte è stata lasciata tal quale mentre all'altra è stato aggiunto cloruro di sodio in quantità tale da ottenere una soluzione al 2%.

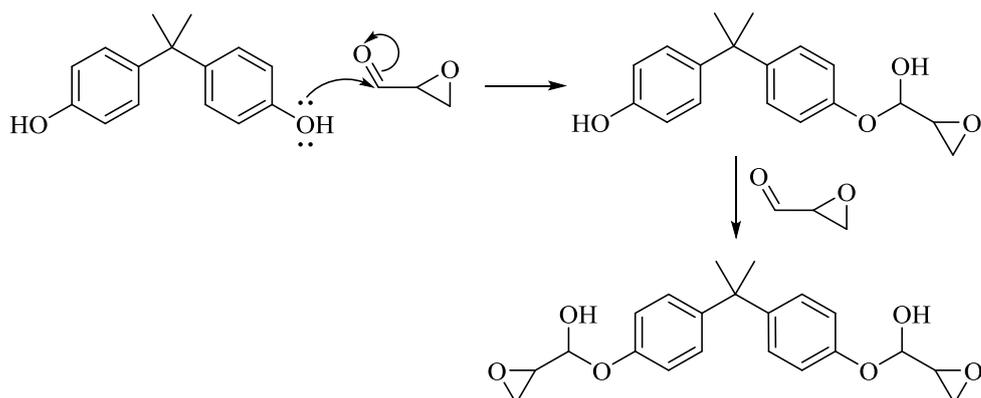
Entrambe le aliquote sono state estratte con diclorometano in pari volume per due volte, portate a secco, pesate e caratterizzate tramite analisi  $^1\text{H-NMR}$ .

I risultati ottenuti hanno evidenziato che per la soluzione acquosa contenente NaCl si è ottenuto un aumento del 16% della resa di estrazione rispetto a quella senza, e una resa globale di reazione pari a 19%.

Dalle diverse prove effettuate è risultato quindi che le migliori condizioni di sintesi consistono in un rapporto di reazione acroleina/acqua ossigenata pari a 0.9, una temperatura di reazione compresa tra 0-5°C, un tempo di reazione pari a tre ore e come solvente di estrazione diclorometano dopo aggiunta di NaCl alla miscela di reazione.

Il prodotto ottenuto dalla sintesi D è stato poi fatto reagire con bisfenolo-A provando ad ottenere il prepolimero o una miscela di oligomeri contenenti bisfenolo-A e glicidaldeide, con terminazioni epossidiche.

Nel tentativo di sintetizzare il prepolimero si è cercato di far attaccare il bisfenolo-A al carbonile della glicidaldeide ipotizzando il meccanismo seguente:



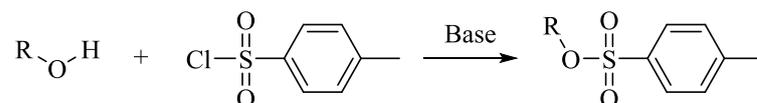
Tutte le prove hanno portato con una resa molto bassa all'attacco del bisfenolo-A sull'eossido impedendo così la possibile riformazione dell'anello epossidico in quanto la glicidaldeide, a differenza dell'epicloridrina, non contiene un gruppo uscente tale da permettere la rigenerazione l'eossido terminale.

Inoltre durante il periodo di tesi il trasporto di acroleina in Europa ha subito una forte limitazione a seguito alla normativa R.E.A.C.H. a causa dei possibili rischi di manipolazione e trasporto ad essa associati, vista la sua tossicità acuta e pericolosità per l'ambiente; questi insieme agli scarsi risultati di sintesi del prepolimero ha spinto la nostra attenzione sul glicerolo.

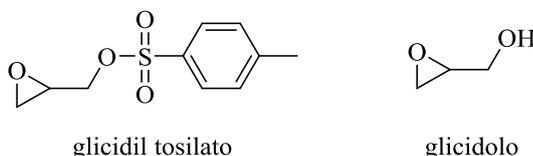
## 8 Utilizzo del glicerolo e suoi derivati

Focalizzandosi sul meccanismo di reazione tra epicloridrina e bisfenolo-A, la strategia di sintesi seguita è stata quella di realizzare, a partire dal glicerolo, una molecola che avesse allo stesso tempo da un lato una funzionalità epossidica terminale e dall'altro un buon gruppo uscente.

Come buon gruppo uscente si è optato per il gruppo tosilato ottenibile per reazione tra un alcool e tosil cloruro (TsCl) in presenza di una base.



La nostra attenzione si è concentrata quindi sul glicidil tosilato, cercando di sintetizzarlo a partire dal glicerolo evitando di passare per stadi di reazione in cui si dovesse isolare e manipolare il glicidolo, poiché molto pericoloso per l'uomo in quanto cancerogeno ed inserito nella "lista delle sostanze vietate (o in restrizione)" della normativa R.E.A.C.H.



Si è quindi proceduto effettuando una ricerca bibliografica in cui si è individuato un brevetto<sup>58</sup> in cui veniva descritta la sintesi del glicidil tosilato a partire dal 3-cloro-1,2-propandiolo.

### 8.1 Sintesi di glicidil-tosilato da 3-cloro-1,2-propandiolo

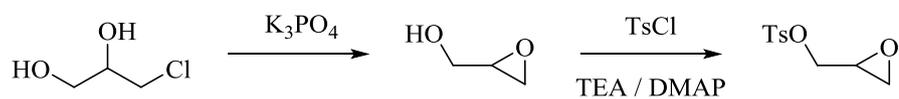
La sintesi è caratterizzata da due stadi realizzati in situ uno di seguito all'altro.

Il primo consiste nella formazione dell'eossido a partire dal 3-cloro-1,2-propandiolo tramite fosfato di potassio tribasico ( $\text{K}_3\text{PO}_4$ ) in diclorometano.

Il  $\text{K}_3\text{PO}_4$  si comporta da base forte in solvente organico ed è in grado di deprotonare gli ossidrili della molecola, l'ossidrile deprotonato sul carbonio centrale attacca il carbonio legato al cloro e tramite un meccanismo  $\text{S}_{\text{N}}2$  porta alla chiusura del ciclo epossidico con formazione di glicidolo.

Il secondo stadio consiste nella tosilazione del glicidolo in situ, tramite tosile cloruro in presenza di trietilammina (TEA) e 4-dimetilamminopiridina (DMAP).

L'idrossile del glicidolo viene deprotonato dalle basi organiche e va ad attaccare lo zolfo del tosile cloruro facendone uscire il cloro, si ottiene così il glicidil tosilato.



Si è eseguita la sintesi ottenendo un prodotto liquido che caratterizzato tramite analisi  $^1\text{H-NMR}$  ha mostrato principalmente la presenza di glicidil tosilato (93%), la percentuale restante è composta da una miscela del monotosilato e ditosilato del reagente di partenza. Tuttavia la resa è stata bassa, 48% rispetto a quella citata nel brevetto pari a 81%, ciò può essere dovuto al fatto che i grani di fosfato di potassio tribasico non erano sufficientemente piccoli da permettere alla reazione di giungere al termine nel tempo di reazione descritto nel brevetto; essendo infatti la reazione condotta in fase eterogenea, minore è la dimensione delle particelle maggiore è la velocità di reazione.

Sul 3-cloro-1,2-propandiolo non sono state fatte ulteriori prove in quanto i risultati ottenuti erano soddisfacenti dal punto di vista della purezza del prodotto di tosilazione, ma soprattutto la sua tossicità e sospetta cancerogenicità hanno spinto le nostre ricerche a trovare in letteratura una procedura per sintetizzarlo a partire dal glicerolo, così da elaborare una strategia di sintesi che porti alla formazione di questo prodotto per poi epossidarlo e tosilarlo in situ.

La procedura più semplice prevede la sintesi del 3-cloro-1,2-propandiolo tramite clorurazione catalitica del glicerolo<sup>59</sup> in presenza di una miscela ossidi acidi composta da  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ , e  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

La superficie dei catalizzatori ha proprietà acide permettendo la coordinazione degli idrossili tramite i doppietti liberi dell'ossigeno con gli ioni metallici, ciò in presenza di  $\text{HCl}$  permette la sostituzione di un idrossile con il cloro portando al prodotto desiderato.

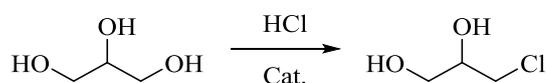


Figura 18: Sintesi del 3-cloro-1,2-propandiolo tramite catalisi acida da glicerolo

Per limitare l'utilizzo di specie pericolose, in particolare il 3-cloro-1,2-propandiolo, il proseguimento della tesi si è concentrato sulla sintesi del glicidil tosilato tramite tosilazione diretta sul glicerolo.

## 8.2 Sintesi di glicidil tosilato da glicerolo

La ricerca in letteratura non ha portato a nessun risultato relativo alla sintesi del glicidil tosilato tramite tosilazione diretta del glicerolo; le successive prove effettuate a riguardo, sono state eseguite nel tentativo di preparare il glicidil tosilato tramite il seguente meccanismo di reazione:

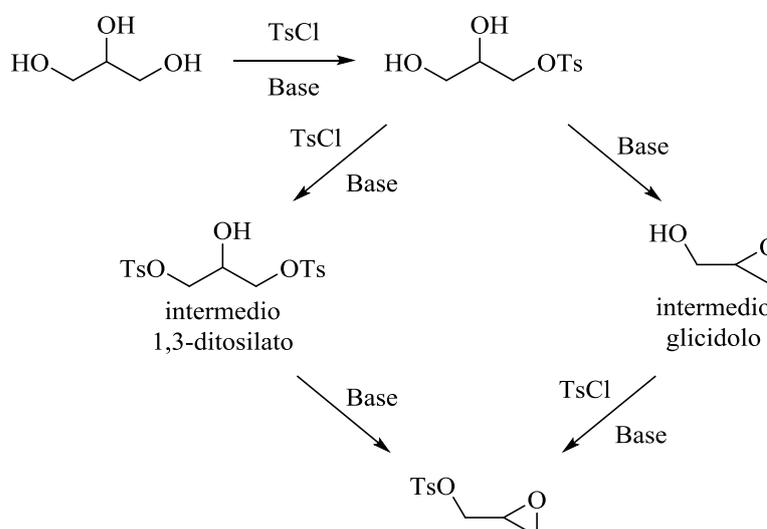


Figura 19: Percorso di sintesi del glicidil tosilato

Il processo di sintesi può procedere attraverso la formazione di entrambi gli intermedi portando alla sintesi del glicidil tosilato.

