

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

Studio della funzionalizzazione di derivati fenolici mediante reagenti alternativi: l'esempio del diallilcarbonato

Tesi di laurea sperimentale

CANDIDATO

Claudio Monaco

RELATORE

Dott. Tommaso Tabanelli

CORRELATORE

Chiar.mo Prof. Fabrizio Cavani

Dott. Gabriele Galletti

Abstract

Il presente elaborato si inserisce all'interno di un progetto di ricerca volto all'utilizzo di un carbonato organico, in particolare diallilcarbonato (DAC), come reagente alternativo per reazioni di allilazione di derivati fenolici. Inizialmente, lo studio si è basato sulla reazione tra DAC e guaiacolo in catalisi omogenea, al fine di determinare le condizioni di reazione ottimali per la sintesi di composti di interesse industriale quali *p*-eugenolo e *o*-eugenolo. I parametri indagati sono stati la temperatura, il rapporto molare dei reagenti, il tempo di conduzione della reazione, il tipo e la quantità di catalizzatore. In catalisi omogenea il catalizzatore più performante è risultato essere il carbonato di potassio e, con un rapporto equimolare tra i reagenti, sono stati ottenuti i prodotti desiderati con una buona selettività. Una volta individuate le condizioni ottimali, è stato effettuato uno screening di catalizzatori eterogenei sia commerciali che di sintesi. Tra i catalizzatori testati, generalmente ossidi metallici o zeoliti con caratteristiche basiche, l'ossido di magnesio è l'unico che ha ottenuto risultati discreti. Infine, le condizioni di reazione individuate come più promettenti nelle precedenti prove sono state applicate allo studio di altri substrati fenolici quali catecolo, fenolo e cresolo.

Abstract

The present work is part of a research project aimed at the use of diallyl carbonate (DAC) as an alternative reagent for allylation reactions of phenolic derivatives. At first, the study was focussed on the reaction between DAC and guaiacol in the presence of a homogeneous, basic catalyst, in order to determine the optimal reaction conditions for the synthesis of target compounds such as eugenol and *o*-eugenol. The investigated parameters are temperature, molar ratio of reactants, reaction time, type and amount of catalyst. In homogeneous catalysis, the best catalyst was found to be potassium carbonate. Moreover, target products were obtained with good selectivity using an equimolar ratio between DAC and guaiacol. Once the optimal conditions were identified, a screening of heterogeneous catalysts (both commercially available and synthesized in laboratory) was carried out. Among the catalysts tested, magnesium oxide is the only one that has allowed to obtain satisfying results. Lastly, the reaction conditions optimized in the previous tests have also been applied to other phenolic substrates such as catechol, phenol and cresol.

Sommario

1.	Introduzione.....	1
1.1	I principi della Green Chemistry	1
1.2	La CO ₂ come fonte rinnovabile di carbonio	3
1.2.1	La CO ₂ come reagente nell'industria	3
1.3	Sintesi e proprietà dei carbonati organici	6
1.4	Sintesi e reattività del diallilcarbonato (DAC)	9
1.4.1	Gli utilizzi del DAC	11
1.5	Il fenolo e i suoi derivati.....	13
1.5.1	Catecolo.....	14
1.5.2	Guaiacolo.....	15
1.6	Reazione tra il DAC e i derivati fenolici	16
1.6.1	Prodotti di interesse a partire da catecolo	18
1.6.2	Prodotti di interesse a partire da guaiacolo	19
2.	Scopo	22
3.	Risultati e discussione.....	23
3.1	Composti, nomenclatura e abbreviazioni utilizzate.....	23
3.2	Reazione di allilazione del guaiacolo con DAC	24
3.2.1	Screening di catalizzatori basici omogenei	25
3.2.2	Effetto della quantità di catalizzatore	26
3.2.3	Effetto della temperatura a pressione atmosferica.....	27
3.2.4	Effetto del rapporto molare di alimentazione dei reagenti e del tempo di reazione.....	28
3.2.5	Prove in autoclave	33
3.2.6	Screening di solventi.....	35
3.2.7	Prove in catalisi eterogenea.....	37
3.3	Reazione tra DAC e catecolo	43

3.4	Verifica dell'influenza del sostituito in posizione orto.....	46
4.	Conclusioni.....	48
5.	Parte sperimentale	50
5.1	Procedura di conduzione delle prove	50
5.2	Principi di funzionamento delle strumentazioni	52
5.2.1	GC	52
5.2.2	GC-MS.....	55
5.3	Catalizzatori eterogenei impiegati	56
5.4	Caratterizzazione dei catalizzatori.....	59
6.	bibliografia.....	60

1. INTRODUZIONE

1.1 *I principi della Green Chemistry*

Negli ultimi decenni, la sostenibilità è diventata uno dei principali criteri alla base dello sviluppo tecnologico ed economico. Essa rappresenta il processo di cambiamento nel quale lo sfruttamento delle risorse, il piano degli investimenti, l'orientamento dello sviluppo tecnologico e le modifiche istituzionali sono tutti in sintonia e valorizzano il potenziale attuale e futuro, al fine di far fronte ai bisogni e alle aspirazioni dell'uomo, senza danneggiare però il mondo che ci circonda. Abbracciare un approccio sostenibile oggi è necessario, avendo assistito ai drastici effetti dei cambiamenti climatici indotti dall'inquinamento delle attività umane negli ultimi decenni.¹ Questa transizione può essere anche un'opportunità per ridurre costi e rischi, aumentando la spinta all'innovazione e costituendo inoltre un nuovo stimolo per le filiere produttive in un'ottica che risulta premiante sul lungo periodo. A seguito di questa presa di coscienza, nel 1996 è stato coniato il termine *Green Chemistry*, definito come l'impegno non solo scientifico, ma anche etico, nel rinnovare le tecniche di produzione e ridurre l'impiego di reagenti, prodotti o solventi pericolosi per la salute umana e la sicurezza ambientale.² Per dimostrare come la chimica verde può essere applicata, Anastas e Warner hanno fornito indicazioni dettagliate nei 12 principi della *Green Chemistry*³, i quali prevedono:

1. *Prevenzione*. Piuttosto che trattare i rifiuti è meglio non produrli affatto attraverso vie sintetiche alternative che minimizzino gli scarti;
2. *Efficienza atomica (AE)*. Le metodologie sintetiche dovrebbero essere sviluppate in modo da massimizzare l'incorporazione dei materiali utilizzati nel prodotto finale. L'atom economy è un parametro che permette di valutare quanti atomi dei reagenti vengono inclusi effettivamente nei prodotti e quali invece vanno a costituire lo scarto del processo;
3. *Sintesi meno pericolose*. In passato, nel progettare una reazione o un processo industriale, si tendeva a pensare esclusivamente al prodotto, tralasciando gli aspetti legati all'ambiente e alla salute. Con l'approccio introdotto dalla *Green Chemistry* si cerca invece di mettere a punto processi che impieghino reagenti meno pericolosi possibile senza perdere in efficacia rispetto a quelli attualmente in uso;

4. *Progettazione di composti più sicuri.* Bisogna sintetizzare composti che, pur svolgendo le funzioni desiderate (di farmaco, insetticida, cosmetico, ecc.) non siano tossici;
5. *Solventi ed ausiliari più sicuri.* L'impiego di sostanze ausiliarie, ad esempio i solventi, deve essere limitato esclusivamente ai casi in cui questi siano inevitabili. Quando sono necessari bisogna prediligere solventi che non siano né volatili, né infiammabili e che si possano facilmente separare e recuperare o, al limite, smaltire con impatto ambientale minimo;
6. *Efficienza energetica.* Il fabbisogno energetico dei processi chimici dovrebbe essere sempre valutato e ridotto al minimo per limitare i costi e l'inquinamento legato alla produzione ed al consumo di energia;
7. *Materie prime rinnovabili.* L'impiego di materie prime rinnovabili permette di ridurre notevolmente il consumo di petrolio e la dipendenza da questa fonte di energia non rinnovabile;
8. *Diminuzione dei passaggi sintetici.* Le derivatizzazioni, come ad esempio l'uso di gruppi protettori, dovrebbero essere ridotte al minimo o evitate, se possibile. Questo perché per ogni step vengono consumate risorse ed accumulati scarti;
9. *Processi catalitici.* I catalizzatori possono diminuire la temperatura alla quale una reazione può essere condotta, abbassando così i costi operativi del processo. Inoltre, i catalizzatori possono aumentare la resa e la selettività della reazione promuovendo preferenzialmente una particolare via dello schema di reazione, portando ad un prodotto specifico;
10. *Progettazione della degradazione.* I prodotti chimici dovrebbero essere progettati in modo che alla fine del loro ciclo di vita si decompongano velocemente in composti innocui in modo da non persistere nell'ambiente.
11. *Analisi in tempo reale.* Bisogna sviluppare metodi di campionamento e monitoraggio per determinare in tempo reale la formazione di composti pericolosi;
12. *Sicurezza.* Le sostanze utilizzate nei processi chimici dovrebbero essere scelte in funzione di parametri come l'infiammabilità, la volatilità, la persistenza nell'ambiente e la tossicità per ridurre al minimo il rischio di incendi e sviluppare così processi intrinsecamente sicuri.⁴

Successivamente, nel 1998 l'applicazione dei principi della Chimica Verde è stata oggetto di un incontro organizzato dall'OECD (*Organization for Economic*

Cooperation and Development) a Venezia, nel quale sono state individuate sette aree di ricerca per lo sviluppo della *Green Chemistry*. Gli obiettivi di queste aree di interesse includono: l'impiego di feedstock alternativi, l'uso di reagenti innocui, l'utilizzo di processi naturali, l'uso di solventi alternativi, la progettazione di sostanze chimiche più sicure, lo sviluppo di condizioni di reazione meno drastiche e la riduzione del consumo energetico.⁵

1.2 La CO₂ come fonte rinnovabile di carbonio

Il cambiamento climatico è uno dei principali problemi che l'umanità deve affrontare nel ventunesimo secolo. Le emissioni antropogeniche di CO₂, che derivano soprattutto dall'utilizzo di combustibili fossili, sono considerate la principale fonte del riscaldamento globale. Infatti, negli ultimi 25 anni, la velocità di aumento della concentrazione della CO₂ è incrementata da circa 1%/anno a oltre 2%/anno, causando la crescita della temperatura superficiale media globale di 0,4-0,8 °C.⁶ Se questa tendenza persistesse, la temperatura globale salirebbe di 4,5 °C entro la metà di questo secolo. Nonostante queste premesse, nell'ultima conferenza delle Nazioni Unite sui cambiamenti climatici e nell'ultimo rapporto di valutazione dell'IPCC (gruppo intergovernativo di esperti sui cambiamenti climatici), due dei principali enti di riferimento per quanto riguarda le emissioni di gas serra, è emerso che si sta dedicando ancora poca attenzione alla questione del riutilizzo della CO₂.⁷ Il concetto di anidride carbonica come materia prima da cui ottenere diversi composti, quindi il reintegro di questo gas nella filiera produttiva, gioca un ruolo chiave per tenere sotto controllo i livelli di gas serra. Oltre al suo uso diretto, ad esempio nell'industria alimentare, la CO₂ rappresenta, grazie all'elevata disponibilità e al basso costo, un ottimo reagente di partenza per ottenere prodotti.⁸

1.2.1 La CO₂ come reagente nell'industria

Lo stato fisico della CO₂ varia con la temperatura e la pressione. L'anidride carbonica è un solido a basse temperature (circa -78 °C) e, riscaldandosi al di sotto di 5 bar, sublima direttamente allo stato di vapore. Al di sopra del punto critico (31 °C, 74 bar) si dice che la CO₂ si trova in uno stato supercritico, in cui si comporta come un gas la cui densità si avvicina a quella dell'acqua liquida.⁹ Sebbene la CO₂ sia una fonte di carbonio abbondante e rinnovabile, solo pochi processi industriali la utilizzano come materia prima. La ragione di ciò è che l'atomo di carbonio nella molecola si trova nella

sua forma più ossidata ed è quindi relativamente poco reattivo. È solitamente necessario, quindi, un grande apporto di energia per trasformare la CO₂ in altre sostanze chimiche.

L'industria utilizza circa 120 milioni di tonnellate di CO₂ all'anno, escluso l'uso per il recupero avanzato del petrolio (EOR). Dalla *Figura 1.1*, in cui è riportata su scala logaritmica la quantità di anidride carbonica utilizzata per le diverse applicazioni chimiche, si può notare come oltre il 50% dell'impiego annuo riguardi la produzione di urea, mentre l'utilizzo industriale rappresenta solo lo 0.5% delle emissioni totali.¹⁰

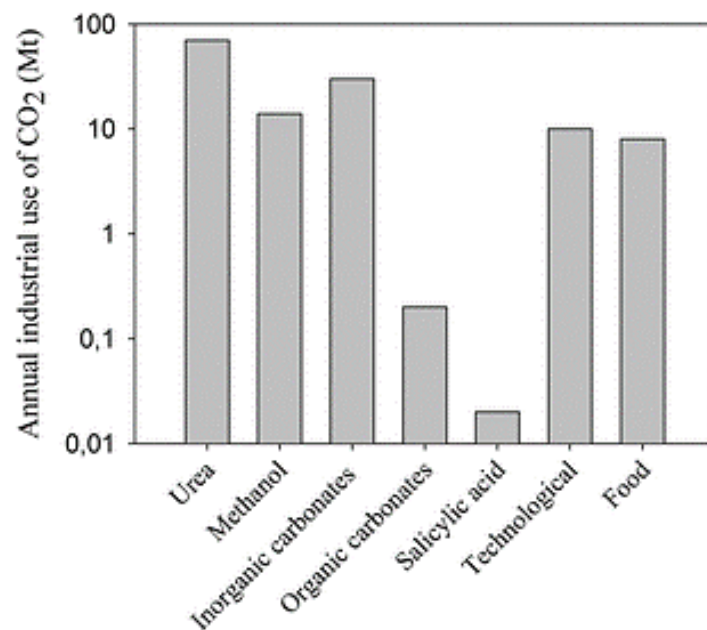
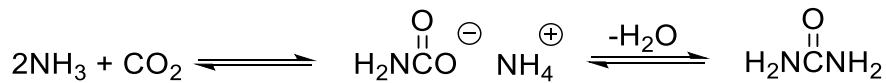


Figura 1.1 Uso industriale annuo di CO₂ in Mt.

Principalmente ci sono due approcci per riutilizzare la CO₂: il primo prevede di sfruttare le sue proprietà fisiche impiegandola tal quale; il secondo propone di sfruttarla come materia prima per trasformazioni chimiche. Con il primo approccio la CO₂ è utilizzata ad esempio nell'industria delle bevande, nel recupero avanzato di greggio e come fluido (nel suo stato supercritico) per applicazioni come solvente o nella produzione di nanoparticelle o compositi. Inoltre, quando si trova nel suo stato gassoso, l'anidride carbonica viene utilizzata nelle industrie siderurgiche e nella conservazione degli alimenti.¹¹ Infine, allo stato solido, viene impiegata come refrigerante (sostituendo l'uso dei clorofluorocarburi, CFCs, dannosi per l'atmosfera). Nel secondo caso l'anidride carbonica può essere convertita in diverse sostanze chimiche, in particolare:¹²

- **Urea:** Si producono circa 100 milioni di tonnellate di urea a partire da CO₂ con un processo che si struttura in due step ad elevata pressione (150-250 bar) e temperatura (150-200°C). Il primo passaggio prevede la formazione del

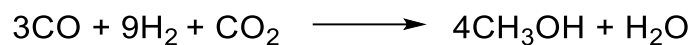
carbammato di ammonio da ammoniaca e CO₂, da cui successivamente per disidratazione si ottiene l'urea (*Schema 1.1*).¹³



Schema 1.1 Processo per la produzione di urea da CO₂.

L'urea è generalmente impiegata come fertilizzante, come additivo per mangimi o per la produzione di resine.

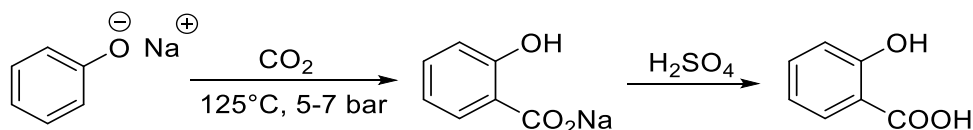
- **Metanolo:** Commercialmente, il metanolo viene prodotto da syngas contenente una piccola quantità di CO₂, come mostrato nello *Schema 1.2*. La reazione è catalizzata da ossidi di rame e zinco.



Schema 1.2 Processo di sintesi del metanolo partendo da syngas e CO₂.

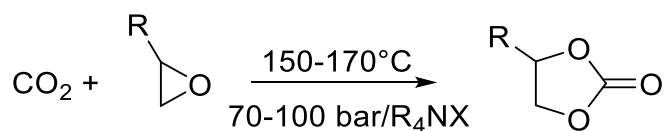
Il metanolo è di per sé un ottimo carburante e può anche essere miscelato con la benzina; inoltre, può essere convertito in etilene o propilene nel processo MTO (*methanol-to-olefins*).¹⁴

- **Acidi carbossilici:** Il fenolo ed i suoi derivati sotto forma di sali di potassio o sodio possono essere convertiti in acidi carbossilici per reazione con la CO₂. Industrialmente, sono numerosi gli intermedi di prodotti farmaceutici o di coloranti che vengono ottenuti tramite questa strategia sintetica. Uno degli acidi più importanti preparato con questa sintesi è l'acido salicilico (intermedio nella produzione di aspirina). La reazione, detta Kolbe-Schmitt, è mostrata nello *Schema 1.3*, ed è stata resa realizzabile a livello industriale introducendo l'anidride carbonica a più elevate pressioni (5-7 bar).



Schema 1.3 Reazione per la sintesi dell'acido salicilico.

- **Carbonati inorganici:** Con assorbenti basici, generalmente idrossidi metallici, l'anidride carbonica viene catturata dall'atmosfera per ottenere i rispettivi carbonati come il sodio carbonato o il potassio carbonato.
- **Carbonati organici:** La CO₂ reagisce con gli epossidi in presenza di un sale di ammonio quaternario (R₄NX) per dare i corrispondenti carbonati come mostrato nello *Schema 1.4*.



Schema 1.4 Sintesi di carbonati da CO₂ e epossidi.

I carbonati ciclici hanno un alto punto di ebollizione e hanno quindi trovato molte applicazioni come solventi *green*. Inoltre, possono reagire con ammoniaca o ammine per formare carbammati. In seguito, i carbammati possono essere convertiti in poliuretano, un materiale versatile e dall'alto valore aggiunto.¹⁵

L'anidride carbonica è quindi un reagente che può essere utilizzato in campo industriale. La ricerca di nuove vie sintetiche che coinvolgono l'incorporazione della CO₂ nei prodotti finali è la chiave per sfruttare appieno il suo potenziale e ridurre, anche se in piccola parte, il problema delle emissioni di gas serra nell'atmosfera.

1.3 Sintesi e proprietà dei carbonati organici

I carbonati organici dialchilici con catene lineari (dimetilcarbonato, diallil carbonato, dietilcarbonato etc.) e i carbonati ciclici (etilencarbonato, propilene carbonato) sono prodotti industrialmente e sono ampiamente utilizzati come solventi, intermedi per l'industria chimica ed elettroliti per batterie. Entrambe le categorie sono conosciute per la loro versatilità, bassa tossicità e buona biodegradabilità.¹⁶ Grazie alle loro caratteristiche, i carbonati organici stanno suscitando sempre maggiore interesse per applicazioni industriali, tanto che si prevede un'ulteriore crescita della domanda internazionale di questi composti nei prossimi anni. Tra i diversi carbonati, il dimetilcarbonato (DMC) è il più leggero e indubbiamente il più utilizzato. Il DMC è un liquido incolore e, sebbene sia classificato come infiammabile, non è tossico. Inoltre, è considerato un reagente *green* in quanto è biodegradabile ed ha un basso tasso di bioaccumulo e persistenza. Le sue applicazioni sono molteplici, infatti, come si può osservare in *Figura 1.2*, viene utilizzato nelle reazioni di carbonilazione e metilazione, come elettrolita nelle batterie agli ioni di litio e così via.^{17,18} Inoltre, può essere miscelato ai carburanti come additivo per ridurre le emissioni di particolato.¹⁹

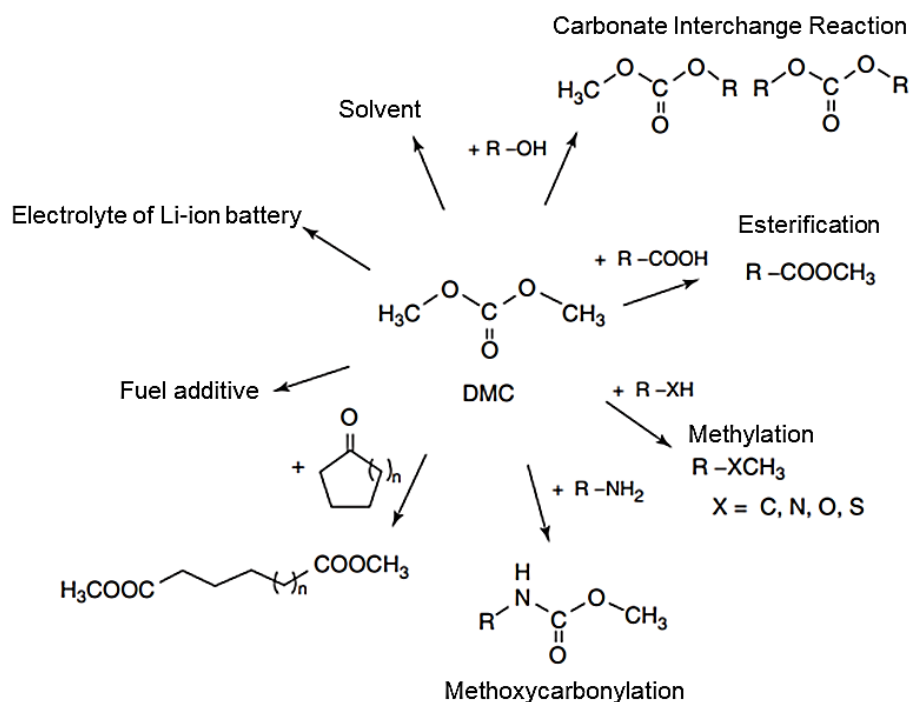


Figura 1.2 Applicazioni del DMC.

In passato, i carbonati organici lineari venivano sintetizzati a partire da alcol e fosgene (Figura 1.3a).²⁰ Quest'ultimo è però un reagente estremamente tossico e pericoloso il cui impiego è sempre più limitato anche a causa delle più stringenti norme di sicurezza da adottare durante i processi produzione, utilizzo, trasporto e stoccaggio. Inoltre, il corretto smaltimento dei rifiuti derivati dai processi chimici comporta costi sempre più elevati per le aziende. In questo contesto, un altro svantaggio legato all'utilizzo del fosgene è la produzione di grandi quantità di sottoprodotti alogenati, anch'essi pericolosi e tossici, che spesso si trovano in reflui acquosi difficili da smaltire.²¹ Pertanto, l'elevata tossicità del fosgene e la bassa efficienza atomica del metodo di fosgenazione hanno incoraggiato lo sviluppo di approcci più *green* per la produzione di carbonati organici.

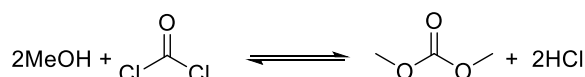
Nel 1983 Enichem ha sviluppato la sintesi del DMC operando attraverso la carbonilazione ossidativa del metanolo in presenza di catalizzatori di rame. Il processo è catalitico e come co-prodotto si ottiene acqua; sebbene sia considerato uno dei primi processi *green* per la produzione del DMC, la presenza di tracce di HCl è inevitabile (Figura 1.3b).²²

I carbonati ciclici, come l'etilencarbonato (EC) o il propilene carbonato (PC), sono prodotti commercialmente per reazione tra epossidi e CO₂. Successivamente, con la

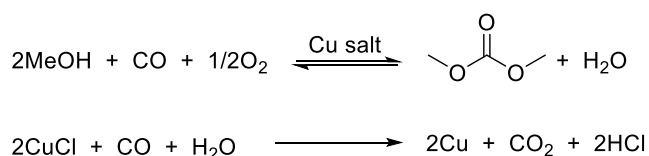
trans-carbonatazione (o Carbonate Interchange Reaction) dell'EC con alcoli si ottengono i carbonati lineari (*Figura 1.3c*).²³

Nell'ultimo decennio, l'attenzione si è spostata invece verso la sintesi diretta dei carbonati organici per reazione di condensazione tra alcoli e CO₂ supercritica (*Figura 1.3d*). Questa via è un'alternativa molto interessante grazie all'elevata efficienza atomica della reazione, alla bassa tossicità delle sostanze coinvolte e ai bassi prezzi dei reagenti. Considerando la chimica della reazione, i carbonati organici rappresentano una molecola target ideale perché sono, così come la CO₂, composti altamente ossidati, quindi la reazione non necessita di contributi energetici elevati per far avvenire la trasformazione.^{24,25} Tuttavia, questo non è sufficiente a favorire la condensazione con gli alcoli, per cui l'elevata stabilità della CO₂ rende sfavorita termodinamicamente la reazione limitando le conversioni ottenibili. Per questi motivi, si stanno cercando delle strategie per rimuovere in continuo l'acqua co-prodotta dalla reazione, in questo modo limitando la reazione inversa di idrolisi ed aumentare le rese. Esiste inoltre una possibile reazione parassita che porta alla formazione di eteri, come ad esempio il dimetiletere (DME) nella sintesi del DMC. La formazione dell'etere non solo consuma il reagente alcolico ma co-produce acqua, spostando l'equilibrio verso i reagenti, diminuendo ulteriormente la resa.

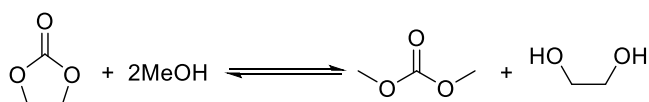
(a) Fosgenazione



(b) carbonilazione ossidativa del metanolo



(c) Transesterificazione del carbonato ciclico



(d) Sintesi diretta da alcol e CO₂

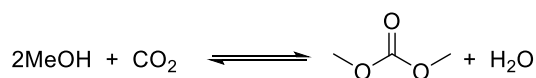
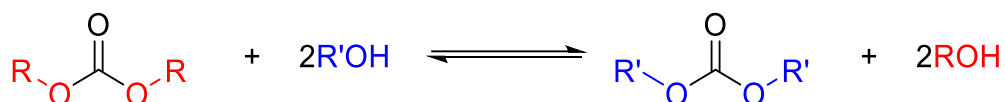


Figura 1.3 Sintesi del DMC: a) Processo di fosgenazione; b) Processo Enichem; c) Produzione del DMC da carbonato ciclico; d) Sintesi diretta con metanolo e CO₂.

A partire dal DMC, attraverso la *carbonate interchange reaction* (CIR), si può ottenere tutta la serie di carbonati lineari sostituendo i gruppi metilici (Schema 1.5). La *carbonate interchange reaction* tra carbonati e alcol segue la seguente regola: l'equilibrio che si instaura tra i due distinti carbonati si sposta verso il carbonato sostituito con il composto idrossilico più nucleofilo; se gli alcoli hanno una nucleofilicità simile allora l'equilibrio è spostato verso il carbonato sostituito con il composto idrossilico più pesante (il più leggero è spesso rimosso tramite distillazione).²⁶



Schema 1.5 Carbonate Interchange Reaction

1.4 Sintesi e reattività del diallilcarbonato (DAC)

Per reazione tra DMC e alcool allilico, in presenza di un catalizzatore basico (triazabicyclodecene, TBD)²⁷, è possibile ottenere il diallilcarbonato (DAC). Durante la sintesi è necessario distillare il metanolo, co-prodotto della reazione, per spostare l'equilibrio e ottenere una buona resa.

Il diallilcarbonato (DAC) è un elettrofilo in grado di comportarsi come agente allilante o carbossiallilante a seconda delle condizioni di reazione e del nucleofilo con il quale interagisce. La reattività del DAC e dei carbonati in generale può essere descritta secondo la teoria “*Hard-Soft Acid-Base*” di Pearson.²⁸ Quest'ultima afferma che un acido *hard* reagisce preferibilmente con una base *hard* mentre un acido *soft* reagisce preferibilmente con una base *soft*. Nella *Tabella 1.1* sono riportate le caratteristiche che distinguono le due categorie.

Tabella 1.1 Caratteristiche generali dei composti Hard e Soft.

HARD	SOFT
Bassa polarizzabilità	Alta polarizzabilità
Piccole dimensioni	Grandi dimensioni
Alto stato di ossidazione	Basso stato di ossidazione
Carica concentrata	Carica distribuita
Specie solvatabile	Poco solvatabile

Applicando la teoria di Pearson al DAC è possibile individuare diversi centri reattivi:

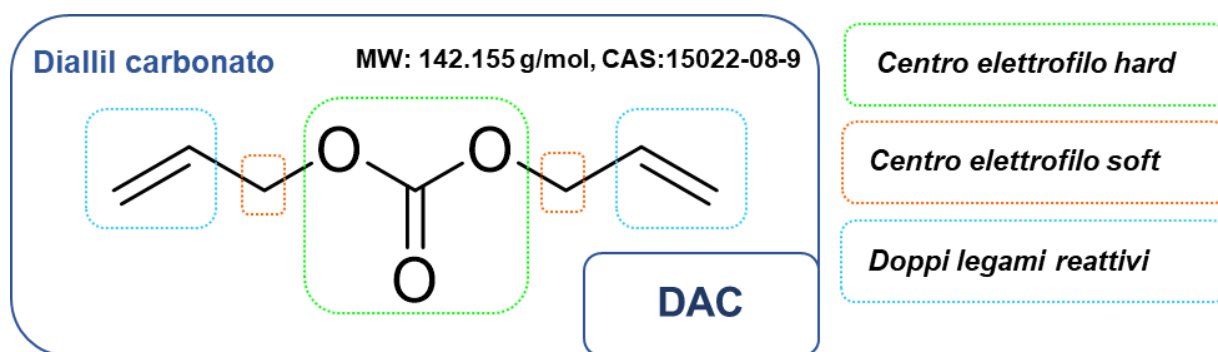
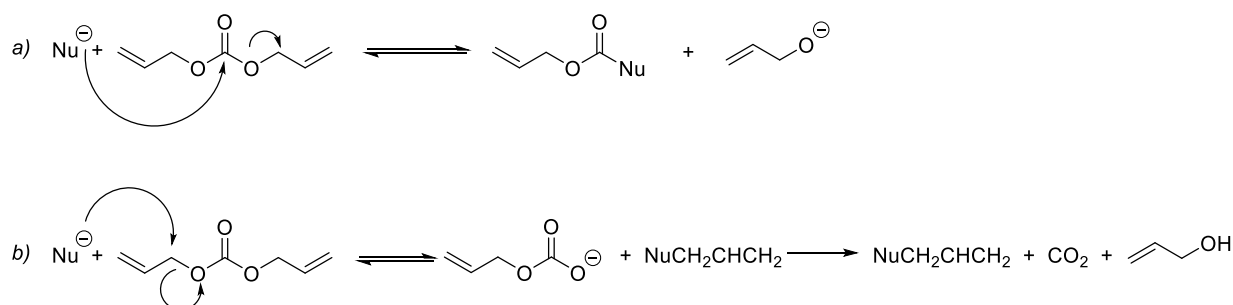


Figura 1.4 Struttura chimica e centri reattivi del DAC.