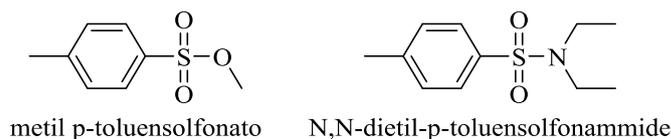
Come primo passo verso il tentativo di sintesi del prodotto si è cercato di tosilare il glicerolo come era stato fatto nel brevetto visto precedentemente per il 3-cloro-1,2-propandiolo<sup>58</sup>.

Eseguendo la sintesi si è notato che il glicerolo non era solubile in diclorometano e dopo l'aggiunta del fosfato tribasico di potassio si è generata una massa compatta composta da glicerolo e base.

Tramite l'aggiunta di metanolo si è riusciti a sciogliere la massa e si è fatta partire la reazione aggiungendo trietilammina, 4-dimetilamminopiridina e tosil cloruro.

La miscela ottenuta è stata lavata con acqua e tirata a secco tramite evaporazione del solvente a pressione ridotta, il prodotto ottenuto è stato poi caratterizzato tramite analisi  $^1\text{H-NMR}$ .

Lo spettro ha mostrato una miscela di prodotti composta per il 63% da metil p-toluensolfonato, per il 24% da N,N-dietyl-p-toluensolfonammide e per il 13% dal glicidil tosilato.



Dai risultati ottenuti si è osservato che il prodotto desiderato si è formato, ma tuttavia il tosil cloruro ha reagito con maggior facilità col metanolo e la trietilammina rispetto al glicerolo.

Nel tentativo di ridurre la quantità di sottoprodotti ed aumentare la resa, si è eseguita la reazione in assenza di diclorometano e trietilammina, il glicerolo è stato sciolto in acqua insieme al fosfato di potassio tribasico e 4-dimetilamminopiridina ed è stato aggiunto lentamente tosil cloruro solido.

A fine reazione si è prelevata una piccola aliquota sulla quale si è eseguita un'analisi  $^1\text{H-NMR}$ , dallo spettro ottenuto si è osservato che la reazione non è avvenuta in quanto erano presenti soltanto i picchi relativi ai protoni del glicerolo.

Presumibilmente il tosil cloruro non sciogliendosi in acqua non ha portato alla formazione di prodotti.

Soffermandoci sui problemi di solubilità riscontrati si è ricercato un solvente che solubilizzasse sia il glicerolo che il tosil cloruro, tra i vari solventi utilizzati quelli che hanno mostrato più affinità per entrambe le molecole sono stati gli alcoli.

Gli alcoli tuttavia sono compartecipanti nella reazione di tosilazione del glicerolo, quindi nel tentativo di evitare la tosilazione del solvente stesso si è provata la sintesi in presenza di alcool t-butilico essendo l'alcool meno acido tra quelli testati e facilmente reperibile.

La sua acidità molto bassa è dovuta al fatto che trattandosi di un alcool terziario, la densità elettronica sull'ossigeno è maggiore, ciò comporta una minore attrazione degli elettroni di legame con l'idrogeno e di conseguenza una minore tendenza alla deprotonazione rispetto ad alcoli secondari, primari ed aromatici.

Si è quindi effettuata una nuova sintesi utilizzando come solvente alcool t-butilico e come base idrossido di sodio in quanto completamente solubile.

La miscela è stata fatta reagire per 24 ore a circa 30 °C, durante la reazione, il calore generato ha fatto salire la temperatura fino a 37 °C.

A fine reazione la miscela è stata filtrata e portata a secco, allo stesso modo è stato trattato un prelievo eseguito dopo 17 ore di reazione.

Il prodotto finale, il prodotto ottenuto dal prelievo intermedio e il solido filtrato sono poi stati caratterizzati tramite analisi <sup>1</sup>H-NMR.

Il solido filtrato è risultato essere il tosilato di sodio, lo spettro relativo alle 17 ore di reazione ha mostrato una miscela di prodotti tra cui, glicidil tosilato e glicerolo tri- e di-tosilato oltre al tosil cloruro non reagito

Dallo spettro relativo alle 24 ore di reazione si è costatato che il glicidil tosilato non era più presente, ed il prodotto principale era il glicerolo tritosilato.

Sebbene si sia riusciti ad ottenere il prodotto tramite una reazione non relativamente complessa dal punto di vista pratico ed energetico utilizzando glicerolo, tosil cloruro, idrossido di sodio e alcool t-butilico; il glicidil tosilato è risultato non stabile in soluzione con basi inorganiche in quanto queste attaccano l'anello epossidico provocandone l'apertura e la conversione completa verso il sottoprodotto tritosilato.

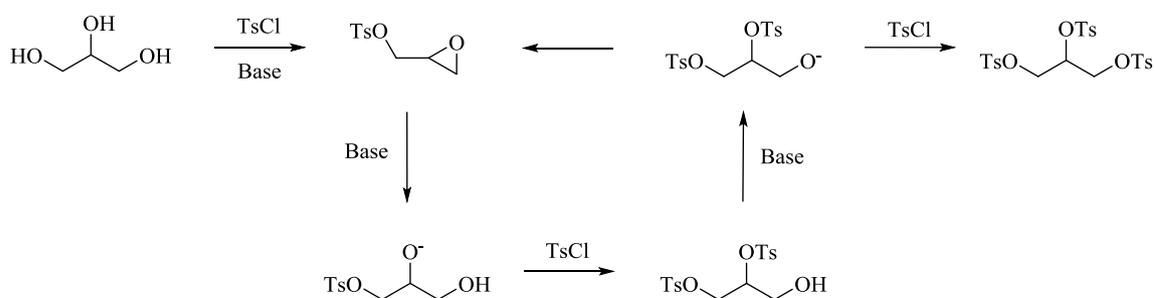


Figura 20: Schema di degradazione in alcool t-butilico del glicidil tosilato in presenza di base

Nel tentativo di limitare il contatto tra prodotto e la base, cercando quindi di aumentarne la stabilità, si è optato per un sistema di reazione bifasico in cui il glicerolo viene sciolto in una soluzione acquosa basica, mentre il tosil cloruro in un solvente organico in cui sia solubile anche il prodotto ma non la base.

Si è eseguita una reazione utilizzando una soluzione acquosa di idrossido di sodio al 50% in cui si è sciolto il glicerolo fino ad ottenere una concentrazione del 11% alla quale è

stata aggiunta una soluzione di tosil cloruro in diclorometano in modo da ottenere un rapporto molare glicerolo-tosil cloruro pari a 1:2.5.

La reazione è stata condotta sotto forte agitazione a temperatura ambiente per 40 ore, durante la reazione si è eseguito un prelievo a 16 ore e uno a 22 ore.

Sia i prelievi che la miscela di reazione finale sono stati lavati con acqua, tirati a secco e caratterizzati tramite analisi  $^1\text{H-NMR}$ .

Gli spettri hanno mostrato esclusivamente la presenza di glicidil tosilato e glicerolo tritosilato, rispettivamente in percentuali:

<b>TEMPO DI REAZIONE</b> (ore)	<b>GLICIDIL TOSILATO</b> (% $\text{mol}/\text{mol tot}$ )	<b>GLICEROLO TRITOSILATO</b> (% $\text{mol}/\text{mol tot}$ )
16	67	33
22	68	32
40	70	30

Tabella 1: Frazione molare dei prodotti contenuti nella miscela ai tempi di reazione indicati

Dai dati raccolti si nota che la reazione già alla sedicesima ora aveva raggiunto un rapporto tra i prodotti stabile quindi la formazione di questi era presumibilmente arrivata ad una condizione di plateau in cui le rispettive velocità di formazione tendono ad essere nulle.

La diminuzione della percentuale di glicerolo tritosilato rispetto a quella del glicidil tosilato, anche se relativamente bassa è attribuibile al fatto che la reazione di chiusura dell'anello epossidico sia più lenta di quella della terza tosilazione, ovvero una volta formata la specie 1,3-ditosilato del glicerolo se la concentrazione di tosil cloruro è ancora alta la reazione favorita è quella di terza tosilazione mentre se è bassa prevale la reazione di chiusura dell'anello epossidico.

Meno probabile è una reazione di equilibrio sul tritosilato che riporta alla formazione del 1,3-ditosilato del glicerolo, in quanto esso è disciolto nella fase organica in cui la base non è solubile ed inoltre la temperatura relativamente bassa non è tale da favorire la detosilazione.

Lo spettro relativo al prodotto dopo 40 ore di reazione ha mostrato anche la presenza di un ulteriore sottoprodotto, tuttavia la presenza di quest'ultimo in tracce non ha permesso la sua identificazione.

La reazione ha portato all'ottenimento di una conversione ancora relativamente bassa pari al 49% con una resa in glicidil tosilato del 36% e in glicerolo tritosilato del 13%.

Successivamente sul prodotto ottenuto si sono eseguite delle prove di separazione nel tentativo di isolare il glicidil tosilato dal glicerolo tritosilato, cercando di far precipitare il tritosilato ed eliminarlo per semplice filtrazione.

I risultati della precipitazione non hanno mostrato una separazione ottimale in quanto il glicerolo tritosilato non è precipitato sotto forma di solido ma come soluzione concentrata in diclorometano insieme ad una parte di glicidil tosilato.

Tra le prove eseguite con vari solventi, quella che ha mostrato i risultati migliori è stata ottenuta con diclorometano ed esano.

La miscela dei prodotti composta per il 70% da glicidil tosilato e per il 30% da glicerolo tritosilato è stata sciolta in diclorometano, si è aggiunto gradualmente esano provocando un intorbidimento della soluzione con formazione di una fase liquida sottostante.

Le due fasi separate e tirate a secco sono state caratterizzate tramite analisi  $^1\text{H-NMR}$ , dagli spettri ottenuti è emerso che la soluzione sottostante era composta dal 37% di glicidil tosilato e 63% da glicerolo tritosilato mentre la fase sovrastante era composta per l'85% da glicidil tosilato e per il 15% da glicerolo tritosilato.