- Due centri *soft* (i carboni alchilici ibridati sp^3 , in rosso);
- Un centro *hard* (il carbonio carbonilico ibridato sp^2 , in verde);
- Due doppi legami terminali, in blu.

A seconda delle condizioni operative e del nucleofilo, quest'ultimo può reagire con il DAC per dare origine a una reazione di carbossilazione, attraverso una sostituzione nucleofila catalizzata da una base, attaccando il sito *hard* (Schema 1.6a); oppure subire un'allilazione attaccando il sito *soft* (Schema 1.6b).



Schema 1.6 Possibili diverse reattività di nucleofili con il DAC: a) carbossilazione; b) allilazione.

La temperatura gioca un ruolo importante in quanto può influire sulla reattività prevalente. Infatti, vi sono alcuni nucleofili "borderline", in cui la distinzione tra nucleofilo *hard* e *soft* non è netta. Per questo motivo, possono reagire con il DAC con entrambi i meccanismi prediligendo il meccanismo di carbossilazione a basse temperature e quello di allilazione ad alte temperature.²⁹

Come si osserva nello Schema 1.6, i doppi legami nel DAC non interagiscono durante la reazione con il nucleofilo, ma rimangono presenti nel prodotto e possono essere sfruttati per ulteriori funzionalizzazioni.

1.4.1 Gli utilizzi del DAC

Il DAC rappresenta un'alternativa efficiente e *green* ai reagenti alogenati per le reazioni di allilazione. Le principali applicazioni riguardano quindi i seguenti campi:

- Reazione di Tsuji-Trost;
- Produzione di polimeri con proprietà ottiche;
- Reazioni di allilazione.

La reazione di Tsuji-Trost è una reazione di sostituzione catalizzata da palladio che coinvolge un nucleofilo e un substrato contenente un gruppo uscente in posizione allylica. La reazione procede attraverso il ciclo catalitico mostrato in *Figura 1.5*.

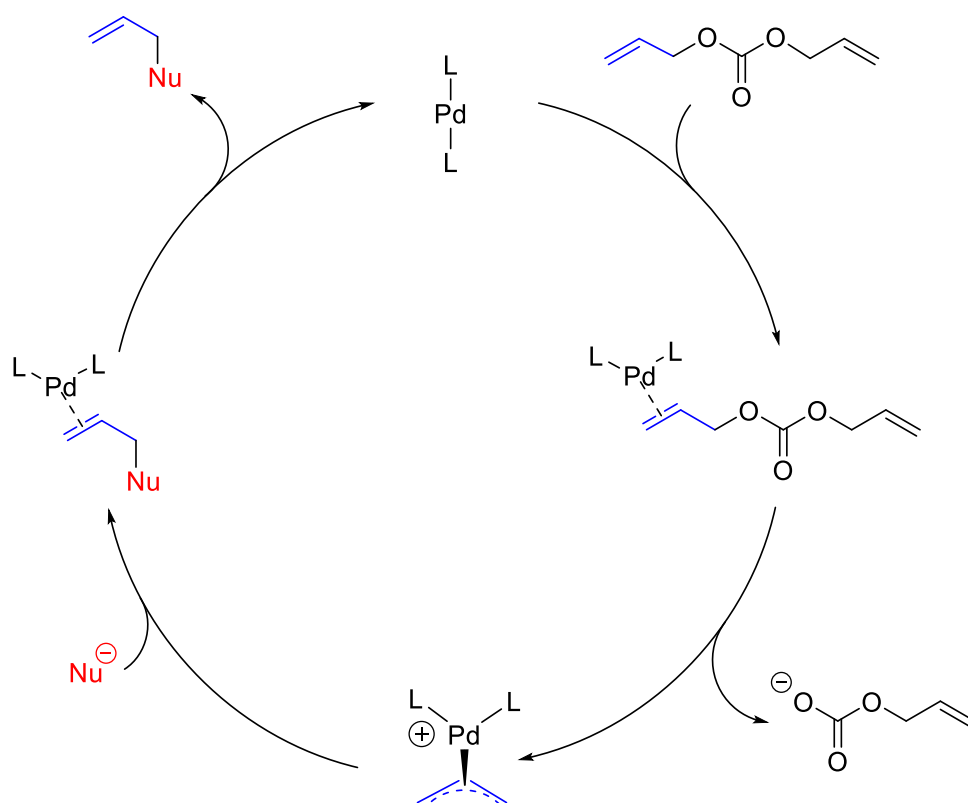


Figura 1.5 Ciclo catalitico della reazione di Tsuji-Trost.

Il palladio, allo stato metallico e coordinato da due leganti, coordina il doppio legame del DAC formando un complesso η^2 -allyl-Pd(0). Successivamente avviene l'addizione ossidativa del gruppo allylico sul palladio, con la contemporanea espulsione del gruppo uscente e formazione del complesso η^3 -allyl-Pd(II). A questo punto, a seguito dell'attacco del nucleofilo sul gruppo allylico, si riforma il complesso η^2 -allyl-Pd(0). Infine, il nucleofilo allilato interrompe la coordinazione con il palladio, che si ritrova nella forma iniziale pronto per cominciare un nuovo ciclo.

Per quanto riguarda l'impiego nella produzione di polimeri con proprietà ottiche, il DAC viene sfruttato come monomero di partenza per produrre lenti oftalmiche di alta qualità. I polimeri che ne derivano sono caratterizzati, oltre che da ottime proprietà ottiche, da un'elevata resistenza ai graffi e agli agenti atmosferici.³⁰

Infine, come accennato precedentemente, il DAC è un carbonato organico particolarmente interessante in quanto può sostituire gli agenti allilanti tradizionali, solitamente bromuri e cloruri allilici, evitando gli svantaggi legati al loro utilizzo. I problemi connessi agli agenti allilanti alogenati non riguardano solo la loro tossicità ma anche la produzione di sottoprodotti, anch'essi alogenati, che spesso si trovano in reflui acquosi che sono pericolosi e difficili da smaltire. Tra le reazioni di allilazione, quelle svolte su materie prime rinnovabili come le componenti delle biomasse lignocellulosiche, in particolare lignina e cellulosa, risultano essere di grande interesse.

^{31,32} La cellulosa trova impiego in diversi campi di applicazione, tra cui la produzione di carta e imballaggi, l'edilizia e cosmesi. Tuttavia, questo polisaccaride presenta alcuni inconvenienti perlopiù legati alla mancanza di alcune proprietà rispetto ai polimeri sintetici quali l'elevata idrofilia, la mancanza di termoplasticità, una scarsa solubilità nella gran parte dei solventi organici.³³ Per questi motivi, l'impiego del DAC per funzionalizzare gli idrossili liberi, facilmente accessibili, presenti nella cellulosa è una strategia interessante sia per ottenere materiali con proprietà migliori sia perché i polimeri ottenibili in questo modo sono *bio-based* e biodegradabili.

L'applicazione del DAC nelle reazioni di allilazione è stata indagata in questa ricerca, approfondendone l'interazione con alcuni derivati fenolici, potenzialmente ottenibili da lignina, al fine di ottenere composti ad elevato valore aggiunto.

1.5 Il fenolo e i suoi derivati

Il fenolo è una molecola aromatica ampiamente sfruttata nell'industria chimica tanto da essere un intermedio chiave per accedere a molti composti (Figura 1.6).³⁴

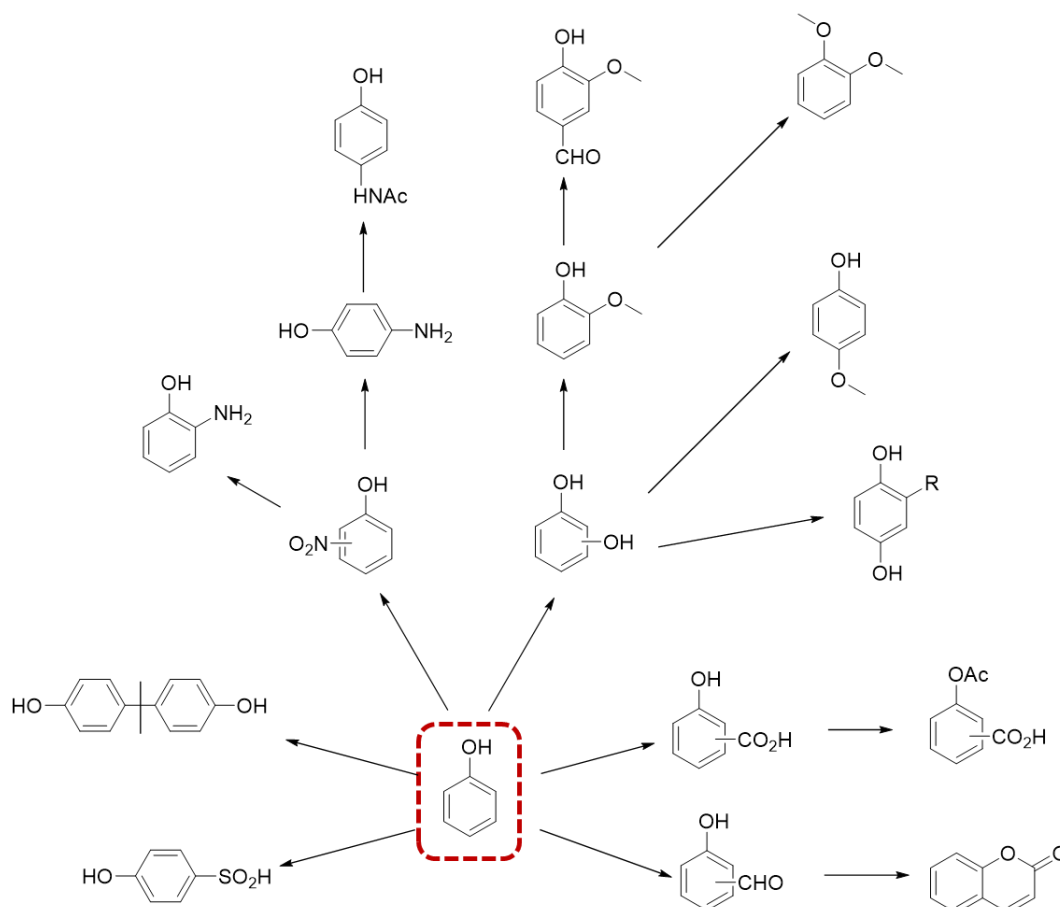
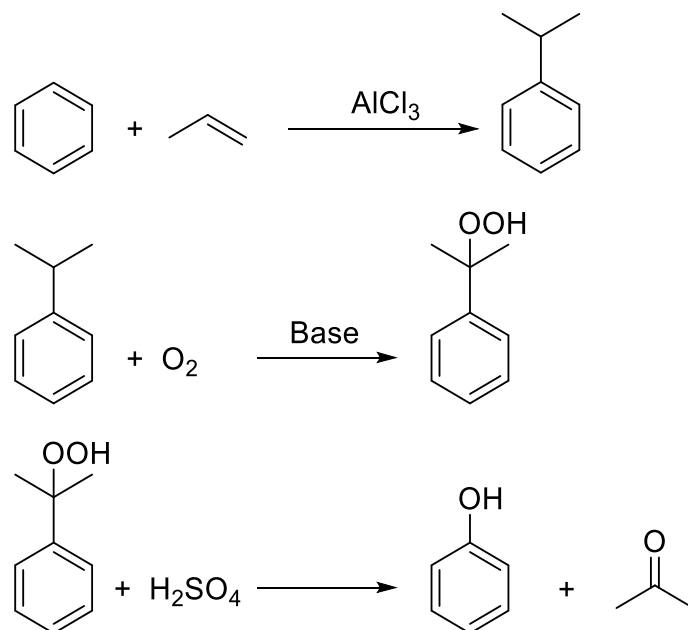


Figura 1.6 Prodotti ottenibili dal fenolo.

Nonostante la presenza del gruppo ossidrilico, il fenolo ed i suoi derivati presentano caratteristiche diverse dagli altri alcoli. I *fenoli*, infatti, sono più acidi perché la carica negativa dell'anione che si forma per dissociazione del protone del gruppo ossidrilico può essere stabilizzata per risonanza sull'anello aromatico. Dal punto di vista della reattività chimica, il fenolo subisce molto facilmente reazioni di sostituzione elettrofila aromatica nelle posizioni *orto* e *para* (il gruppo $-OH$ è un sostituito *orto/para* orientante).

Industrialmente il fenolo viene principalmente sintetizzato mediante il processo Hock a partire da cumene (isopropilbenzene), a sua volta ottenuto per alchilazione del benzene con propilene. Il cumene così ottenuto viene ossidato con aria in ambiente basico per ottenere l'idroperossido di cumene (CHP); questo tipo di ossidazione è resa possibile in quanto l'intermedio radicalico principale è di tipo terziario, reso ancora più stabile in quanto collegato direttamente all'anello aromatico.

Infine, trattando l'idroperossido con acido solforico, si ottengono per disproporzione il fenolo e l'acetone, unico coprodotto di questo processo (Schema 1.7).³⁵



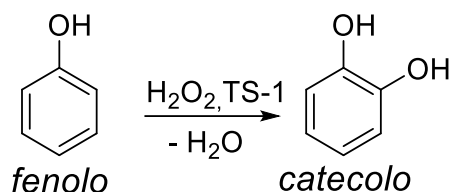
Schema 1.7 Processo per la produzione di fenolo.

Una volta ottenuto il fenolo è possibile sintetizzare, tramite processi diversi, derivati come catecolo, guaiacolo, cresolo (rispettivamente 1,2-diidrossibenzene, 1-idrossi-2-metossibenzene, 1-idrossi-2-metilbenzene). Tra questi, catecolo e guaiacolo sono i derivati fenolici su cui questo progetto di ricerca si è principalmente focalizzato.

1.5.1 Catecolo

I diidrossibenzeni più rilevanti industrialmente, catecolo e idrochinone (1,4-diidrossibenzene), sono intermedi organici largamente impiegati nella sintesi di composti quali carbofurano (pesticida, per cui si ha circa la metà del consumo globale di catecoli), apinefrina (ormone meglio conosciuto come adrenalina) e vanillina (impiegato nell'industria degli aromi).³⁶ Attualmente, il catecolo si ottiene principalmente come co-prodotto della sintesi dell'idrochinone mediante ossidazione diretta del fenolo con perossido di idrogeno (H_2O_2). Questo processo è un esempio di chimica verde e sostenibile: è semplice, le condizioni di reazioni sono blande, si forma solamente acqua come sottoprodotto e utilizza un catalizzatore eterogeneo, facilmente separabile e riutilizzabile.³⁷ La scelta del catalizzatore è fondamentale per ottenere buoni risultati in termini di conversioni e selettività. A questo proposito, nel 1986, EniChem ha avviato il primo impianto per l'idrossilazione del fenolo a catecolo utilizzando una particolare zeolite che presentava nella sua struttura il titanio (Schema

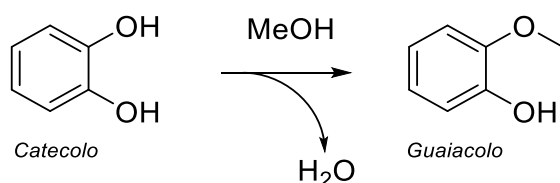
1.8).³⁸ Questo catalizzatore, chiamato titanio-silicalite (TS-1), presenta proprietà eccellenti nell'ossidazione di parecchi substrati organici, usando l'acqua ossigenata come ossidante. Infatti, è proprio la presenza del titanio a conferire questa caratteristica in quanto, coordinando la H₂O₂ come Ti-OOH, ne permette l'attivazione per l'ossidazione del substrato. Un'ulteriore innovazione portata da questo processo è stata la possibilità di effettuare un'ossidazione in fase liquida con un catalizzatore eterogeneo in condizioni blande.