Viste le difficoltà di separazione delle due molecole in quanto aventi simile affinità con i solventi, le prove successive sono state eseguite nel tentativo di individuare le migliori condizioni di reazione per limitare la formazione del tritosilato ed aumentare la selettività del glicerolo verso il glicidil tosilato.

Si è eseguita un'ulteriore sintesi con lo stesso rapporto molare tra i reagenti della precedente, ma con una soluzione acquosa di idrossido di sodio al 35% con una concentrazione in glicerolo pari a 4%.

La miscela di reazione è stata lasciata sotto forte agitazione per 27 ore a temperatura ambiente, dopo tre ore si è eseguito un prelievo il quale è stato lavato con acqua e tirato a secco; allo stesso modo è stata trattata la miscela finale di reazione ed entrambi i prodotti sono stati caratterizzati tramite analisi  $^1\text{H-NMR}$ .

Analizzando gli spettri ottenuti si è constatato che si è ottenuto glicidil tosilato ed in minima parte il glicerolo tritosilato, in particolare dopo tre ore il prodotto era composto

dal 93% da glicidil tosilato e a 27 ore dal 94%, tuttavia la conversione è stata bassa pari al 20% con una resa in glicidil tosilato pari a 19%.

Si può dedurre quindi che la concentrazione minore di base ha prodotto una quantità minore di glicerolo tritosilato, e insieme al fatto che la concentrazione di glicerolo era minore ha prodotto anche una conversione e resa minore.

Come per la sintesi precedente la quantità di glicidil tosilato non varia di molto rispetto a quella del tritosilato quindi anche in questo caso la reazione si può considerare già arrivata a plateau avanzando molto lentamente.

Nel tentativo di limitare la formazione del tritosilato si è provato anche ad utilizzare come base il fosfato tribasico di potassio ( $K_b=0.02$ ) in quanto meno basico in soluzione acquosa dell'idrossido di sodio.

Si è quindi eseguita una sintesi con le stesse composizioni della precedente utilizzando come soluzione acquosa basica fosfato tribasico di potassio al 25%, tuttavia la reazione non ha portato all'ottenimento di alcun prodotto.

Ciò è attribuibile al fatto che la soluzione non era abbastanza basica da riuscire a deprotonare il glicerolo, la minor basicità del fosfato tribasico di potassio comporta l'utilizzo di grandi quantità di sale per l'ottenimento di soluzioni molto basiche; a parità di pH, una soluzione ottenuta con fosfato tribasico di potassio richiede una quantità in peso pari a 255 volte a quella richiesta per realizzarla con idrossido di sodio, ciò rende praticamente impossibile preparare una soluzione di fosfato tribasico di potassio ad un pH comparabile con quello di una soluzione di idrossido di sodio al 35%, per cui l'idea di utilizzare questa base nella reazione è stata abbandonata.

Cercando di capire se la difficoltà di miscelazione delle fasi incidesse in maniera rilevante sulla conversione, si sono eseguite delle prove di sintesi utilizzando come sistema di miscelazione un bagno ad ultrasuoni.

Si sono eseguite quattro sintesi utilizzando un rapporto molare tra glicerolo e tosil cloruro pari a 1:2.5, con un tempo di reazione di due ore ciascuna, le concentrazioni in peso dei relativi reagenti sono riportate nella tabella seguente insieme ai risultati ottenuti, le percentuali sono riferite alle relative soluzioni, una acquosa con glicerolo e base e l'altra di tosil cloruro in diclorometano.

NOME SINTESI	GLICEROLO (% m/m)	NaOH (% m/m)	TOSIL CLORURO (% m/m)	CONVERSIONE (%)	RESA glicidil tosilato (%)	RESA glicerolo tritosilato (%)
E	5,3	42	solido puro	19	12	3.5
F	10	40	solido puro	23	14	4.7
G	3,5	27	9.4	1.5	1.5	0
H	1,8	28	9.4	1.7	1.7	0

Tabella 2: Dati relativi alle composizioni e risultati ottenuti dalle sintesi utilizzando ultrasuoni

Le prime due sintesi sono state eseguite utilizzando tosil cloruro in polvere non disciolto in solvente organico, mentre per le altre due sintesi si è utilizzato come solvente organico il diclorometano.

Dai risultati ottenuti si nota generalmente una conversione del glicerolo bassa, in particolare per le ultime due sintesi in cui le concentrazioni di glicerolo e base erano le più basse.

Dai risultati delle prime due sintesi si nota che la conversione aumenta all'aumentare della concentrazione di glicerolo, ma di pari passo aumenta anche la quantità di glicerolo tritosilato, inoltre nelle prime due sintesi si è notata la formazione di un nuovo sottoprodotto che nelle sintesi precedenti in diclorometano si notava solamente in tracce dopo tempi di reazione lunghi.

Il sottoprodotto è stato caratterizzato tramite analisi  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$  e MS-ESI ed è risultato essere la specie 2,3-Bis(p-toluensolfonil)-1-propene, di cui se ne è ottenuta una resa del 3% nella sintesi E e del 4% nella sintesi F.

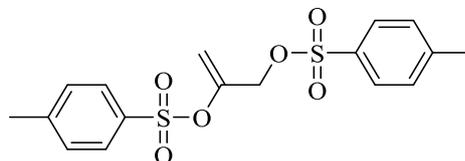


Figura 21: Struttura del 2,3-Bis(p-toluensolfonil)-1-propene

Il meccanismo più plausibile con cui si sia formato consiste nella deprotonazione da parte della base del carbonio centrale del glicerolo tritosilato generando un carboanione non stabile la cui carica attacca uno dei due carboni adiacenti facendone uscire il gruppo tosilato e generando un doppio legame terminale.

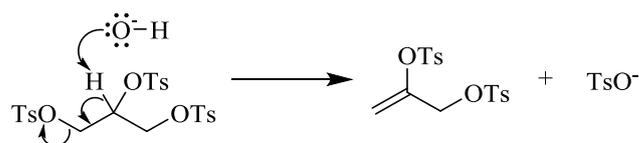


Figura 22: Meccanismo di formazione del 2,3-Bis(p-toluensolfonil)-1-propene

Dai risultati ottenuti dalle ultime due sintesi si nota che utilizzando una concentrazione di base di circa la metà rispetto alle precedenti la conversione cala drasticamente ma il glicerolo tritosilato non si forma.

Andando poi a quantificare la quantità di tosil cloruro rimasto a fine reazione per le quattro sintesi effettuate, si è notato che erano molto minori rispetto a quelle che ci si attendeva dalla differenza tra quelle iniziali e quelle reagite per formare i vari prodotti; dai calcoli effettuati è risultato che più dell'80% delle moli di tosil cloruro avevano reagito senza però portare a prodotti e sottoprodotti.

Ciò, vista anche la formazione dell'ulteriore sottoprodotto, può essere dovuto ad una possibile degradazione dei prodotti e del tosil cloruro per reazione diretta con la base.

Si è giunti quindi alla conclusione che la miscelazione tramite ultrasuoni era troppo energica, al punto da degradare sia i prodotti che i reagenti, e perciò questa tipologia di sintesi è stata abbandonata.

Successivamente, come solvente organico per le prove in sistema bifasico si è testato l'esano in quanto, come visto precedentemente, mostrava una buona affinità con il glicidil tosilato.

Si è eseguita la sintesi con esano lasciando la reazione per due ore sotto forte agitazione a riflusso in modo da solubilizzare il tosil cloruro, tuttavia non si è ottenuto il prodotto desiderato ma solamente tracce del 2,3-Bis(p-toluensolfonil)-1-propene sottoprodotto già visto nel caso delle sintesi in diclorometano utilizzando gli ultrasuoni.

I risultati non soddisfacenti di questa sintesi possono essere attribuiti al fatto che l'esano seppur fosse in grado di solubilizzare il nostro prodotto, non ne ha permesso la formazione, in quanto l'apolarità che lo contraddistingue ha limitato il contatto tra le molecole deprotonate del glicerolo e quelle del tosil cloruro impedendo l'avanzamento della reazione.

Visto i risultati ottenuti con l'esano si è provato con un solvente che avesse una polarità intermedia tra esano e diclorometano, il dietiletere.

Si è eseguita una sintesi con glicerolo al 20%, idrossido di sodio al 50% e tosil cloruro sciolto in dietiletere in quantità tale da ottenere un rapporto molare 3 a 1 rispetto al glicerolo.

La soluzione organica è stata aggiunta goccia a goccia a quella acquosa e la miscela è stata lasciata sotto forte agitazione per due ore.

Vista la bassa temperatura di ebollizione del solvente pari a 35 °C, il calore di reazione è stato tale da portare il dietiletere all'ebollizione, è stato quindi necessario utilizzare un efficace refrigerante a ricadere.

Al termine della reazione si è notata la presenza di un solido non solubile in nessuna delle due fasi, che è stato filtrato.

La miscela risultante è stata poi lavata con acqua e tirata a secco; sia il solido filtrato che il prodotto ottenuto dalla fase organica sono stati caratterizzati tramite analisi <sup>1</sup>H-NMR.

Dai risultati ottenuti si è appreso che il solido filtrato era glicerolo tritosilato puro, mentre il prodotto era composto per l'84% da glicidil tosilato e dal 16% di glicerolo tritosilato.

Considerando il solido ottenuto e il prodotto tirato a secco, si è ottenuta una conversione globale pari a 61%, ed una resa in glicidil tosilato del 36% ed in glicerolo tritosilato del 25%.

In accordo con i risultati ottenuti con il diclorometano una concentrazione elevata di base ha portato all'ottenimento di una quantità rilevante di tritosilato ma tuttavia non si sono ottenuti altri sottoprodotti, ed inoltre il tritosilato è risultato poco solubile in dietiletere al punto tale da precipitare.

Visto ciò si è eseguita la stessa sintesi utilizzando glicerolo al 6% ed una quantità doppia di idrossido di sodio ma al 31% nel tentativo di ridurre la quantità di tritosilato e mantenere elevata la conversione.

I risultati ottenuti hanno mostrato una conversione del 60% con una resa in glicidil tosilato del 41% e tritosilato del 19%.

Vista la parziale solubilità del dietiletere in acqua (circa 7%), allo scopo di vedere se il glicidil tosilato si decomponga come nel caso dell'utilizzo dell'alcool t-butilico, si è eseguita una sintesi simile alla precedente dal punto di vista della concentrazione dei reagenti e base ma lasciata reagire per 20 ore.