Schema 1.8 Idrossilazione del fenolo a catecolo con titanio-silicalite (Processo EniChem).

1.5.2 Guaiacolo

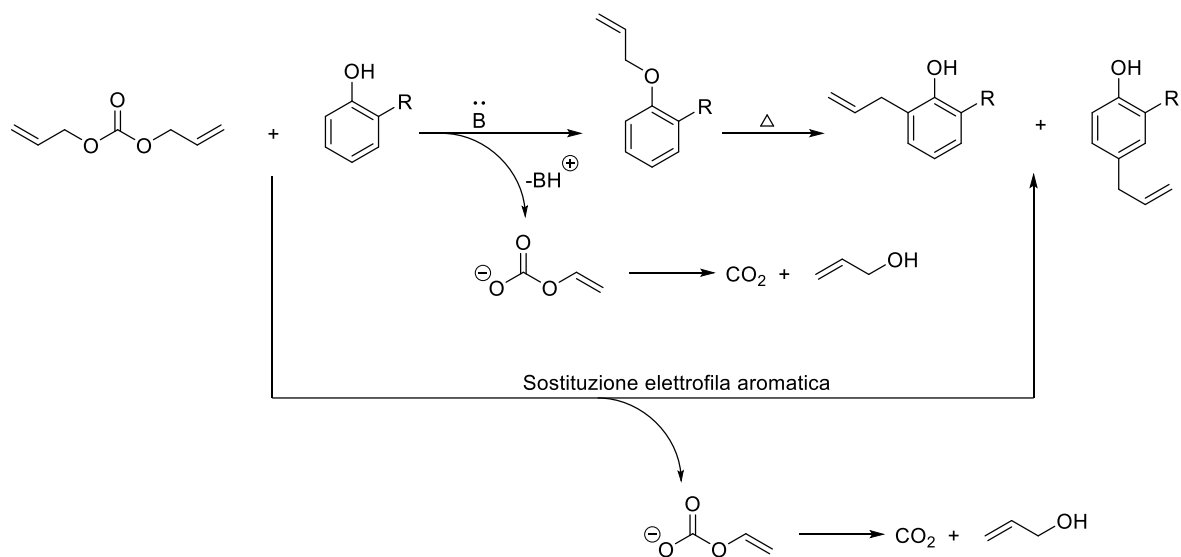
Il guaiacolo è l'etere monometilico del catecolo, che si presenta a temperatura ambiente come un liquido oleoso incolore, con un odore pungente simile a quello del fenolo. Il guaiacolo viene sintetizzato convenzionalmente per metilazione del catecolo con dimetilsolfato o con cloruro di metile in presenza di idrossido di sodio. Questi agenti metilanti sono però corrosivi e tossici oltre a portare alla formazione di reflui inorganici. La spinta verso processi più sicuri per l'ambiente ha portato, negli ultimi anni, allo sviluppo di sintesi basate su catalizzatori solidi e reazioni in fase gas in reattori a letto fisso.³⁹ L'innovazione è stato l'impiego di metanolo con catalizzatori eterogenei come ossidi metallici, solfati, fosfati e zeoliti. In questi sistemi un aspetto da monitorare attentamente è la selettività della reazione poiché dal catecolo, oltre al guaiacolo, è possibile ottenere anche il veratrolo (il catecolo doppiamente metilato). Per tenere alta la selettività in guaiacolo è necessario lavorare in difetto di metanolo in modo da tenere bassa la conversione del catecolo, che poi può essere riciclato (Schema 1.9).



Schema 1.9 Processo per la produzione di guaiacolo da catecolo.

1.6 Reazione tra il DAC e i derivati fenolici

La reazione tra il diallilcarbonato e i derivati del fenolo, illustrata nello *Schema 1.10*, può essere sfruttata per la produzione di intermedi di interesse industriale.



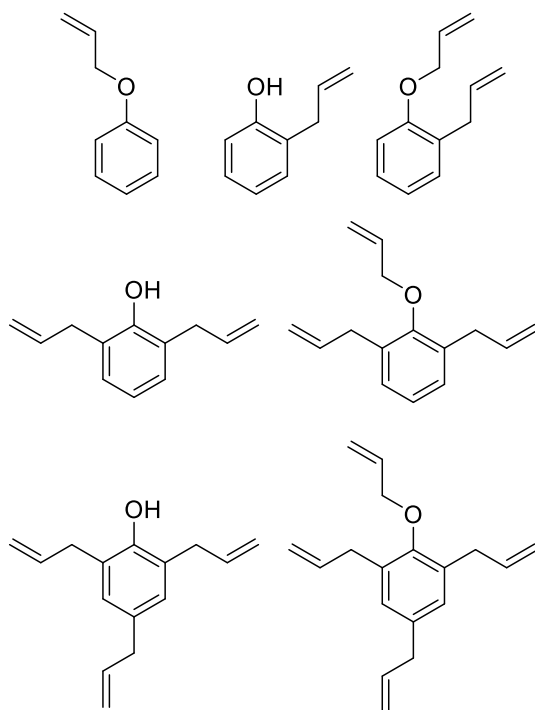
R = H, Me, OMe, OH

Schema 1.10 Reazione tra DAC e derivati fenolici.

In generale, la reazione del DAC con un derivato fenolico avviene in presenza di un catalizzatore basico capace di deprotonare il gruppo idrossilico aromatico, favorendo così l'attacco di quest'ultimo al sito *soft* del DAC. Questo primo step permette di ottenere un prodotto intermedio allilato all'ossigeno. Successivamente, il gruppo allilico può trasporre sull'anello in due diverse posizioni, orto o para rispetto all'idrossile aromatico, attraverso un riarrangiamento di Claisen che avviene solo per effetto della temperatura. Alternativamente, potrebbe esserci la possibilità che la sintesi avvenga attraverso un meccanismo diverso, in cui, tramite sostituzione elettrofila aromatica, si ottengono direttamente in un unico step i prodotti monoallilati all'anello. Quest'ultimi saranno sempre sostituiti in posizione orto o para in quanto l'OH aromatico è un elettrone-donatore e quindi appartiene alla categoria dei sostituenti orto-para orientanti. Oliver Kreye *et al.* hanno investigato la reazione di diversi carbonati organici, tra cui anche il DAC, per reazioni di alchilazione di derivati fenolici. Le prove da loro effettuate prevedevano l'utilizzo di 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU) come base e sono state svolte in reattore a microonde. In particolare, nei test effettuati con il DAC sono stati investigati principalmente gli effetti della temperatura, del rapporto DAC/substrato e infine della quantità di catalizzatore. I risultati ottenuti tramite le analisi GC-MS e ¹H-NMR hanno mostrato la presenza di diversi prodotti allilati derivanti dalla trasposizione

di Claisen (*Figura 1.7a*). Temperature elevate (>200 °C) e larghi eccessi di DAC favoriscono la produzione di prodotti con alti gradi di allilazione. Inoltre, con grandi quantità di base si osserva anche l'isomerizzazione del doppio legame del gruppo allilico (*Figura 1.7b*).⁴⁰

a) Allil fenil etere e co-prodotti derivanti dal riarrangiamento di Claisen



b) Isomerizzazione del doppio legame

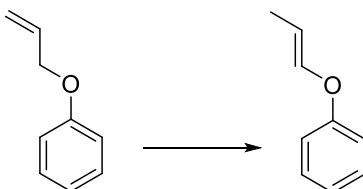


Figura 1.7 a) Prodotti ottenuti dalla reazione tra DAC e fenolo; b) isomerizzazione del doppio legame

1.6.1 Prodotti di interesse a partire da catecolo

Considerando di promuovere la reazione di allilazione del catecolo possiamo immaginare la formazione di diversi prodotti, suddivisibili in almeno tre categorie in base al grado di allilazione (*Figura 1.8*).

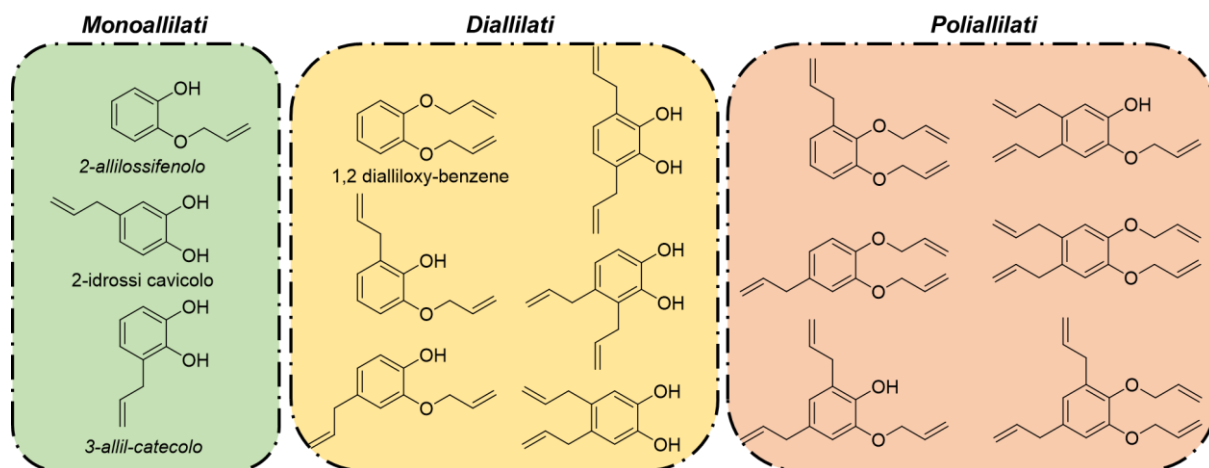


Figura 1.8 Prodotti ottenibili dalla reazione di allilazione del catecolo.

Attualmente, solo alcuni dei composti mostrati in *Figura 1.8* risultano interessanti dal punto di vista industriale. In particolare, i prodotti monoallilati vengono studiati per le loro proprietà antiossidanti e come intermedi per farmaci.^{41,42}

Per quanto riguarda i prodotti diallilati, il composto *1,2-dialliloxy-benzene* viene sfruttato per realizzare cristalli liquidi discotici (DLC). Infatti, attraverso la polimerizzazione di questo prodotto, è possibile ottenere composti di trifenilene esasostituito, molecole molto rigide grazie alla presenza di un anello benzenico (trifenilene) nel cuore della molecola (*Figura 1.9*). I cristalli liquidi discotici ottenuti hanno peculiari proprietà elettroniche e possono essere utilizzati ad esempio nell'ambito di tecnologie fotovoltaiche.⁴³

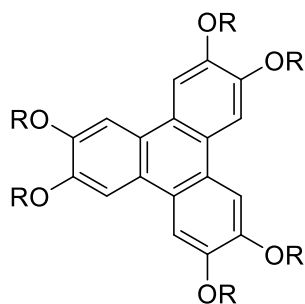


Figura 1.9 Esempio generico di una molecola che forma un cristallo liquido discotico.

1.6.2 Prodotti di interesse a partire da guaiacolo

Come per il catecolo, anche il guaiacolo è un candidato promettente per la reazione di allilazione con il DAC. Anche in questo caso, considerando la reazione di allilazione possiamo individuare diversi prodotti, suddivisibili in almeno tre categorie in base al grado di allilazione (*Figura 1.10*)

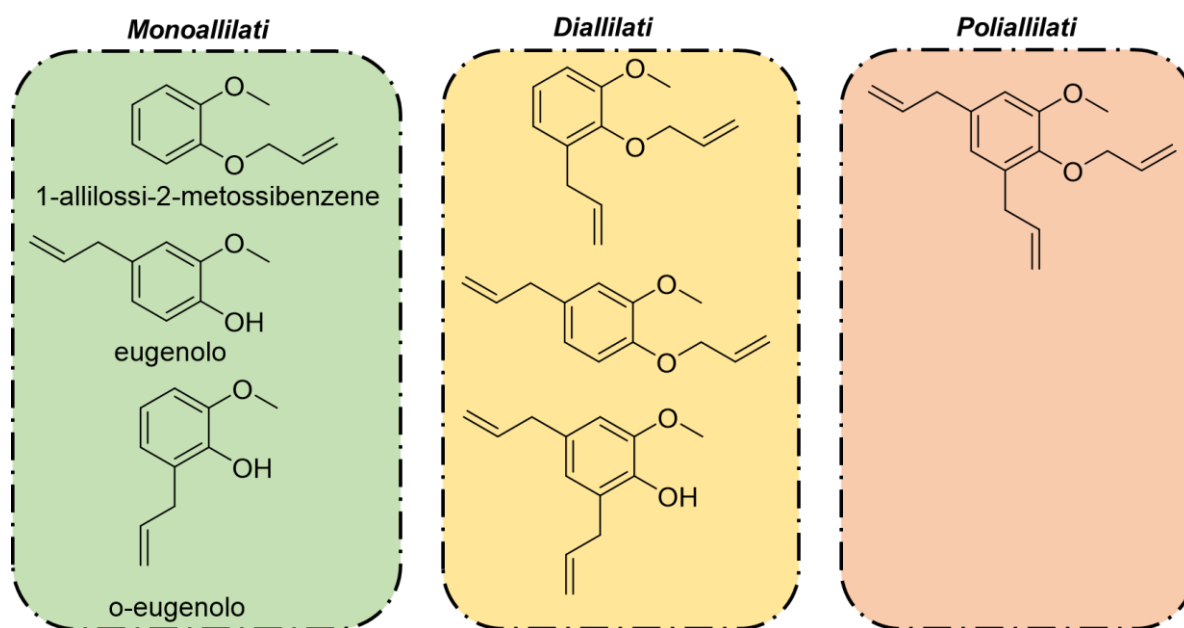
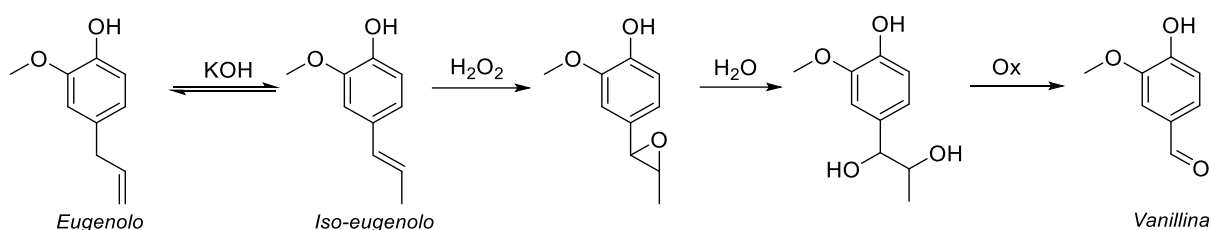


Figura 1.10 Prodotti ottenibili dalla reazione di allilazione del guaiacolo.