La sintesi ha portato ad una conversione del 21% ed una resa del 11% in glicidil tosilato e 10% in tritosilato, come si era ipotizzato la parziale solubilità del dietiletere in acqua ha portato alla degradazione del glicidil tosilato e del tritosilato del glicerolo, soprattutto della parte che precipitava, la quale al termine della sintesi non si è ottenuta.

Ciò può essere attribuito al contatto maggiore del tritosilato con la base poiché non isolato da essa come era in diclorometano, portando alla sua degradazione completa.

Cercando di capire in quali rapporti si distribuivano prodotto e sottoprodotto nella fase organica durante le prime due ore di reazione, si è eseguita una sintesi utilizzando glicerolo al 10%, idrossido di sodio al 30% e tosil cloruro in quantità e concentrazioni pari alle sintesi precedenti, sgocciolandolo lentamente nella soluzione acquosa di glicerolo e base mantenuta a 30 °C sotto forte agitazione.

Per monitorare le quantità generate dei prodotti durante la reazione si sono eseguiti sei piccoli prelievi di volume noto della fase organica, il primo al termine dell'aggiunta e gli altri dopo intervalli regolari di 15 minuti di agitazione, tutti sono stati eseguiti sulla fase organica dopo aver fermato l'agitazione e lasciato che le fasi si separassero.

I prelievi sono stati lavati con acqua in pari volume, tirati a secco e caratterizzati tramite analisi  $^1\text{H-NMR}$ .

La miscela di reazione è stata fatta reagire per due ore complessive, al termine si è aggiunta una quantità di acqua pari a quella di partenza e si sono eseguite due estrazioni con etere etilico, successivamente le fasi organiche contenenti i prodotti sono state tirate a secco e caratterizzate tramite analisi  $^1\text{H-NMR}$ .

Dai risultati ottenuti sui prelievi si sono calcolate le moli dei prodotti contenute nel solvente organico al momento del prelievo, tabulando i dati ottenuti in funzione del tempo sia per il glicidil tosilato che per il glicerolo tritosilato, si sono ottenuti due andamenti mostrati nel seguente grafico:

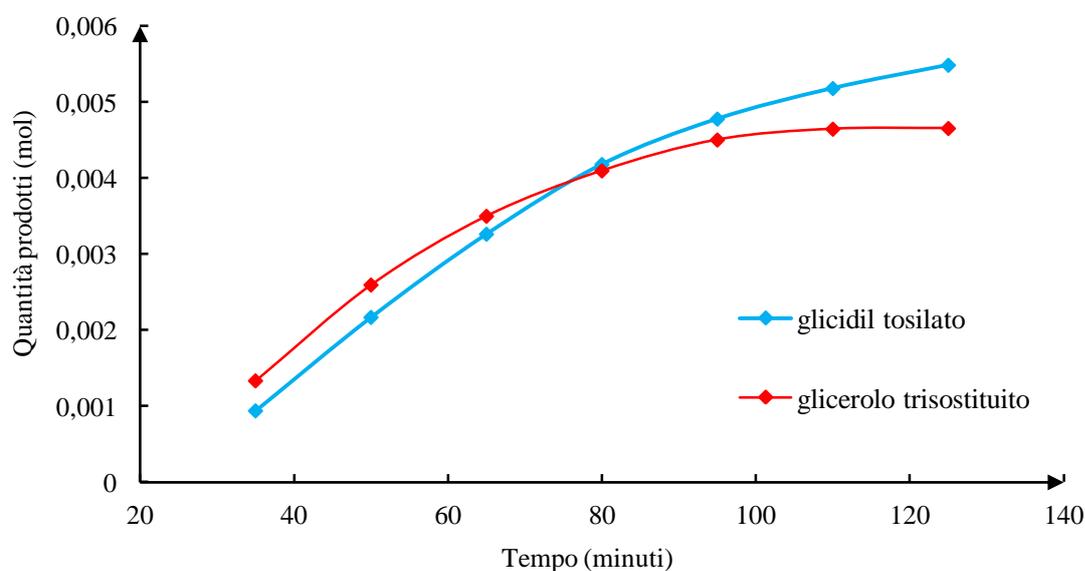


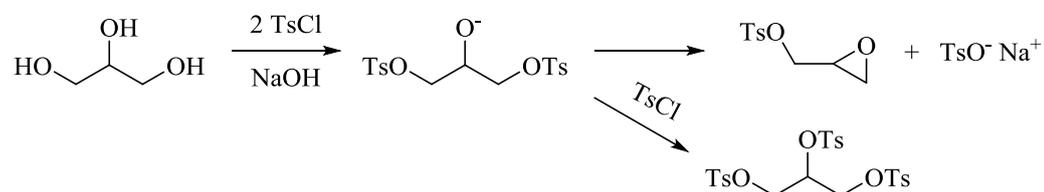
Figura 23: Quantità di glicidil tosilato e glicerolo tritosilato ottenute nel corso della reazione

I primi sei punti di ogni serie sono relativi ai sei prelievi mentre l'ultimo punto corrisponde alle moli totali ottenute al termine delle due ore di reazione.

Dal grafico si nota che gli andamenti delle quantità di prodotto e sottoprodotto sono simili, nei primi prelievi la quantità di glicerolo tritosilato risulta leggermente maggiore rispetto al glicidil tosilato, ciò indica che inizialmente le concentrazioni elevate di glicerolo e tosil cloruro tendono a favorire la formazione del tritosilato rispetto al glicidil tosilato, per poi al diminuire delle concentrazioni di glicerolo e tosil cloruro favorire la formazione di glicidil tosilato fino ad arrivare ad un plateau in cui il tritosilato non si forma più.

La sintesi ha prodotto una conversione pari al 47% con rispettivamente una resa in glicidil tosilato del 25% e in glicerolo tritosilato del 22%.

Nonostante la resa relativamente bassa, dal grafico si nota che il glicidil tosilato non è ancora arrivato a plateau, quindi la reazione non è giunta ancora al termine dopo due ore e soprattutto che la reazione sotto esame è di tipo parallela a partire dall'intermedio 1,3-ditosilato del glicerolo, generando sia il prodotto che il sottoprodotto come descritto nello schema seguente:



Dall'estratto di reazione si è notato che il tritosilato del glicerolo tende spontaneamente a precipitare in etere etilico, tuttavia dopo aver lasciato per una notte a riposo la soluzione la quantità di tritosilato precipitata è stata del 32% rispetto alla quantità totale di esso ottenuta.

Allo scopo di separare in maniera ottimale i prodotti si sono effettuate delle prove tramite cromatografia su strato sottile (TLC), tra le varie prove effettuate la migliore è risultata una eluizione su lastrina di allumina come fase adsorbente e come miscela eluente etere etilico ed esano 80 a 20, i *retardation factors* ottenuti sono i seguenti:  $R_f = 0.18$  per il glicerolo tritosilato,  $R_f = 0.44$  per il glicidil tosilato,  $R_f = 0.75$  per il tosil cloruro.

Nonostante la separazione avvenga in maniera ottimale la cromatografia è tuttavia una tecnica poco apprezzata a livello industriale a causa del costo e del tempo necessario per eseguirla.

### 8.3 Sililazione dei gruppi ossidrilici terminali del glicerolo

Parallelamente alle sintesi eseguite utilizzando tosil cloruro si è cercato di ottenere il derivato epossidico del glicerolo tramite sililazione dei gruppi ossidrilici terminali con cloro trialchilsilani, e successiva deprotonazione dell'ossidrile centrale nel tentativo di far chiudere l'anello epossidico tramite un meccanismo simile a quello visto per il glicidil tosilato.

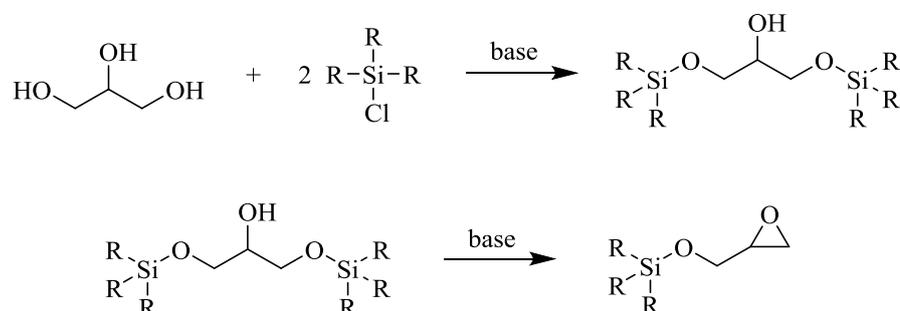


Figura 24: Possibile meccanismo per la sintesi di glicidil trialchilsililano

Questo meccanismo è complicato da ottenere in quanto il trialchilsilano non è un buon gruppo uscente, tuttavia il nostro interesse era spinto dal fatto che i cloro trialchilsilani, in particolare il cloro trimetilsilano, poteva essere riciclato al termine della reazione.

Il cloro trimetilsilano viene comunemente utilizzato come gruppo protettore degli alcoli nelle sintesi organiche in cui i gruppi ossidrilici interferiscono o impediscono le reazioni su altri gruppi funzionali contenuti nella molecola, l'alcool viene deprotonato in ambiente basico e l'alcolato risultante attacca il silicio del cloro trimetilsilano facendone uscire il cloro.

La reazione di deprotezione avviene in presenza di acido portando alla riformazione dell'alcool e a esametildisilossano.

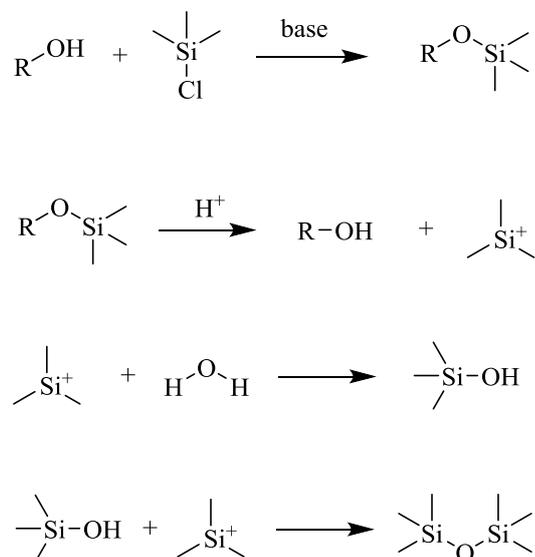


Figura 25: Protezione e deprotezione di alcool con trimetilsililcloruro e formazione di esametildisilossano

L'esametildisilossano può essere riconvertito in trimetilsililcloruro<sup>60</sup> tramite trattamento in un reattore cilindrico in sovrappressione pieno di HCl e caricato con vetro e ZnCl<sub>2</sub>, ottenendo una resa dell'86%.

Si è cercato in letteratura un eventuale processo di sintesi comparabile a quello che si era ipotizzato per la formazione del glicidiltrialchilsilano, la ricerca ha portato soltanto ad articoli relativi alla protezione del glicerolo con trimetilsilil cloruro in cui si utilizzava come base piridina e imidazolo<sup>61</sup>, ma non alla formazione del ciclo epossidico.

Visto l'impossibilità di utilizzare una soluzione acquosa basica, per via della sua reattività con il trimetilsilil cloruro e le caratteristiche poco *green* della piridina e dell'imidazolo, si è provato ad eseguire la sintesi con trietilammina, che è stato l'unico solvente organico basico in cui si sia riusciti a sciogliere in quantità soddisfacenti il glicerolo.

Si è eseguita una reazione preliminare utilizzando come base e solvente la trietilammina in cui è stato sciolto a caldo il glicerolo ed aggiunto goccia a goccia il trimetilsilil cloruro in rapporto molare 2.5:1 rispetto al glicerolo; la miscela è stata lasciata sotto agitazione a 50 °C per 1 ora.

Terminata la reazione la miscela si è filtrata e tirata a secco, il solido filtrato ed il prodotto ottenuto sono stati caratterizzati tramite analisi  $^1\text{H-NMR}$ .

Dai risultati ottenuti si è costatato che il solido filtrato era il cloridrato della trietilammina mentre, il prodotto ottenuto era composto da una miscela di tri- di- e monosililato del glicerolo, composta prevalentemente dal trisililato.

Si è concluso quindi che la tipologia di sintesi eseguita non è selettiva verso la specie di nostro interesse ovvero l'1,3-disililato del glicerolo.

Nel tentativo di ottenere principalmente il prodotto disililato in tali posizioni, si è provato ad eseguire la sintesi utilizzando un cloro trialchilsilano ingombrato in modo da proteggere solo gli ossidrili esterni in quanto la protezione su quello centrale diventa impedita per l'ingombro sterico che si crea.

Il trialchilsilano ingombrato scelto è stato il tert-butildimetilsilano.

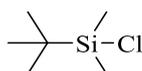


Figura 26: Struttura del tert-butildimetilsilano

Si è eseguita una reazione utilizzando questo reagente in rapporto molare 2.2:1 rispetto al glicerolo, sciolto in trietilammina ed aggiunto goccia a goccia alla soluzione di glicerolo e trietilammina, la reazione è stata lasciata sotto agitazione 45-50 °C per 2 ore.

Al termine della reazione si è osservata la presenza di due fasi liquide e un solido, sia le fasi che il solido sono stati separati, tirati a secco e caratterizzati tramite analisi  $^1\text{H-NMR}$ . Il solido è risultato essere il cloridrato della trietilammina mentre i prodotti delle due fasi liquide risultavano essere uno il glicerolo non reagito e l'altro il prodotto di nostro interesse ovvero l'1,3-disililato del glicerolo in posizioni terminali, la resa tuttavia è risultata bassa pari al 10%.

Sul prodotto ottenuto si è eseguita un'ulteriore sintesi cercando di ottenere il derivato epossidico, il prodotto è stato sciolto in diclorometano ed aggiunto fosfato tribasico di potassio in polvere in quantità tale da ottenere un rapporto molare 1.3:1 rispetto al derivato 1,3-disililato del glicerolo.

La reazione è stata lasciata sotto forte agitazione a riflusso per 1.5 ore.

Al termine della reazione la miscela è stata filtrata, tirata a secco ed il prodotto è stato caratterizzato tramite analisi  $^1\text{H-NMR}$ .

I risultati dell'analisi hanno mostrato che il disililato non ha reagito ed è rimasto tale quale, confermando il fatto che i trialkilsilani non sono buoni gruppi uscenti.

## 9 Sintesi del diglicidiletere del bisfenolo-A

Nel tentativo di perseguire lo scopo di questo elaborato di tesi, si sono eseguite delle reazioni per preparare il diglicidiletere del bisfenolo-A tramite reazione tra glicidil tosilato e bisfenolo-A.

Utilizzando il glicidil tosilato rispetto all'epicloridrina, la reazione potrebbe seguire due percorsi differenti che portano entrambi alla formazione del glicidiletere del bisfenolo-A. L'ossidrilico del bisfenolo-A potrebbe attaccare tramite un meccanismo  $S_N2$  il carbonio tosilato e generare direttamente il glicidiletere del bisfenolo-A, allo stesso tempo potrebbe attaccare il metilene epossidico generando l'apertura dell'eossido che successivamente si richiude tramite un meccanismo  $S_{Ni}$  per attacco dell'alcolato sul carbonio tosilato generando il gruppo epossidico terminale e quindi il glicidiletere del bisfenolo-A.

L'attacco di entrambi gli idrossili su due molecole di glicidil tosilato porta alla formazione del prepolimero ovvero il diglicidiletere del bisfenolo-A.

Come prova preliminare si è cercato di far reagire in massa il glicidil tosilato con bisfenolato-A di sodio, in quanto si è pensato che utilizzando la molecola con gli ossidrili deprotonati, si sarebbe ottenuta una reattività maggiore nei confronti del glicidil tosilato rispetto all'utilizzo di bisfenolo-A.

Il bisfenolato-A di sodio è stato preparato sciogliendo il bisfenolo-A in etanolo, salificandolo con idrossido di sodio ed infine tirandolo a secco.

La reazione è stata eseguita con un rapporto molare tra bisfenolato-A e glicidil tosilato di 4:1, e condotta per 1 ora a 40 °C sotto agitazione.

Il prodotto ottenuto è stato poi caratterizzato tramite analisi  $^1H$ -NMR ed i risultati ottenuti hanno mostrato che il diglicidiletere non si era formato.

Visto gli scarsi risultati ottenuti con il bisfenolato-A si è deciso di utilizzare bisfenolo-A usando la stessa metodologia di sintesi che viene usata a livello industriale con epicloridrina per la produzione del diglicidiletere del bisfenolo-A.

La reazione viene eseguita in massa con un rapporto molare tra epicloridrina e bisfenolo-A di 8:1, in presenza di benzil trietil ammonio cloruro in rapporto molare 1:10 rispetto al

bisfenolo-A, la miscela viene poi riscaldata fino a 100 °C e lasciata sotto agitazione per 1 ora. Al termine viene aggiunta alla miscela una soluzione di idrossido di sodio al 20% in quantità tale da avere 8 moli di base per ogni mole di bisfenolo-A di partenza, e altro benzil trietil ammonio cloruro in quantità pari a quelle aggiunte inizialmente.

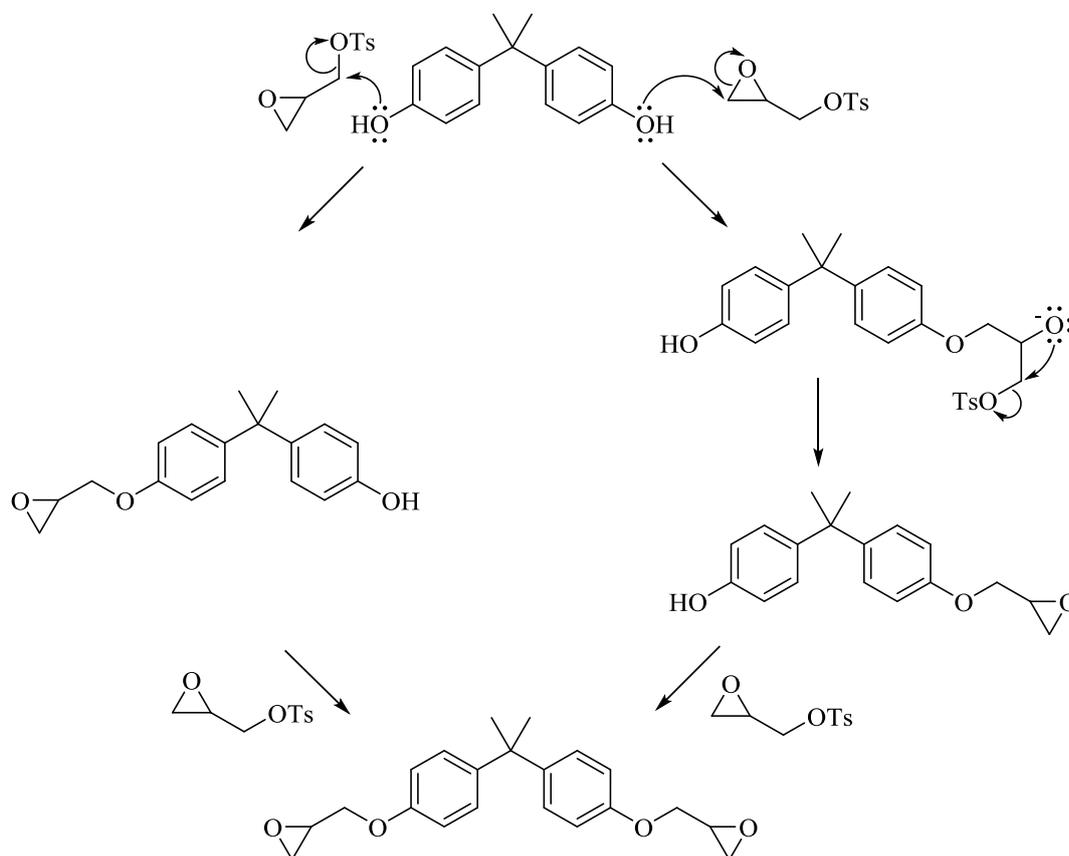


Figura 27: Possibili meccanismi coinvolti nella sintesi del prepolimero con glicidil tosilato

La miscela viene lasciata raffreddare sotto agitazione fino a temperatura ambiente, ed infine viene estratta con acetato di etile e tirata a secco per eliminare il solvente e l'epicloridrina.