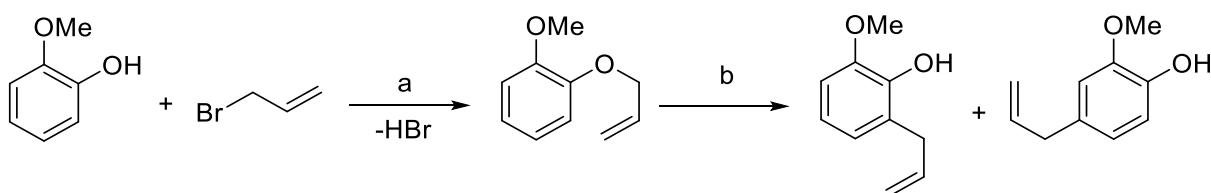
Tra i prodotti che si possono ottenere dall'allilazione del guaiacolo, quello di maggiore interesse è sicuramente l'eugenolo, che fa parte della classe dei fenilpropeni. Questi composti sono prodotti dalle piante come parte della loro strategia di difesa contro microrganismi e animali: l'eugenolo, il componente principale dell'olio essenziale dei chiodi di garofano, è noto fin dall'antichità ed impiegato sia come medicinale che per aromatizzare i cibi e preservarli. Infatti, l'eugenolo è un antimicrobico naturale e possiede un gradevole odore tanto che viene utilizzato come profumo e agente aromatizzante in prodotti alimentari. Inoltre, ha mostrato una serie di altri interessanti attività biologiche come antiossidante, antinfiammatorio, antispasmodico, antidepressivo e anticancerogeno.⁴⁴ Grazie a queste proprietà, l'eugenolo, l'o-eugenolo e i loro derivati sono stati studiati come farmaci anti-tubercolosi per combattere la resistenza dei batteri ai farmaci in uso al giorno d'oggi.⁴⁵ Infine, dall'eugenolo si può produrre vanillina, uno degli agenti aromatizzanti più utilizzati al mondo che si presenta come una polvere cristallina bianca dall'odore dolce e intenso di vaniglia. È usata come aroma nell'industria alimentare e delle bevande e come

bioconservante, grazie alle sue proprietà antimicrobiche e antiossidanti. Inoltre, è un'importante materia prima nell'industria farmaceutica per la produzione di farmaci come dopamina, aldomet e L-DOPA. Siccome la domanda annuale di vanillina non può essere soddisfatta con la sola estrazione naturale, la sintesi chimica o gli approcci biotecnologici sono i percorsi sostitutivi per appagare tale richiesta del mercato.⁴⁶ La vanillina può essere ottenuta da eugenolo tramite una sintesi che prevede più step (*Schema 1.11*): dopo un primo passaggio in cui si isomerizza il doppio legame in catalisi basica, ottenendo così l'isoeugenolo, si aggiunge H₂O₂ per inserire un gruppo epossidico sul doppio legame, da cui è possibile successivamente ottenere il diolo. Infine, attraverso un agente ossidante, si rompe il legame C–C che unisce i due gruppi idrossili, portando così alla formazione della vanillina.



Schema 1.11 Sintesi della vanillina a partire da eugenolo.

Anche se generalmente l'eugenolo viene estratto dalle piante, esso può essere prodotto sinteticamente a partire dal guaiacolo. Tuttavia, in letteratura, al meglio della nostra conoscenza, è presente un numero molto esiguo di pubblicazioni riguardanti l'allilazione mediante allil alogenuri del guaiacolo che utilizzano un catalizzatore omogeneo e quasi nessuna informazione sulla possibilità di utilizzare un catalizzatore eterogeneo. Un esempio di sintesi in fase omogenea riportata in letteratura riguarda un procedimento in due step che prevede un'allilazione iniziale del guaiacolo con l'allil cloruro (o bromuro), seguita da un riarrangiamento di Claisen (*Schema 1.12*).⁴⁷



Schema 1.12 a) K₂CO₃; acetone, reflux, 8 h, 85%; b) 200°C, 90 min.

Per quanto riguarda la catalisi eterogenea, Suresh M. Kumbhar *et al.* si sono focalizzati sulla possibilità di utilizzare zeoliti come catalizzatori nella reazione tra guaiacolo e allil

alcol. Gli studi riportati hanno dimostrato una discreta conversione dei reagenti (oltre il 50%) e una ottima selettività dei prodotti monoallilati (>85%) rispetto ai diallilati (9%). Tuttavia, il lavoro di ricerca non ha riportato le condizioni ottimali e una zeolite adatta per ottenere selettivamente eugenolo rispetto ai restanti isomeri monoallilati.⁴⁸

2. SCOPO

Il presente elaborato di tesi si inserisce all'interno di un progetto di ricerca più ampio volto all'utilizzo di carbonati organici come reagenti alternativi per la sintesi di molecole ad elevato valore aggiunto e la valorizzazione di molecole bio-based. In particolare, si è voluto investigare il diallilcarbonato (DAC), come reagente alternativo per reazioni di allilazione di derivati fenolici, in particolare guaiacolo. In questo modo, è possibile sintetizzare molecole ad elevato valore aggiunto quali eugenolo, o-eugenolo, idrossicavicololo ecc., utilizzati ad esempio nel campo alimentare, farmaceutico o cosmetico.⁴⁴ Con questo obiettivo, il lavoro di tirocinio, svolto all'interno del laboratorio di sviluppo di processi catalitici del Dipartimento di Chimica Industriale "Toso Montanari", è stato condotto seguendo le seguenti linee guida:

- Investigare la reazione tra DAC e guaiacolo in catalisi omogenea al fine di ottimizzare le condizioni operative (temperatura, tempo di conduzione, rapporto molare dei reagenti alimentati, tipo e quantità di catalizzatore) per comprendere lo schema di reazione e massimizzare conversioni di reagente e resa in eugenolo;
- Una volta esplorata la via di sintesi in catalisi omogenea, valutare la possibilità di utilizzare un catalizzatore eterogeneo, in modo da migliorare ulteriormente la sostenibilità del processo;
- Estendere le condizioni di reazione ottimali individuate per la sintesi con il guaiacolo ad altri derivati fenolici, come catecolo, fenolo e cresolo.

3. RISULTATI E DISCUSSIONE

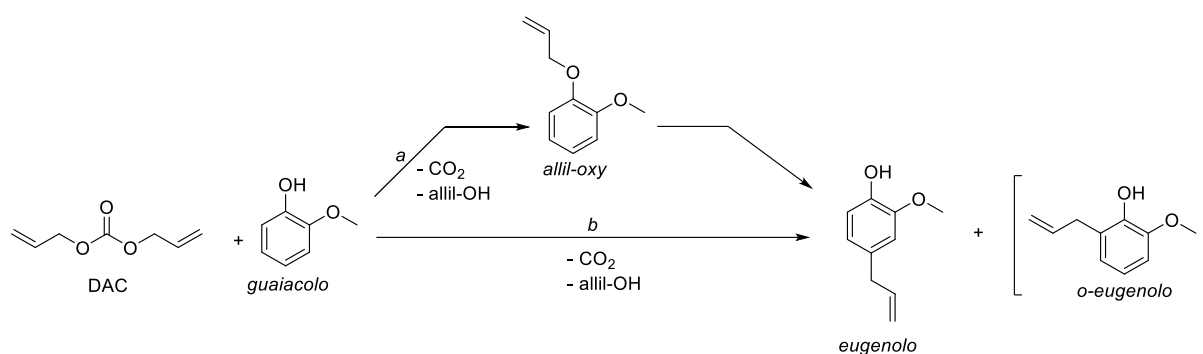
3.1 *Composti, nomenclatura e abbreviazioni utilizzate*

Al fine di rendere più chiara e scorrevole la lettura di questo elaborato alcuni composti e strumentazioni vengono denominate con sigle ed abbreviazioni. Di seguito è riportato un elenco delle sigle utilizzate:

- Conversione, indicata con la lettera X;
- Resa, indicata con la lettera Y;
- Coefficiente stechiometrico, indicato con la lettera v ;
- Diallilcarbonato, abbreviato nel testo con la sigla DAC;
- 1-idrossi-2-metossibenzene, comunemente chiamato guaiacolo;
- 1,2-benzendiolo, comunemente chiamato catecolo;
- 1-idrossi-2-metilbenzene, comunemente chiamato *o*-cresolo;
- 1-allilossi-2-metossibenzene, abbreviato nel testo come “*allil-oxy*” o “intermedio”;
- 4-allil-2-metossifenolo, comunemente chiamato eugenolo;
- 6-allil-2-metossifenolo, comunemente chiamato *o*-eugenolo;
- 1-idrossi-2-allilossibenzene, abbreviato O-allil-catecolo;
- 1-allil-3,4-diidrossibenzene, abbreviato idrossicavicolo;
- Gascromatografo, abbreviato nel testo con la sigla GC;
- Gascromatografo accoppiato con spettrometro di massa, abbreviato nel testo con la sigla GC-MS
- Analisi termogravimetrica, abbreviato nel testo con la sigla TGA.

Inoltre, per una visione più chiara dei grafici, i prodotti diallilati e poliallilati, le cui strutture sono riportate ai paragrafi 1.6.1 e 1.6.2, sono stati raggruppati tra di loro, lo stesso tipo di unione è stato effettuato sui prodotti poliallilati.

3.2 Reazione di allilazione del guaiacolo con DAC



Schema 3.1 a) Via di sintesi che passa per l'allilazione dell'eteroatomo; b) Allilazione diretta delle posizioni orto e para del guaiacolo tramite sostituzione elettrofila aromatica

La reazione studiata ed illustrata nello *Schema 3.1* mostra come sia possibile ottenere i prodotti di interesse a partire dal guaiacolo. Eugenolo e o-eugenolo possono essere ottenuti per trasposizione di Claisen dell'intermedio allilato all'ossigeno che si forma per reazione tra il DAC e il guaiacolo. Questo non esclude che possa avvenire una reazione di sostituzione elettrofila aromatica per ottenere direttamente i prodotti di interesse. Infatti, dopo che la base usata come catalizzatore deprotona il guaiacolo formando il rispettivo anione, possono avvenire due meccanismi: il primo (*Schema 3.1a*) prevede di passare per un'allilazione sull'eteroatomo formando così l'allil-oxy che successivamente converte in eugenoli; il secondo (*Schema 3.1b*), invece, prevede un attacco diretto da parte delle posizioni orto e para, attivate per delocalizzazione della carica negativa che si è formata sull'ossigeno in seguito alla deprotonazione (*Figura 3.1*). L'effetto orto-para orientante del gruppo $-\text{OCH}_3$ è stato momentaneamente ignorato in quanto è un gruppo elettron-donatore minore rispetto all' OH .

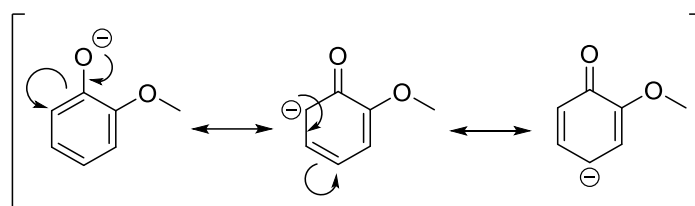


Figura 3.1 Strutture di risonanza dell'anione del guaiacolo.

Al fine di comprendere meglio lo schema di reazione e le condizioni ottimali per massimizzare le rese in eugenoli sono stati effettuati test mirati per comprendere l'effetto dei principali parametri di reazione sulla distribuzione dei prodotti ottenibili.

3.2.1 Screening di catalizzatori basici omogenei

In prima battuta sono stati effettuati test al fine di capire quale catalizzatore omogeneo risultasse più performante nell'attivare il guaiacolo e favorire così l'attacco al sito *soft* del DAC. Le prove sono state condotte in un pallone di vetro in assenza di solvente, variando di volta in volta il catalizzatore e mantenendo costanti tutti gli altri parametri di reazione compresa la quantità di catalizzatore, la quale è stata fissata a 1/30 in moli rispetto al guaiacolo. Sono stati testati il metossido di sodio (CH_3ONa), il carbonato di potassio (K_2CO_3) e il carbonato di rubidio (Rb_2CO_3), a 180°C per 4 ore e i risultati ottenuti sono riportati nel grafico seguente (*Grafico 3.1*):

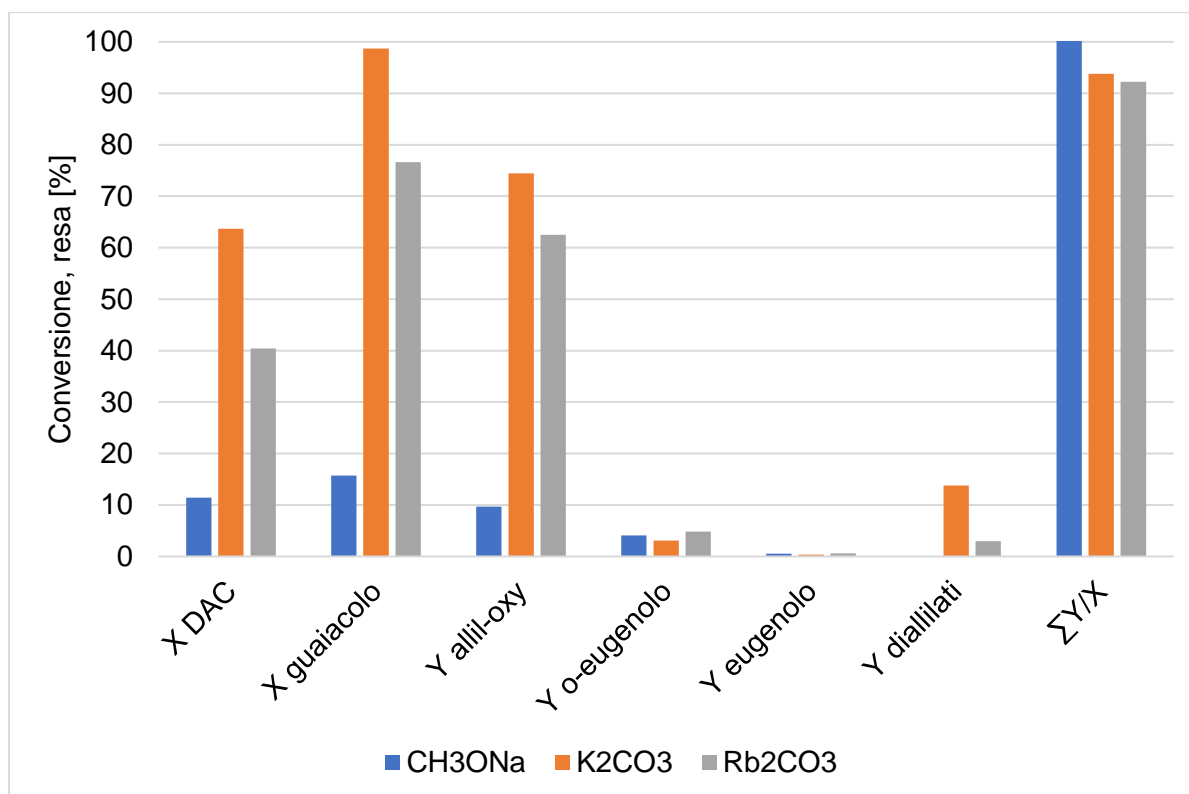


Grafico 3.1 Confronto tra le attività catalitiche di CH_3ONa , K_2CO_3 e Rb_2CO_3 .
Condizioni operative: rapporto molare DAC/guaiacolo/cat = 2:1:0,03; $T = 180^\circ\text{C}$; $t = 4\text{ h}$; agitazione = 350 rpm.

Confrontando il metossido di sodio e il carbonato di potassio è possibile notare come il quest'ultimo abbia un'attività decisamente migliore. Questo risultato è stato attribuito ad una migliore solubilità del K_2CO_3 nel DAC rispetto al metossido. In seguito, è stato testato anche il carbonato di rubidio per verificare se il catione del carbonato potesse avere un'influenza sull'andamento della reazione. Il Rb_2CO_3 ha portato a risultati leggermente peggiori rispetto al K_2CO_3 . Ciò potrebbe essere associato alle dimensioni maggiori del catione Rb^+ oppure ad una minore solubilità del sale nel DAC. Considerando i dati ottenuti, è possibile concludere che il K_2CO_3 risulta essere il

catalizzatore più attivo tra quelli testati, infatti, a parità di tempo e condizioni operative è stato l'unico ad ottenere una conversione pressoché totale del guaiacolo. Inoltre, si può notare come il prodotto principale ottenibile in queste condizioni sia l'*allil-oxy*. Si può dunque ipotizzare che, in queste condizioni operative, la reazione di allilazione che porta al prodotto allilato all'ossigeno sia molto veloce; al contrario, la formazione degli eugenoli risulta essere molto lenta.

3.2.2 Effetto della quantità di catalizzatore

Una volta individuato il catalizzatore più attivo è stata valutata l'influenza della quantità di catalizzatore sull'andamento della reazione. A questo scopo, sono state condotte due diverse prove impiegando come catalizzatore K_2CO_3 . Anche in questo caso le prove sono state svolte nelle medesime condizioni: temperatura di 180 °C, rapporto molare DAC/guaiacolo 2:1, agitazione di 350 rpm per un tempo di 4 ore. L'unico parametro variato è stata la quantità di catalizzatore, raddoppiandola, passando quindi da un rapporto molare tra catalizzatore e guaiacolo pari a 1/30 ad 1/15. I risultati sono riportati nel seguente *Grafico 3.2*.

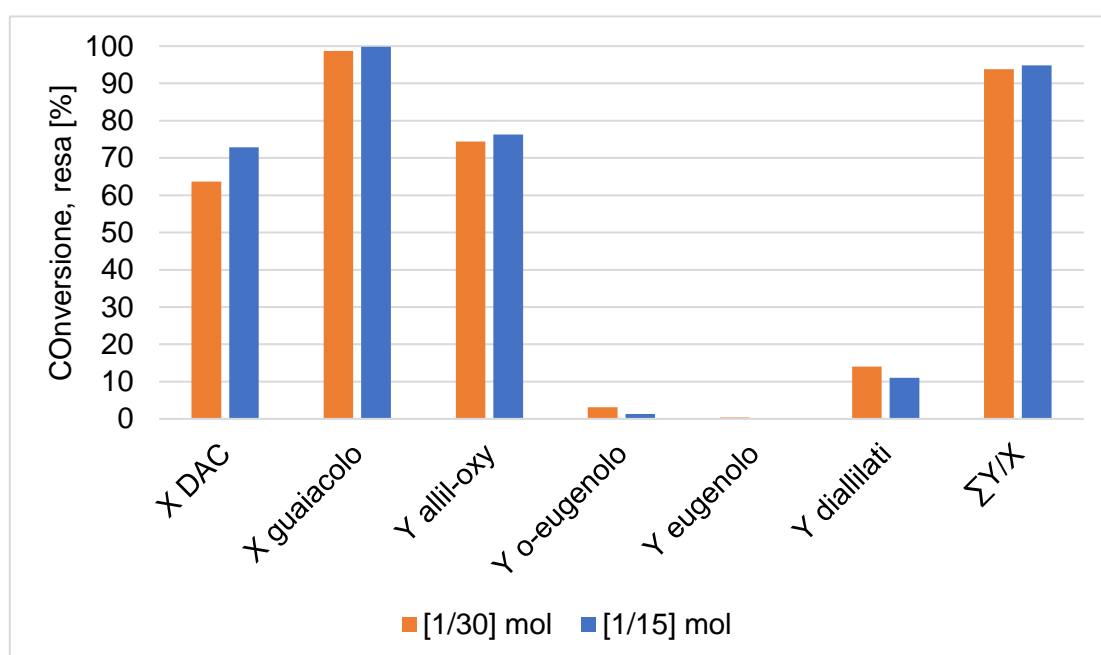


Grafico 3.2 Effetto della quantità di catalizzatore.

Condizioni operative: rapporto molare DAC/guaiacolo/ K_2CO_3 = 2:1:0,06 (blu); 2:1:0,03 (arancione), $t = 4$ h, $T = 180$ °C.

Osservando il grafico riportato si nota che, nonostante una maggior quantità di catalizzatore utilizzata (1/15) porti ad un leggerissimo incremento della conversione del guaiacolo, la distribuzione e le rese dei prodotti risultano essere comparabili in

entrambe le prove. Inoltre, durante la prova svolta con una maggiore quantità di catalizzatore è stato osservato che il K_2CO_3 non si è solubilizzato completamente nella miscela di reazione, portando alla conclusione che probabilmente la miscela si trovasse già oltre il limite di solubilità; di conseguenza l'utilizzo di una maggiore quantità di catalizzatore non ha portato ad una accelerazione significativa della reazione. Ulteriore dato rilevante è sicuramente la conversione del DAC. Infatti, nella reazione condotta con 1/15 di catalizzatore (in moli, rispetto al guaiacolo) si è formata una quantità di diallilati minima, che non sembra spiegare l'elevata conversione del carbonato organico (dato che il rapporto molare è 2:1): la sovrastima di questo dato è attribuibile al fatto che, a queste temperature, il diallil carbonato forma prodotti oligomerici pesanti sul catalizzatore non disciolto e sulla superficie del pallone. Per questo motivo, considerati i risultati ottenuti, per le prove successive è stata scelta un carico catalitico pari a 1/30 in moli rispetto al reagente limitante.

3.2.3 Effetto della temperatura a pressione atmosferica

Una volta approfonditi gli aspetti riguardanti il catalizzatore impiegato nella reazione, l'attenzione si è spostata sulla ricerca della temperatura ottimale per condurre la sintesi. I risultati relativi alle conversioni dei reagenti e alle rese dei prodotti sono visibili nel seguente *Grafico 3.3*.

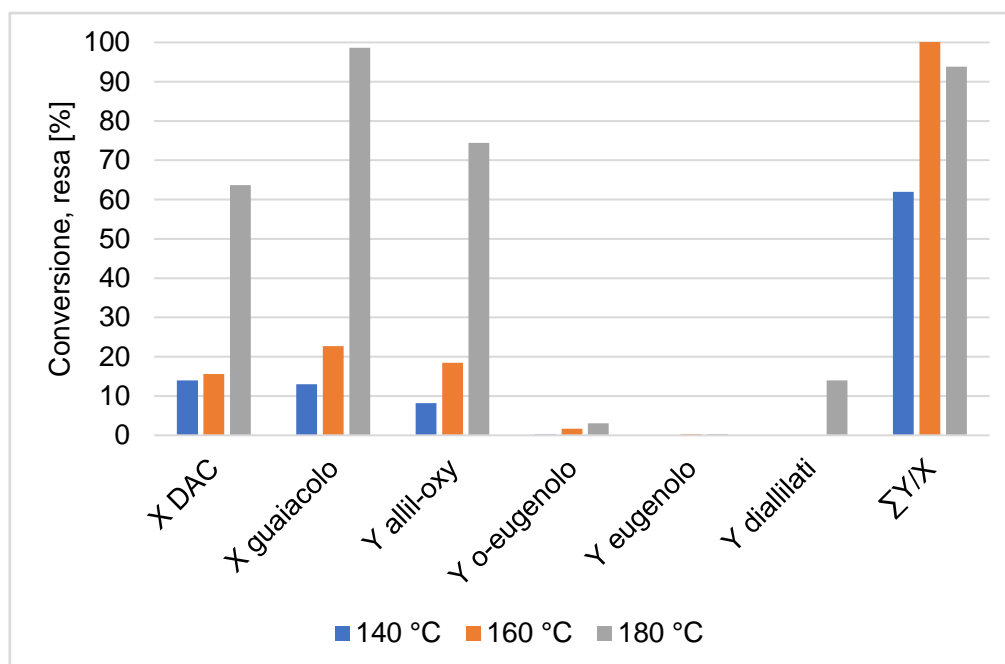


Grafico 3.3 Effetto della temperatura.
Condizioni operative: rapporto molare DAC/guaiacolo/ K_2CO_3 = 2:1:0,03, $t = 4$ h.

Il grafico mostra chiaramente che la cinetica della reazione è fortemente influenzata dalla temperatura infatti si osserva come la reazione, per temperature inferiori a 160 °C, raggiunga una conversione poco superiore al 20% anche dopo 4 ore. Al contrario, a parità di tempo e ad una temperatura di 180 °C si osserva una conversione quasi totale del reagente limitante. A prescindere dalla temperatura, il prodotto preponderante è l'*allil-oxy*, mentre la resa in eugenoli rimane molto bassa; probabilmente è necessaria una temperatura più elevata per favorire la loro formazione. Purtroppo, nel sistema utilizzato non è possibile superare i 180 °C, poiché a questa temperatura, a pressione atmosferica, avviene l'ebollizione del DAC. Per questo motivo, in seguito sono state svolte delle prove in autoclave per poter valutare l'andamento della reazione a temperature maggiori (*Paragrafo 3.2.5*). Prima di visualizzare i risultati delle prove effettuate in autoclave, in presenza di una pressione di azoto, è stato ultimato lo studio dell'effetto dei parametri operativi lavorando nel pallone e a pressione atmosferica in modo da definire lo schema della reazione oggetto dello studio.

3.2.4 Effetto del rapporto molare di alimentazione dei reagenti e del tempo di reazione

Definiti i precedenti parametri, lo studio si è focalizzato sull'ottimizzazione del rapporto molare dei reagenti per stabilire le condizioni per ottenere la massima conversione del substrato aromatico e la massima selettività possibile in eugenoli. Sono state effettuate tre prove, a 180°C, variando esclusivamente il rapporto molare tra DAC e guaiacolo da 10 a 1 (*Grafico 3.4*).

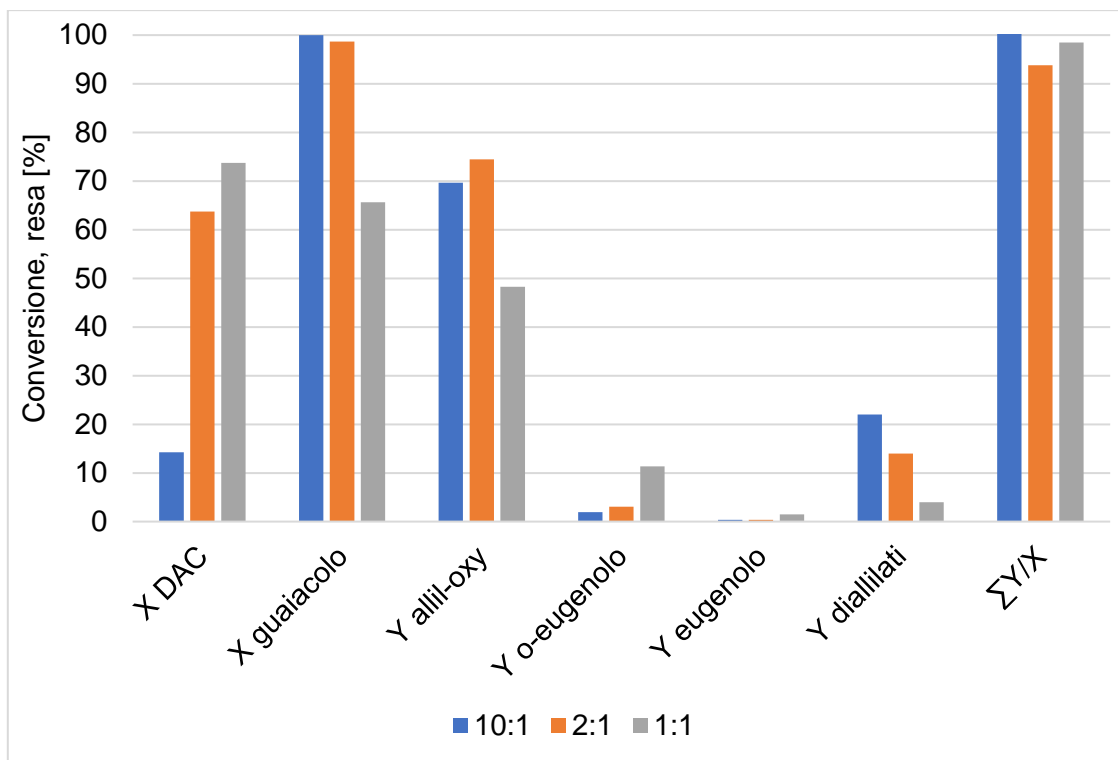


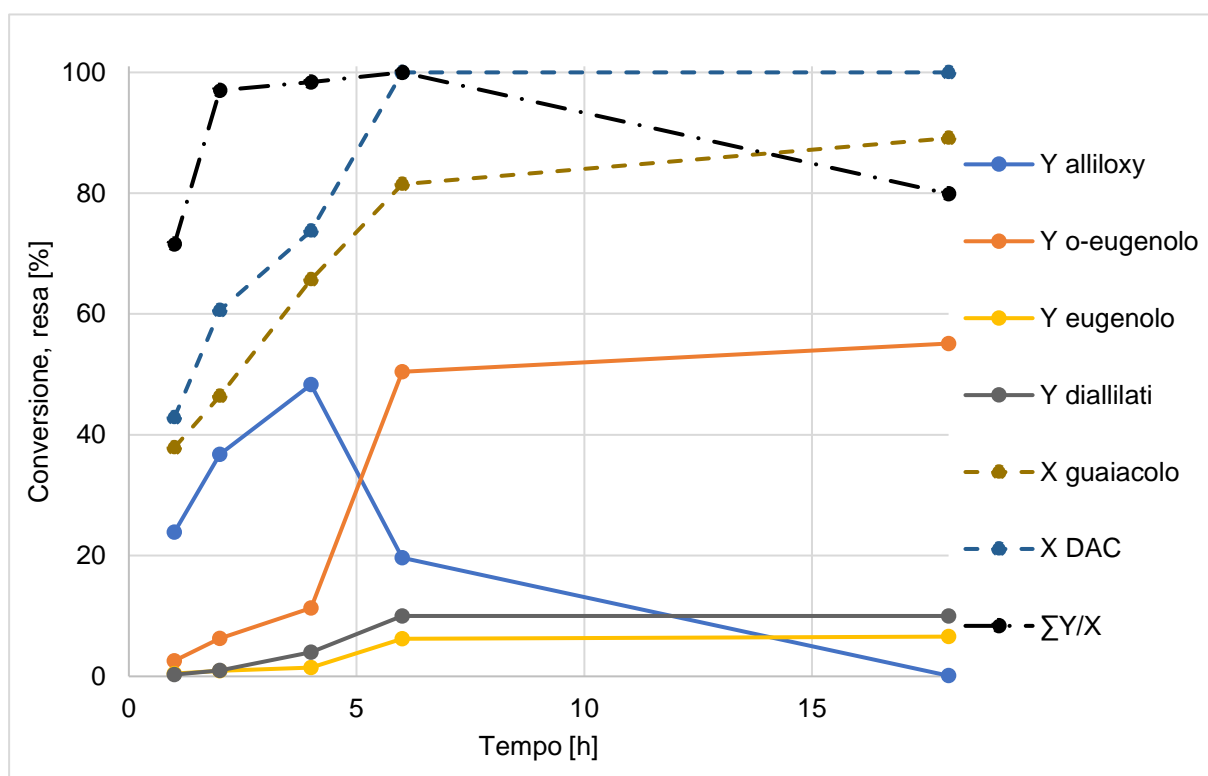
Grafico 3.4 Influenza del rapporto molare dei reagenti.

Condizioni operative: $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t = 4\text{ h}$, agitazione = 350, rapporto molare DAC/guaiacolo/ $\text{K}_2\text{CO}_3 = 10:1:0,03$ (blu); $2:1:0,03$ (arancione); $1:1:0,03$ (grigio).