Utilizzando queste condizioni è stata eseguita una sintesi di prova con glicidil tosilato, al termine della reazione si sono eseguite tre estrazioni con acetato di etile, le quali riunite e tirate a secco hanno mostrato la presenza di un liquido e un solido, essi una volta separati sono stati caratterizzati tramite analisi  $^1\text{H-NMR}$ .

Dai risultati ottenuti il solido è risultato essere il tosilato di sodio mentre la frazione liquida è risultata una miscela di glicidil tosilato, diglicidil etero del bisfenolo-A, tracce di

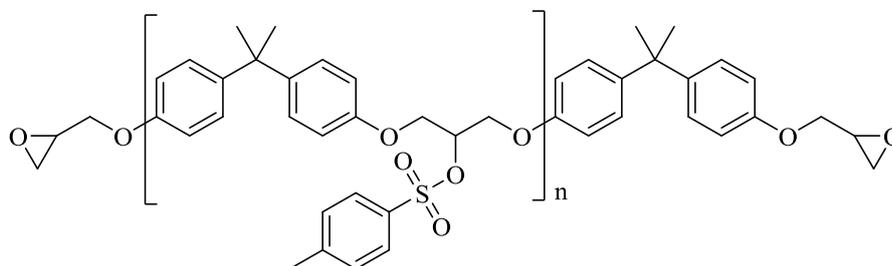
bisfenolo-A e tracce di oligomero, ottenendo una conversione di bisfenolo-A pari al 97% e una resa in diglicidil etero del bisfenolo-A pari a 88%.

Considerando i risultati ottenuti dalle sintesi del glicidil tosilato, e quindi la presenza di glicerolo tritosilato si è cercato di capire se esso possa essere utilizzato come estensore di catena del prepolimero così da passare ad essere da un sottoprodotto di scarto a un prodotto utile nella modificazione del prepolimero ovvero capace di modificare le proprietà meccaniche della futura resina.

Per verificare ciò, si è realizzata una sintesi con la stessa procedura della precedente usando una miscela con frazione molare di glicidil tosilato pari a 0.79 e glicerolo tritosilato pari a 0.21, utilizzando un rapporto molare tra glicidil tosilato e bisfenolo-A pari a 4 a 1, minore rispetto alla precedente in modo da favorire la formazione del polimero.

La sintesi ha portato ad una conversione di bisfenolo-A pari al 93%, una resa in diglicidil etero del bisfenolo-A pari al 70%, con il 23% restante della conversione costituito da una miscela di oligomeri con n da 2 a 5, dei quali si è riusciti a isolare i più lunghi ovvero quelli relativi a n pari a 4 e 5, eluendo il prodotto su una colonna cromatografica contenente 3-4 grammi di silice con una miscela eluente composta da etere etilico/esano 70/30, gli oligomeri più lunghi sono rimasti bloccati sulla silice ed estratti mettendo quest'ultima a bagno in diclorometano sotto agitazione.

Sui polimeri isolati si è cercato di individuare se l'allungamento della catena fosse dovuto al tritosilato del glicerolo, in tale ipotesi la catena che collega due molecole di bisfenolo-A avrebbe un gruppo tosile sul carbonio centrale, come nella seguente struttura:



La caratterizzazione tramite analisi <sup>1</sup>H-NMR non ha mostrato la presenza di gruppi tosile sul polimero, quindi la formazione di esso può essere attribuito soltanto alla diminuzione del rapporto in moli tra glicidil tosilato e bisfenolo-A.

Inoltre la caratterizzazione eseguita sul prodotto di reazione ha mostrato la presenza di un ulteriore sottoprodotto il 2,3-Bis(p-toluensolfonil)-1-propene già visto precedentemente derivante esclusivamente dalla trasformazione del tritosilato del glicerolo, generato dall'elevata temperatura di reazione in presenza di base.

In conclusione il tritosilato del glicerolo non è stato coinvolto nella formazione del polimero ma nelle condizioni di reazione si è trasformato in un ulteriore sottoprodotto.

A livello industriale la purificazione del prepolimero avviene per distillazione a pressione ridotta dell'epicloridrina in eccesso, allo stesso modo il prepolimero ottenuto potrebbe essere purificato eseguendo una evaporazione a pressione ridotta del glicidil tosilato.

Allo scopo di separare in maniera ottimale il glicidil tosilato e il diglicidiletere del bisfenolo-A si sono effettuate delle prove tramite cromatografia su strato sottile (TLC), tra le varie prove effettuate la migliore è risultata una eluizione su lastrina di silice come fase adsorbente e come miscela eluente etere etilico ed esano 80/20, i *retardation factors* ottenuti sono i seguenti:  $R_f = 0.38$  per il diglicidiletere del bisfenolo-A,  $R_f = 0.30$  per il glicidil tosilato.

Nonostante il metodo di separazione cromatografica sia una tecnica poco apprezzata a livello industriale a causa del costo e del tempo necessario per eseguirla, in questo caso anche il fatto che i relativi  $R_f$  siano molto vicini rende tale metodo non molto adatto alla separazione delle due molecole.

# **CONCLUSIONI**

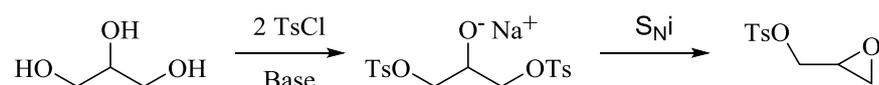


## 10 Conclusioni

In questo elaborato di tesi si è riuscito a sintetizzare una molecola per la sostituzione di epicloridrina nella sintesi di prepolimeri per resine epossidiche bio-based, realizzando un processo di sintesi relativamente semplice senza l'utilizzo di sostanze tossiche, ed utilizzando come materia prima rinnovabile il glicerolo.

La molecola in questione è il glicidil tosilato ottenuto a partire da glicerolo tramite un processo di sintesi in sistema bifasico costituito da una soluzione acquosa di glicerolo e idrossido di sodio mantenuta in agitazione, a cui viene gradualmente aggiunta una soluzione organica composta da tosil cloruro ed etere etilico.

La reazione coinvolta prevede la deprotonazione del glicerolo con idrossido di sodio, e successiva tosilazione in posizione 1,3 del glicerolo con tosil cloruro, infine l'attacco in situ dell'ossidrilico deprotonato centrale su uno dei due carboni tosilati, tramite un meccanismo  $S_Ni$ , porta all'ottenimento del glicidil tosilato.



Ciò si ottiene utilizzando tosil cloruro in un rapporto di circa 3:1 rispetto al glicerolo e ad una concentrazione superiore al 13% in peso, in modo tale da evitare la formazione del glicidolo intermedio che è cancerogeno, tale sottoprodotto si può formare dalla chiusura dell'eossido sul monotosilato, presente nella miscela se il tosil cloruro è usato in quantità di circa 2:1.

Utilizzando queste condizioni, tuttavia la sintesi ha prodotto sempre una quantità rilevante di glicerolo tritosilato come sottoprodotto, generato tramite la reazione di terza tosilazione sull'ossidrilico centrale dell'intermedio 1,3 ditosilato, parallela a quella di formazione del prodotto.

Dopo aver testato diversi metodi sperimentali, la sintesi che ha dato i risultati migliori è stata eseguita con una miscela costituita da tosil cloruro al 25%, glicerolo al 6%, e idrossido di sodio al 31%, dalla quale dopo due ore di agitazione a riflusso, si è ottenuta una conversione di glicerolo pari al 60% ed una resa in glicidil tosilato del 41% ed in glicerolo tritosilato del 19%.

Nonostante l'ottenimento di un prodotto di scarto in quantità abbastanza rilevanti, il processo di sintesi premette di recuperare tutti i reagenti utilizzati: la fase acquosa al

termine o durante la reazione, può essere filtrata per rimuovere il tosilato di sodio generato ed essere riutilizzata in quanto contenente esclusivamente glicerolo e base, il tosilato di sodio filtrato può essere riconvertito in tosil cloruro tramite acido clorosolfonico come precedentemente descritto.

Inoltre le prove di reazione tra il glicidil tosilato ed il bisfenolo-A hanno portato all'ottenimento di un prepolimero identico strutturalmente a quello tradizionale, ottenendo una conversione del 97% ed una resa del 88%, maggiori rispetto a quelle ottenute con epicloridrina (conversione pari a 87%) nelle stesse condizioni di reazione utilizzate a livello industriale.

# **PARTE SPERIMENTALE**



## 11.1 Reagenti e solventi

I reagenti e solventi utilizzati sono stati forniti dalla Sigma-Aldrich ed utilizzati tal quali.

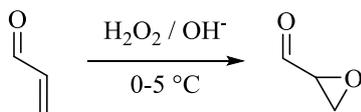
## 11.2 Strumentazione per la caratterizzazione dei prodotti

La caratterizzazione dei prodotti è avvenuta tramite la registrazione di spettri  $^1\text{H-NMR}$  con spettrometri Varian “*Gemini 300*”, Varian “*Mercury 400*” e Varian “*Inova 600*” operanti rispettivamente a 300, 400 e 600 MHz.

Il solvente utilizzato è stato cloroformio deuterato ( $\text{CDCl}_3$ ) contenente tetrametilsilano (TMS) come riferimento interno per i chemical shifts ( $\delta$ ) dei segnali.

Le sigle utilizzate per la classificazione dei picchi secondo la loro molteplicità sono le seguenti: (s) singoletto, (d) doppietto, (t) tripletto, (q) quadrupletto, (m) multipletto, (dd) doppio doppietto.

### 11.3 Sintesi della glicidaldeide



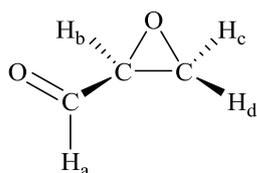
In un pallone a tre colli da 250 ml sono stati posti 80 ml di acqua e 10 ml di perossido di idrogeno al 35% (0.114 mol), alla miscela mantenuta sotto agitazione è stata aggiunta una soluzione di idrossido di sodio 1 N fino all'ottenimento di un pH pari a 8.5 misurato tramite l'utilizzo di un pH-metro con elettrodo a vetro montato su un collo del pallone.