I risultati illustrati nel grafico mostrano come, con un forte eccesso di diallil carbonato rispetto al guaiacolo (10:1), la reazione proceda più velocemente, portando ad una conversione totale del guaiacolo. Tuttavia, un rapporto molare di questo tipo intacca la selettività della reazione: il largo eccesso di DAC non solo favorisce la prima allilazione all'ossigeno che porta all'*allil-oxy*, ma anche le allilazioni consecutive. Per questi motivi, il rapporto di alimentazione 10:1 non rappresenta quindi il rapporto molare ottimale.

Allo stesso modo, fissando il rapporto DAC/guaiacolo a 2:1 si ottiene un'elevata conversione del reagente limitante, osservando analogamente, seppure in minor misura, la tendenza a favorire le reazioni consecutive che portano ai prodotti diallilati, abbassando così la selettività dei prodotti monoallilati di interesse. D'altro canto, il rapporto equimolare DAC/guaiacolo ha prodotto risultati più discreti in termini di conversione del guaiacolo, ottenendo un valore che si attesta attorno al 65%. Inoltre, a differenza dei primi due, il rapporto molare 1:1 ha permesso di ottenere i migliori valori di selettività dei monoallilati, tanto che la resa in prodotti diallilati è risultata inferiore al 5%.

Al fine di comprendere meglio lo schema di reazione sono state condotte diverse prove mantenendo costanti tutti i parametri di reazione, interrompendole però a tempi diversi per poter osservare l'andamento delle conversioni dei reagenti e delle rese dei prodotti in funzione nel tempo. Questo è stato fatto sia alimentando quantità stechiometriche di reagenti (*Grafico 3.5*) sia alimentando un largo eccesso di DAC (10:1 rispetto al guaiacolo, *Grafico 3.6*).

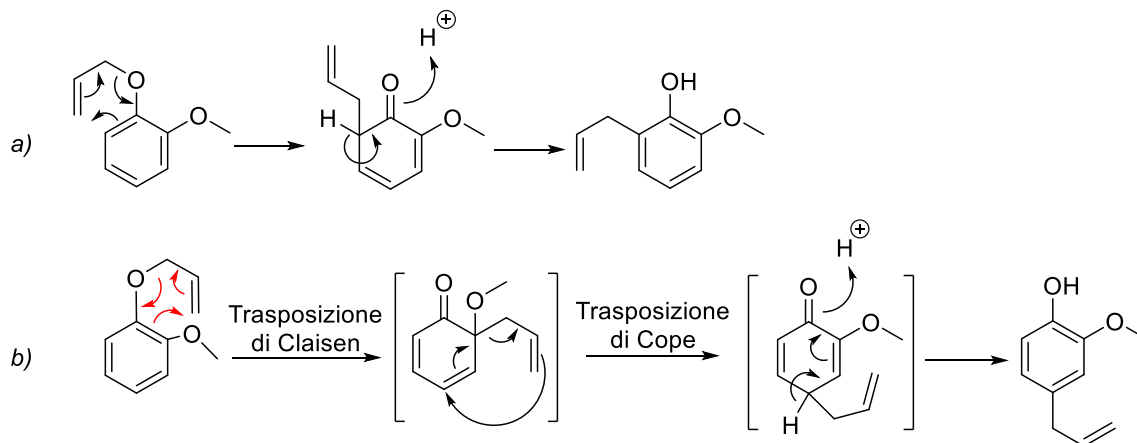


*Grafico 3.5 Andamenti delle conversioni e rese in funzione del tempo.
Condizioni operative: T = 180 °C, agitazione = 350 rpm, rapporto molare DAC/Guaiacolo/K₂CO₃ = 1:1:0,03.*

Analizzando il *Grafico 3.5* sono state riportate le seguenti osservazioni:

- L'andamento della resa dell'*allil-oxy* è tipico di un prodotto intermedio; infatti, aumenta in una fase iniziale per poi raggiungere un massimo per poi diminuire, in particolare in favore della resa in *o-eugenolo*. Questo è una chiara evidenza di come il gruppo allilico legato all'ossigeno possa andare incontro a reazione di trasposizione sull'anello aromatico mediante riarrangiamento di Claisen, che è noto essere fortemente dipendente dalla temperatura;
- Entrambi gli eugenoli sembrano essere prodotti secondari derivati dalla trasposizione del gruppo allilico dell'*allil-oxy*, in quanto per tempi bassi gli andamenti delle rese hanno pendenze tendenti a zero. Questo sembrerebbe escludere l'allilazione diretta sull'anello aromatico. Inoltre, il rapporto delle rese

tra orto e para eugenolo è circa costante e pari a 10:1 in favore dell'o-eugenolo. Questo può essere spiegato andando a valutare il meccanismo della trasposizione di Claisen (Schema 3.2) che permette di ottenere gli eugenoli a partire dall' *allil-oxy*.



Schema 3.2 a) Trasposizione sulla posizione orto libera che porta al prodotto orto-allilato; b) Trasposizione sulla posizione orto occupata che porta al prodotto para-allilato.

Come si può osservare dallo schema, l'allile attaccato all'eteroatomo può scegliere di trasporre nelle due posizioni orto vicine: una libera e una occupata dal gruppo metossi. Se l'allile traspone nella posizione libera l'anello aromatico è in grado da subito di recuperare l'aromaticità formando così l'o-eugenolo; se, invece, traspone nella posizione orto ingombra l'anello aromatico è impossibilitato a recuperare l'aromaticità. Per questo motivo, l'allile compie una seconda trasposizione portando così all'eugenolo. Alla luce di queste considerazioni, il meccanismo che porta all'eugenolo è sfavorito rispetto al meccanismo che porta all'o-eugenolo.

- La resa in poliallilati, prodotti ovviamente consecutivi, rimane pressoché costante una volta che il DAC ha raggiunto conversione completa, escludendo la possibilità di favorire le reazioni di allilazione a partire dall'alcol allilico co-prodotto dalla reazione principale. Eliminata, come detto, la possibilità di allilazioni dirette all'anello aromatico i poliallilati si formeranno preferenzialmente tramite allilazione dell'ossidrilico libero sugli eugenoli (portando a prodotti diallilati) o su prodotti analoghi una volta che viene favorita un'ulteriore trasposizione. Per tutti questi motivi il rapporto molare DAC/guaiacolo equimolare porta a risultati migliori in termini di selettività in monoallilati rispetto a quando si utilizza un eccesso di DAC;

- La trasposizione da *allil-oxy* a eugenoli avviene lentamente alla temperatura di 180 °C, ovvero servono molte ore di reazione (circa una decina) per avere una totale conversione dell'intermedio *allil-oxy*.

Per ottenere un grafico simile al *Grafico 3.5* ma con un rapporto 10:1 è stata effettuata un'unica prova in batch effettuando prelievi a diverse ore. Questo è stato necessario al fine di evitare uno spreco eccessivo del diallilcarbonato, visto il largo eccesso utilizzato per questo tipo di prove. Per questo motivo nel *Grafico 3.6* non è stato possibile valutare l'andamento della $\sum Y/X$.

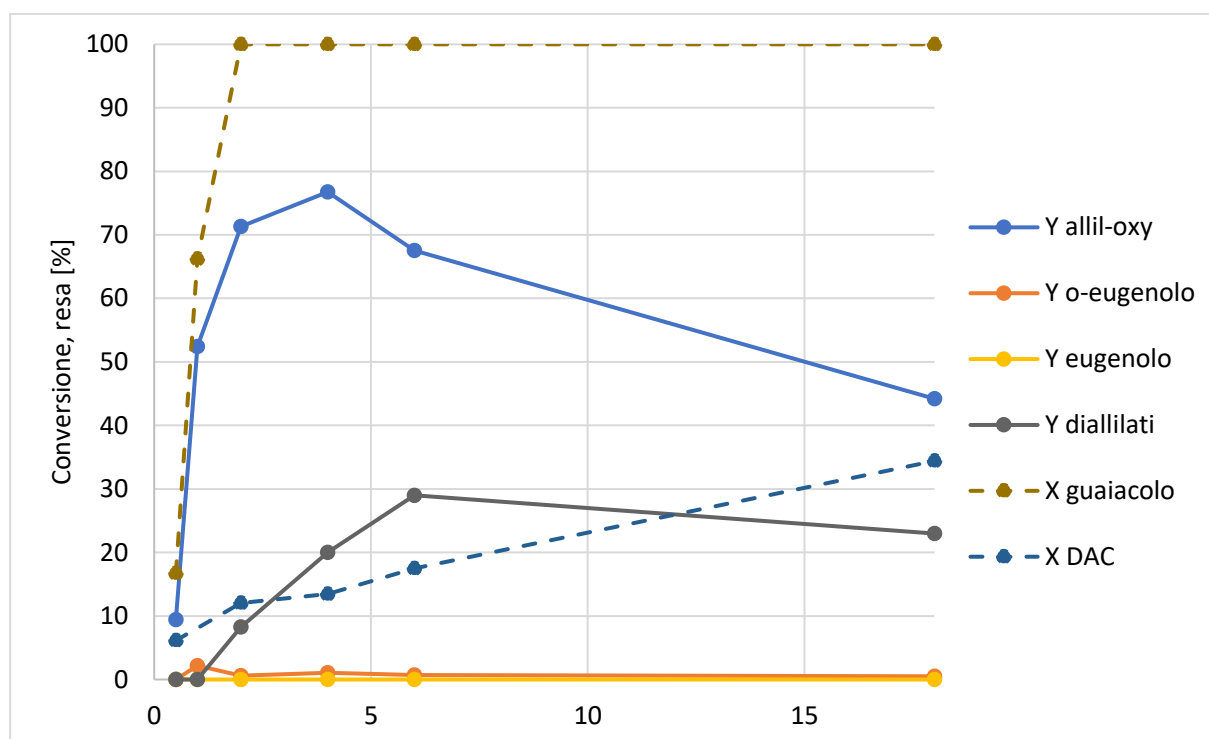


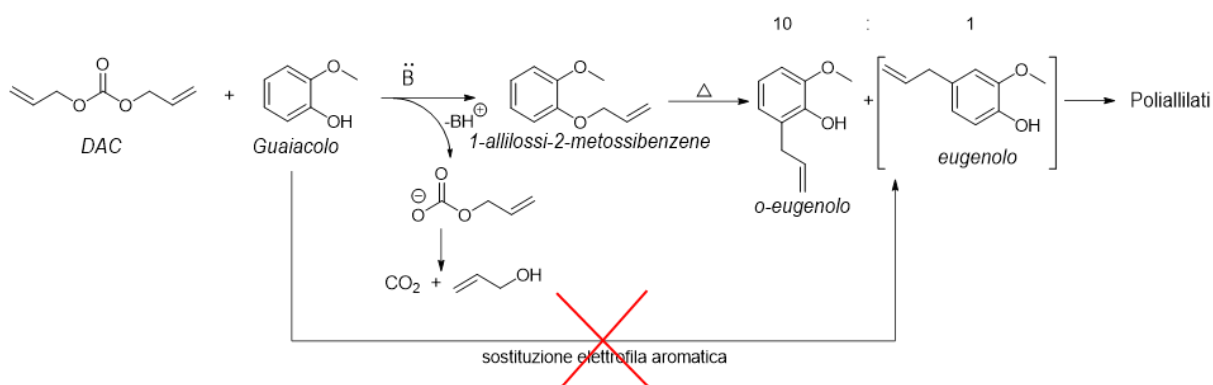
Grafico 3.6 Andamenti delle conversioni e rese in funzione del tempo.
Condizioni operative: $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, agitazione = 350 rpm, rapporto molare DAC/Guaiacolo/ $\text{K}_2\text{CO}_3 = 10:1:0,03$.

Anche in queste condizioni l'andamento dell'*allil-oxy* è tipico di un intermedio. Osservando la distribuzione dei prodotti poco dopo l'inizio della reazione (0,5 h), si ha la sola presenza di *allil-oxy* (circa 10%), mentre è assente l'*o-eugenolo*: questa è un'ulteriore conferma del fatto che il meccanismo per ottenere i prodotti monoallilati all'anello passa dall'*allil-oxy*, tramite la trasposizione di Claisen, e non dall'allilazione diretta all'anello. Infatti, se la sostituzione elettrofila aromatica avvenisse, si sarebbe dovuta osservare la presenza di eugenoli anche a tempi molto bassi, considerato anche il largo eccesso di DAC utilizzato che favorisce fortemente l'allilazione.

È importante notare che, tra gli eugenoli, solo l'*o-eugenolo* è presente a inizio reazione in particolare fin tanto che c'è ancora guaiacolo nel sistema. Questo può essere spiegato andando a valutare le pK_a del guaiacolo e dell'*o-eugenolo*, rispettivamente

9,90 e 10,25. L'idrogeno dell'idrossile del guaiacolo è leggermente più acido e per questo motivo la base tende a deprotonare, se disponibile, prima il guaiacolo e successivamente l'o-eugenolo permettendo solo in un secondo momento un significativo incremento di allilazioni consecutive. Inoltre, la presenza di un allile in posizione orto all'ossidrilica sfavorirà tramite ingombro sterico l'allilazione all'ossigeno, effetto che si avrà nel caso dell'eugenolo allilato in posizione para. Per questo motivo ipotizziamo che le allilazioni consecutive siano maggiormente favorite sull'eugenolo piuttosto che su o-eugenolo.

A seguito dell'analisi svolta è stato possibile accantonare l'idea che avvenga una reazione di allilazione che porta direttamente ai prodotti allilati all'anello. Perciò il meccanismo ipotizzato per la reazione tra DAC e guaiacolo per l'ottenimento del para e orto eugenolo è mostrato nello *Schema 3.3*.



Schema 3.3 Schema di reazione tra DAC e guaiacolo.

A seguito delle considerazioni riportate, è stato deciso di aumentare la temperatura di conduzione delle prove, al fine di velocizzare la trasposizione del gruppo allilico e verificare se fosse possibile ottenere un miglioramento nelle rese di eugenoli per tempi inferiori. Come accennato precedentemente, per superare i limiti di temperatura imposti sia dal bagno d'olio che dalla temperatura di ebollizione del DAC (circa 180 °C a 1 atm), le prove successive sono state condotte in autoclave, in modo da poter aumentare la pressione e raggiungere così temperature maggiori.

3.2.5 Prove in autoclave

In seguito, sono state effettuate alcune prove in autoclave, sistema chiuso che consente di raggiungere velocità di agitazione maggiori e soprattutto temperature superiori a 180 °C, grazie alla possibilità di essere caricato con una sovrappressione iniziale, raggiunta con azoto. L'obiettivo era quindi quello di approfondire in che modo

un'elevata temperatura influisse sulla velocità delle due diverse reazioni in gioco, ovvero la reazione di allilazione e la trasposizione di Claisen. I test sono stati eseguiti confrontando due rapporti molari di alimentazione DAC/guaiacolo: 2:1 e 1:1 e aumentando la temperatura fino a 200°C. I risultati sono mostrati nel *Grafico 3.7*.