La miscela è stata poi raffreddata e mantenuta per tutta la reazione ad una temperatura compresa tra 0-5 °C con bagno a ghiaccio, sono stati sgocciolati lentamente 3,6 ml di acroleina (0.102 mol) tramite imbuto sgocciolatore montato su un collo del pallone.

La miscela è stata lasciata reagire per 2 ore a partire dal momento dell'aggiunta ed il pH è stato monitorato con il piaccametro e mantenuto entro i valori desiderati tramite aggiunta graduale di una soluzione di idrossido di sodio 1 N.

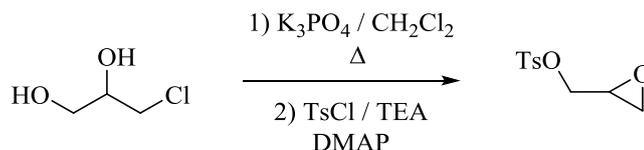
Al termine delle 2 ore di reazione, il prodotto è stato estratto dalla miscela tramite due estrazioni con 50 ml di diclorometano, la fase organica è stata poi anidrificata con sodio solfato anidro, filtrata e tirata a secco tramite evaporazione del solvente a pressione ridotta.

Resa = 19%



$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  : 3.05 (dd, 1H,  $\text{H}_d$ ), 3.15 (dd, 1H,  $\text{H}_c$ ), 3.36 (m, 1H,  $\text{H}_b$ ), 8.97 (d, 1H,  $\text{H}_a$ ).

### 11.4 Sintesi di glicidil tosilato a partire da 3-cloro-1,2-propandiolo



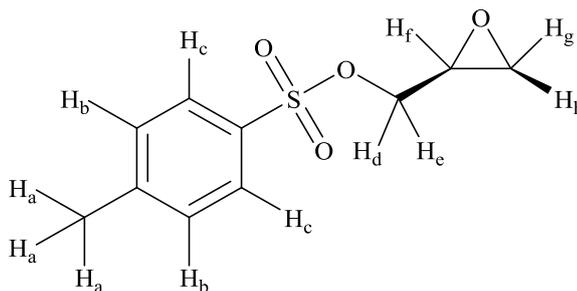
In un pallone da 100 ml sono stati aggiunti 24 ml di diclorometano, 3 ml di 3-cloro-1,2-propandiolo (36.2 mmol) e 10 g di fosfato tribasico di potassio ( $K_3PO_4$ ), la miscela ottenuta è stata lasciata sotto agitazione per 3 ore a riflusso.

Al termine delle tre ore la miscela è stata raffreddata in bagno di ghiaccio fino ad una temperatura di 0-1 °C, alla quale sono stati poi aggiunti 5.5 ml di trietilammina (TEA) (39.7 mmol), 0.08 g di dimetilammino piridina (DMAP) (0.7 mmol) e lentamente 6.9 grammi di tosil cloruro (TsCl) (36.2 mmol).

La miscela viene poi lasciata sotto agitazione per 1 ora a temperatura ambiente, al termine sono stati eseguiti tre lavaggi, di cui il primo con 40 ml di soluzione di carbonato di potassio al 5%, il successivo con 40 ml di soluzione di acido cloridrico 1N ed infine con 20 ml di acqua.

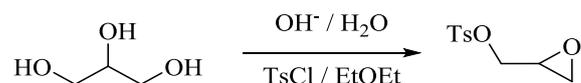
La fase organica risultante è stata poi tirata a secco tramite evaporazione del solvente a pressione ridotta.

Resa = 48%



$^1H$ -NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  : 2.45 (s, 3H,  $H_a$ ), 2.59 (dd, 1H,  $H_h$ ), 2.81 (dd, 1H,  $H_g$ ), 3.19 (m, 1H,  $H_f$ ), 3.94 + 4.26 (2dd, 2H,  $H_d + H_e$ ), 7.36 (d, 2H,  $H_b$ ), 7.80 (d, 2H,  $H_c$ ).

## 11.5 Sintesi di glicidil tosilato a partire da glicerolo



Le sintesi eseguite sono state realizzate con vari solventi organici e varie concentrazioni di base, glicerolo e tosil cloruro, di seguito viene riportata la sintesi migliore dal punto di vista di resa e selettività.

Ad un pallone a tre colli da 100 ml mantenuto in acqua fredda e sotto agitazione, sono stati aggiunti 2 g di glicerolo (21.7 mmol), 20 ml di acqua e lentamente 10 g di idrossido di sodio.

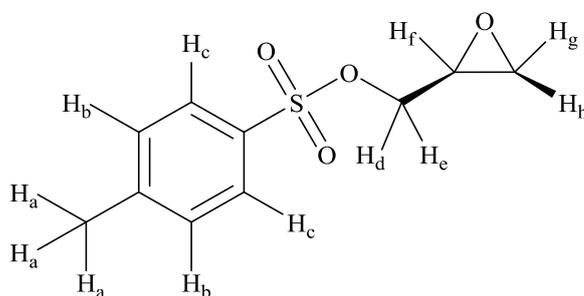
Al termine dell'aggiunta di idrossido di sodio, la miscela viene lasciata sotto agitazione per altri 10 minuti in modo che tutta la base si sciogla e che la miscela diventi omogenea. Successivamente al pallone contenente la miscela, è stato montato un refrigerante a bolle ed aggiunta tramite imbuto sgocciolatore, una soluzione costituita da 12 grammi di tosil cloruro (62.9 mmol) sciolti in 50 ml di dietilere.

La miscela bifasica così ottenuta viene fatta reagire per 2 ore a refluxo mantenendo le fasi mescolate tra loro tramite una forte agitazione.

Terminata la reazione le due fasi sono state separate dopo l'aggiunta di 50 ml di acqua e 50 ml di dietilere alla miscela.

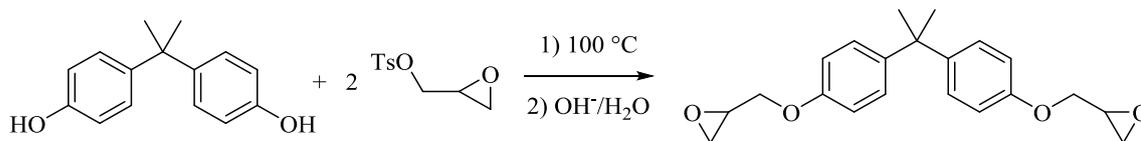
Successivamente sulla fase organica è stato eseguito un lavaggio con acqua e un'anidificazione con sodio solfato anidro, infine è stata tirata a secco tramite evaporazione del solvente a pressione ridotta.

Resa = 41%



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  : 2.45 (s, 3H,  $\text{H}_a$ ), 2.59 (dd, 1H,  $\text{H}_h$ ), 2.81 (dd, 1H,  $\text{H}_g$ ), 3.19 (m, 1H,  $\text{H}_f$ ), 3.94 + 4.26 (2dd, 2H,  $\text{H}_d + \text{H}_e$ ), 7.36 (d, 2H,  $\text{H}_b$ ), 7.80 (d, 2H,  $\text{H}_c$ ).

## 11.6 Sintesi di diglicidil etero del bisfenolo-A

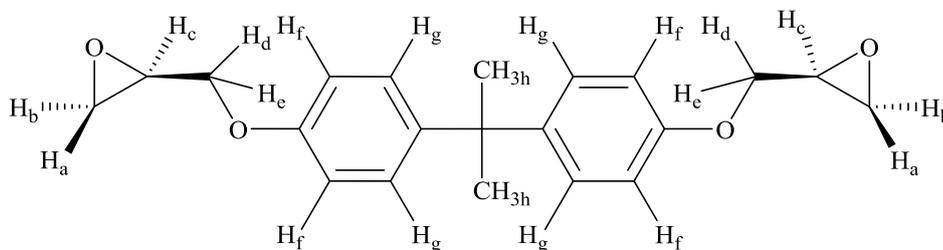


In un pallone da 50 ml sono stati aggiunti 3 g di glicidil tosilato (13.1 mmol), 0.375 g di bisfenolo-A (1.6 mmol) e 0.037 g di benzil trietil ammonio cloruro (0,16 mmol) sciolti preventivamente in 1.5 ml di acqua, al pallone è stato montato un refrigerante a bolle e la miscela mantenuta sotto agitazione magnetica, è stata portata a 100 °C e fatta reagire per 1 ora.

Al termine è stato spento il riscaldamento e nella miscela mantenuta ancora sotto agitazione, è stata sgocciolata una soluzione composta da 2.1 ml di acqua, 0.53 grammi di idrossido di sodio e 0.037 grammi di benzil trietil ammonio cloruro.

La miscela così ottenuta è stata fatta raffreddare sotto agitazione fino a temperatura ambiente, e successivamente estratta con tre aliquote di 30 ml di acetato di etile.

La fase organica ottenuta è stata poi lavata con 30 ml di acqua, ed infine tirata a secco per evaporazione del solvente a pressione ridotta.



$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  : 1.63 (s, 6H,  $\text{CH}_{3\text{h}}$ ), 2.73 (dd, 2H,  $\text{H}_\text{a}$ ), 2.88 (dd, 2H,  $\text{H}_\text{b}$ ), 3.33 (m, 2H,  $\text{H}_\text{c}$ ), 3.93 + 4.18 (2dd, 4H,  $\text{H}_\text{d}$  +  $\text{H}_\text{e}$ ), 6.81 (d, 4H,  $\text{H}_\text{f}$ ), 7.13 (d, 4H,  $\text{H}_\text{g}$ ).



# **RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI**



- <sup>1</sup> Acmite Market Intelligence, “*Market Report: World Epoxy Resin Market*”, 2010
- <sup>2</sup> N. Ben-Jonathan, R. Steinmetz, “*Xenoestrogens: The emerging story of Bisphenol A*” *Trends in Endocrinology and Metabolism*, **9** (3), 124-128, 1998
- <sup>3</sup> T. J. Murraya, M. V. Maffinia, A. A. Uccib, C. Sonnenscheina, A. M. Sotoa, “*Induction of mammary gland ductal hyperplasias and carcinoma in situ following fetal bisphenol A exposure*” *Reproductive Toxicology*, **23** (3), 383-390, 2007
- <sup>4</sup> A. M. Soto, L. N. Vandenberg, M. V. Maffini, C. Sonnenschein, “*Does Breast Cancer Start in the Womb?*” *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology*, **102** (2), 125-133, 2008
- <sup>5</sup> S. Kenichi, K. Soichiro, Y. Soichiro, T. Go, N. Takahito, S. Atsushi, “*Design of active centers for bisphenol-A synthesis by organic–inorganic dual modification of heteropolyacid.*” *Applied Catalysis A: General*, **380** 81-2), 33-39, 2010
- <sup>6</sup> P. J. Boogaard, , P. S. Rocchi, 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
- <sup>7</sup> K.J. Saunders “*Organic Polymer Chemistry (second edition)*” Chapman and Hall, 1988
- <sup>8</sup> vedi 7.
- <sup>9</sup> A. P. Guptaa, S. Ahmadb, A. Deva “*Development of Novel Bio-Based Soybean Oil Epoxy Resins as a Function of Hardener Stoichiometry.*” *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **49** (7), 657-661, 2010
- <sup>10</sup> C. Aouf, J. Lecomte, P. Villeneuve, E. Dubreucq, H. Fulcrandabc “*Chemo-enzymatic functionalization of gallic and vanillic acids: synthesis of bio-based epoxy resins prepolymers*” *Green Chemistry*, **14**, 2328-2336, 2012
- <sup>11</sup> M. Rizzuto, Tesi di Laurea “*Sintesi e caratterizzazione di prepolimeri per resine epossidiche derivanti da fonti rinnovabili e naturali attraverso un processo a basso impatto ambientale*” Anno Accademico 2012/2013

<sup>12</sup> E. Cerri, Tesi di Laurea, “*Derivati naturali dell’acido difenolico per la sostituzione del bisfenolo A*” Anno Accademico 2011/2012

<sup>13</sup> M. Chrysanthos, J. Galy, J. P. Pascault, “*Preparation and properties of bio-based epoxy networks derived from isosorbide diglycidyl ether*” *Polymer*, **52** (16), 3611–3620, 2011

<sup>14</sup> S. Ma, X. Liu, Y. Jiang, Z. Tang, C. Zhanga, J. Zhu, “*Bio-based epoxy resin from itaconic acid and its thermosets cured with anhydride and comonomers*” *Green Chemistry*, **15**, 245-254, 2013

<sup>15</sup> N. Roubini, “*Three Top Economists Agree 2009 Worst Financial Crisis Since Great Depression; Risks Increase if Right Steps are Not Taken*” Cambridge Energy Research Associates (CERA), 2009

<sup>16</sup> <http://ec.europa.eu/europe2020>

<sup>17</sup> <http://ec.europa.eu/programmes/horizon2020>

<sup>18</sup> A. D. Smith, “*Oxford dictionary of biochemistry and molecular biology*”, Oxford University Press, 1997

<sup>19</sup> J. H. Laherrère, “*Estimates of Oil Reserves*” IIASA International Energy Workshop, 2001

<sup>20</sup> Direttiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo e del Consiglio, *Articolo 2*

<sup>21</sup> National Non-Food Crops Centre. “*NNFCC Renewable Fuels and Energy Factsheet: Anaerobic Digestion*”, 2011

<sup>22</sup> P. J. P. Zuurbier, J. Van de Vooren “*Sugarcane Ethanol: Contributions to Climate Change Mitigation and the Environment*” Wageningen Academic Publishers, 2008

<sup>23</sup> J. Van Gerpen “*Biodiesel processing and production*”, *Fuel Processing Technology*, **86** (10), 1097-1107, 2005

<sup>24</sup> Food and Agriculture Organization of the United Nations, “*BIOFUELS: prospects, risks and opportunities*” The State of Food and Agriculture, Rome, 2008

- <sup>25</sup> C. Charles, I. Gerasimchuk, R. Bridle, T. Moerenhout, E. Asmelash e T. Laan “*Biofuels - At What Cost? A review of costs and benefits of EU biofuel policies*” The International Institute for Sustainable Development, Research Report, 2013
- <sup>26</sup> vedi 25.
- <sup>27</sup> vedi 24.
- <sup>28</sup> vedi 24.
- <sup>29</sup> H. Al-Wandawi , M. Abdul-Rahman , K. Al-Shaikhly “*Tomato processing wastes as essential raw materials source*” *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **33** (5), 804-807, 1985
- <sup>30</sup> P. Morganti, G. Morganti, A. Morganti, “*Transforming nanostructured chitin from crustacean waste into beneficial health products: a must for our society*”, *Nanotechnology, Science and Applications*, **2011** (4), 123-129, 2011
- <sup>31</sup> Y.-X. Wang, X.-J. Cao, “*Extracting keratin from chicken feathers by using a hydrophobic ionic liquid*”, *Process Biochemistry*, **47** (5), 896-899, 2012
- <sup>32</sup> F. Trifirò, “*Quali strategie per la chimica di fronte a materie prime diverse?*”, *La Chimica e l'Industria*, **6**, 146-151, 2008
- <sup>33</sup> D. Meier, O. Faix, “*State of the art of applied fast pyrolysis of lignocellulosic materials - a review.*”, *Bioresource Technology*, **68** (1), 71-77, 1999
- <sup>34</sup> V. Villavecchia “*Nuovo dizionario di merceologia e chimica applicata*”, Hoepli Editore, **6**, 1976
- <sup>35</sup> T. Werpy, G. Petersen, A. Aden, J. Bozell, J. Holladay, J. White, A. Manheim, D. Elliot, L. Lasure, S. Jones, M. Gerber, K. Ibsen, L. Lumberg, S. Kelley, “*Top Value Added Chemicals from Biomass Volume I - Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*” U.S. Department of Energy, 2004
- <sup>36</sup> C. S. Miner, N. N. Dalton, “*Glycerol*”, American Chemical Society Monograph Series, Reinhold Publishing Company, New York, 1953.
- <sup>37</sup> vedi 36.

- <sup>38</sup> R. L. Glass, "Alcoholysis, saponification and the preparation of fatty acid methyl esters" *Lipids*, **6** (12), 919-925, 1971
- <sup>39</sup> R. Christoph, B. Schmidt, U. Steinberner, W. Dilla, "Glycerol" Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000
- <sup>40</sup> D. Nilles, "A Glycerin Factor", *Biodiesel Magazine*, August/September 2005.
- <sup>41</sup> S. Carrettin, P. McMorn, P. Johnston, K. Griffinb, G. J. Hutchings, "Selective oxidation of glycerol to glyceric acid using a gold catalyst in aqueous sodium hydroxide." *Chemical Communications*, **7**, 696-697, 2002
- <sup>42</sup> Y. Liu, H. Tüysüz, C.-J. Jia, M. Schwickardi, R. Rinaldi, A.-H. Lu, W. Schmidt, F. Schüth, "From glycerol to allyl alcohol: iron oxide catalyzed dehydration and consecutive hydrogen transfer" *Chemical Communications*, **46** (8), 1238-1240, 2010
- <sup>43</sup> L. Ott, M. Bicker, 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
- <sup>44</sup> M. A. Dasari, P.-P. Kiatsimkul, W. R. Sutterlin, G. J. Suppes, "Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol." *Applied Catalysis A: General*, **281** (1-2), 225-231, 2005
- <sup>45</sup> J. Barrault, Y. Pouilloux, J.M. Clacens, C. Vanhove, S. Bancquart "Catalysis and fine chemistry" *Catalysis Today*, **75** (1-4), 177-181, 2002
- <sup>46</sup> R. R. Soares, D. A. Simonetti, J. A. Dumesic. "Glycerol as a Source for Fuels and Chemicals by Low - Temperature Catalytic Processing", *Angewandte Chemie International Edition*, **45** (24), 3982-3985, 2006
- <sup>47</sup> K. Umamo, T. Shibamoto, "Analysis of acrolein from heated cooking oils and beef fat" *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **35** (6), 909-912, 1987
- <sup>48</sup> P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff. "Origins, current status, and future challenges of green chemistry." *Accounts of Chemical Research*, **35** (9), 686-694, 2002

- <sup>49</sup> United States Environmental Protection Agency EPA, <http://www2.epa.gov/green-chemistry/basics-green-chemistry#twelve>
- <sup>50</sup> United States Environmental Protection Agency EPA, <http://www2.epa.gov/green-chemistry/benefits-green-chemistry>
- <sup>51</sup> D. J. Ager, D. P. Pantaleone, S. A. Henderson, A. R. Katritzky, I. Prakash, D. E. Walters, “*Commercial, Synthetic Nonnutritive Sweeteners*” *Angewandte Chemie International Edition*, **37** (13-14), 1802-1817, 1998.
- <sup>52</sup> L. G. Wade, Jr., “*Organic Chemistry, Sixth Edition*”, Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ, 2006
- <sup>53</sup> D. J. Ager, M. B. East, “*Asymmetric Synthetic Methodology*” CRC Press, 1995
- <sup>54</sup> J. P. Guthrie, “*Hydrolysis of esters of oxy acids: pKa values for strong acids.*” *Canadian Journal of Chemistry*, **56** (17), 2342-2354, 1978
- <sup>55</sup> J. J. I. De, “*Process for manufacturing organic sulphochlorides*”, US3364258 A, 1968
- <sup>56</sup> S. Vaccheri, Tesi di Laurea, “*Sintesi e degradazione della glicidaldeide*”, Anno Accademico 2011-2012
- <sup>57</sup> N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij “*Process for preparation of Alpha,Beta-Epoxypropion-Aldehydes*” GB807605, 1959.
- <sup>58</sup> H. S. Lee, J. W. Yun, S. J. Kim, H. C. Kim, “*Process for the preparation of glycidyl derivatives*”, WO/2006/019202, February 2006.
- <sup>59</sup> M. Di Serio, E. Santacesaria, R. Tesser, “*Process for manufacture of monochlorhydrin from glycerin and hydrochloric acid with heterogeneous catalysts*” IT2007NA0057, 2007
- <sup>60</sup> B. H. Zhang, L. X. Shi, “*New technology of preparing trimethylchlorosilane from hexamethyldisiloxane*”, *Hebei Journal of Industrial Science and Technology*, **24** (2), 63-65, 2007

<sup>61</sup> D. Terakado, H. Koutaka, T. Oriyama, “*Organocatalytic kinetic resolution of racemic primary alcohols using a chiral 1,2-diamine derived from (S)-proline*” *Tetrahedron: Asymmetry*, **16** (6) 1157-1165, 2005