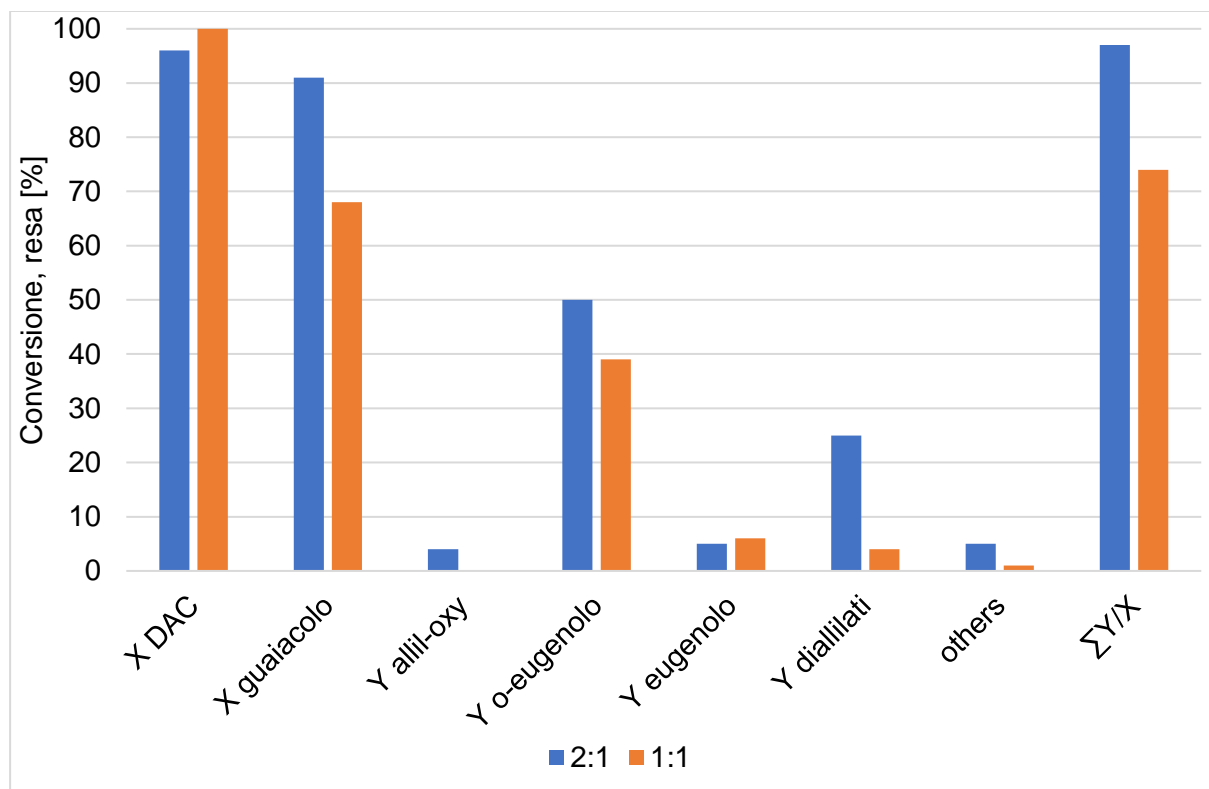


Grafico 3.7 Prove in autoclave.

Condizioni operative: $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_m = 15\text{ bar}$, agitazione = 700 rpm, $t = 2\text{ h}$, rapporto molare DAC/Guaiacolo/ $\text{K}_2\text{CO}_3 = 2:1:0,03$ (blu); $1:1:0,03$ (arancione).

Dal grafico si può osservare come per un rapporto equimolare la conversione del guaiacolo dopo 2 ore di reazione sia circa del 68%, valore significativamente maggiore di quello ottenuto nella prova in cui la temperatura è stata settata a 180 °C (*Grafico 3.5*) in cui tale dato si attestava su valori intorno al 45%. Questo risultato rappresenta un primo miglioramento dovuto alla temperatura che velocizza la cinetica della reazione. Un dato più interessante è sicuramente l'assenza di *allil-oxy* già solo dopo due ore di reazione, a significare che la trasposizione di Claisen a queste temperature è maggiormente favorita. Un innalzamento della temperatura, quindi, dà un effetto positivo sulla velocità della reazione e permette un netto miglioramento nelle rese di eugenoli per tempi di reazione più brevi.

Focalizzandosi invece sulla conversione del DAC, si può notare che essa giunge a valori superiori al 90% in entrambe le prove, anche quando il carbonato viene alimentato in eccesso. Questo significa che l'aumento della temperatura non favorisce

solo la reazione di allilazione desiderata, ma anche reazioni parassite, come ad esempio oligomerizzazioni del DAC.

Infine, è importante notare che, come accadeva nel sistema a 180 °C (*Paragrafo 3.2.4*), anche nelle prove in autoclave il rapporto equimolare ha dato i risultati migliori in termini di selettività in eugenoli.

In conclusione, nonostante le reazioni parassite che coinvolgono il DAC, la temperatura di 200 °C è sicuramente la più performante tra quelle testate al fine di ottenere prodotti monoallilati all'anello benzenico.

3.2.6 Screening di solventi

Una volta fissati i parametri operativi ottimali per la reazione è stata valutata la possibilità di utilizzare un solvente, al fine di valutare se quest'ultimo possa avere un effetto positivo nel limitare le reazioni parassite di oligomerizzazione di DAC oppure nell'indirizzare la trasposizione di Claisen verso l'eugenolo piuttosto che verso l'*o*-eugenolo. Infatti, nelle prove svolte nell'autoclave, i due isomeri si sono sempre formati con un rapporto molare di circa 10:1 in favore dell'*o*-eugenolo. Sono stati testati principalmente tre solventi a questo scopo: acetonitrile, ciclopentil metil etere (CPME) e γ -valerolattone (GVL). Sia il CPME che il GVL (*Figura 3.2*) stanno trovando sempre più spazio come solventi per la loro derivazione bio-based, la bassa tossicità e bassa volatilità, rappresentando quindi solventi ideali per sostituire solventi pericolosi come THF, Et₂O o N,N-dimetilformammide (DMF).^{49,50} In particolare, il GVL è ottenibile da biomasse; infatti, si può produrre per riduzione con H₂ dall'acido levulinico, uno dei principali derivati ottenibili da cellulosa ed emicellulosa.⁵¹

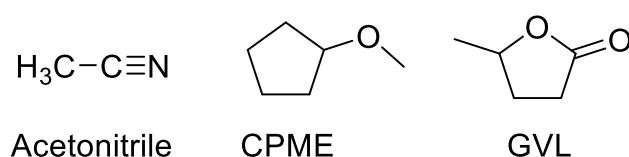


Figura 3.2 Solventi testati.

Le prove sono state condotte in autoclave nelle condizioni ottimizzate in precedenza; i risultati sono mostrati nel seguente *Grafico 3.8*.

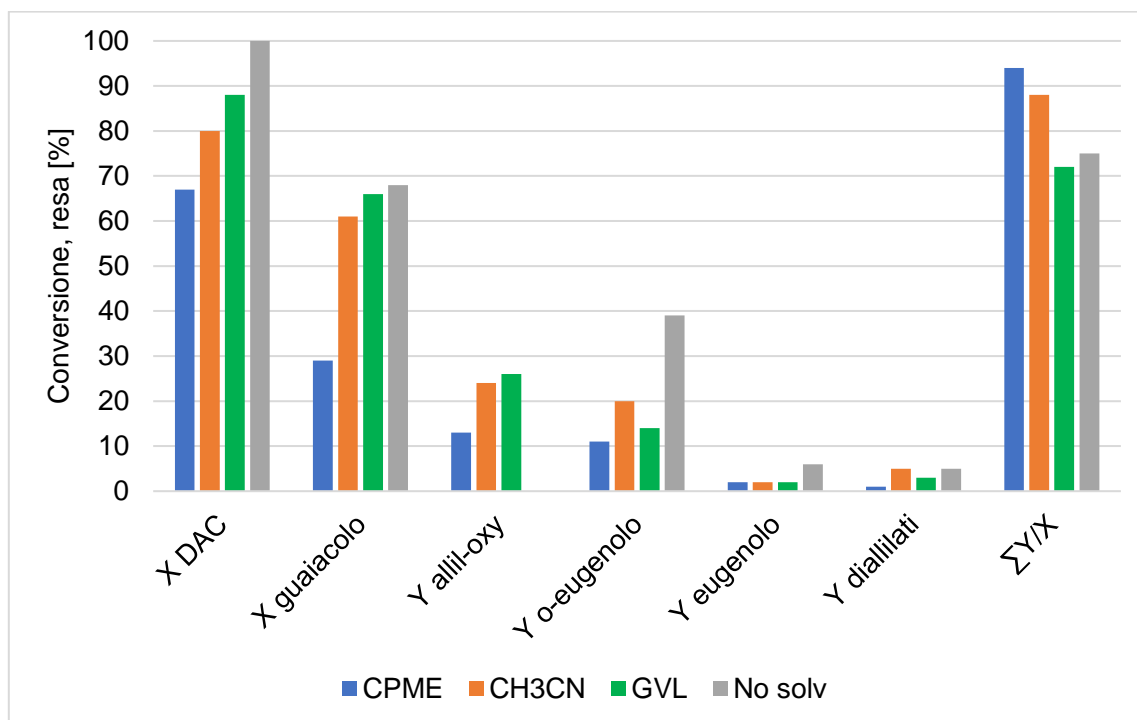


Grafico 3.8 Studio dell'effetto del solvente utilizzato.
 Condizioni operative: $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_{in} = 15\text{ bar}$, velocità di agitazione = 700 rpm, $t = 2\text{ h}$, rapporto molare DAC/Guaiacolo/ K_2CO_3 /solvente = 1:1:0,03:10.

Dai risultati ottenuti si può in generale assumere che la presenza di un solvente porti ad ottenere valori di conversione di DAC inferiori rispetto alle prove svolte in sua assenza: probabilmente la diluizione del carbonato contribuisce a limitare le reazioni parassite di oligomerizzazione sui doppi legami. La conversione del guaiacolo, invece, sembra risentire solo moderatamente della presenza del solvente quando questo è GVL o acetonitrile. Inoltre, anche la velocità e l'efficienza di trasposizione dell'allile ne risente, infatti è presente ancora *alli-oxy* non convertito a differenza del test condotto in massa, ossia senza solventi aggiuntivi. Infine, il meccanismo della trasposizione sembra non essere influenzato in alcun modo dai solventi, tanto che il rapporto tra o-eugenolo ed eugenolo rimane sempre intorno al 10:1. Per questi motivi, nonostante alcuni solventi siano promettenti in termini di conversione più selettiva di DAC e di bilanci in termini di somma delle rese dei prodotti derivati dall'aromatico/conversione dell'aromatico, la scelta di aggiungere al sistema un solvente è stata, per il momento, accantonata.

3.2.7 Prove in catalisi eterogenea

Estendendo lo studio di questa reazione alla catalisi eterogenea, sono stati testati catalizzatori a base di ossidi metallici, in particolare MgO, ZnO e un ossido misto MgAlO (sia commerciale che di sintesi) effettuando prove mirate per delineare le condizioni ottimali di reazione.

Prove preliminari nel pallone

Inizialmente, le prove sono state condotte nel pallone testando l'ossido di magnesio e l'ossido di zinco. Rispetto alla catalisi omogenea, l'agitazione durante le prove è stata aumentata a 700 rpm al fine di evitare che vi fossero problemi legati alla diffusione dei reagenti nel catalizzatore. Questo valore è stato adottato da studi precedenti e rappresenta il limite superiore, in termini di numero di giri massimali, gestibili dal nostro sistema. I risultati, ottenuti dopo 24 ore di reazione a 180°C, sono riportati nel seguente *Grafico 3.9*

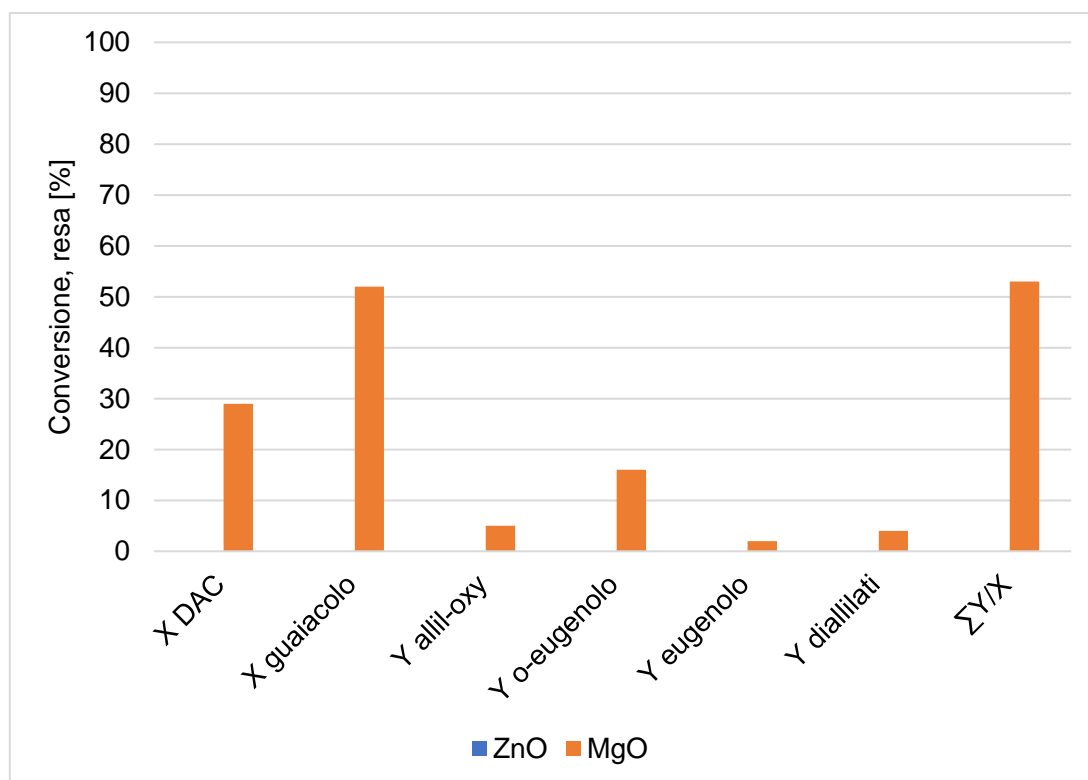


Grafico 3.9 Prove preliminari in catalisi eterogenea.

Condizioni operative: T = 180 °C, rapporto molare DAC/Guaiacolo = 2:1, agitazione = 700 rpm, quantità catalizzatore = 5% w/w, t = 24h.

Dal grafico si può notare che la conversione del guaiacolo con ZnO (area superficiale, $A_s = 6 \text{ m}^2/\text{g}$) è nulla anche dopo 24 h di reazione per cui non sono state effettuate ulteriori prove con questo materiale.

Utilizzando invece MgO ($A_s = 35 \text{ m}^2/\text{g}$) si raggiunge una conversione intorno al 50% del reagente limitante. Per quanto riguarda le rese, rispetto alle prove svolte in catalisi omogenea, il prodotto principale è l'*o*-eugenolo, nonostante la trasposizione non sia totale data la presenza dell'intermedio *allil-oxy*. Da queste prove preliminari appare evidente come sia necessario un aumento della temperatura, sia per attivare maggiormente il catalizzatore sia per convertire totalmente l'*allil-oxy*. È importante notare anche come ci sia un grave ammanco al bilancio di materia, per spiegare il quale è stato ipotizzato che parte del guaiacolo sia rimasto adsorbito su una parte dei forti siti basici del catalizzatore.

Prove in autoclave

Come effettuato nella catalisi omogenea, per poter condurre la reazione a temperature più elevate sono state svolte delle prove in autoclave. In questo sistema, oltre all'MgO è stato testato un ossido misto di magnesio e alluminio (Mg/Al/O) in modo da modulare la basicità del catalizzatore per cercare di ottenere migliori bilanci di materia. È infatti noto in letteratura come l'ottenimento di ossidi misti di Mg e altri metalli permetta di modulare le proprietà superficiali del materiale. In particolare, sono stati utilizzati un ossido misto Mg/Al/O commerciale ($A_s = 31 \text{ m}^2/\text{g}$) e un ossido misto Mg/Al/O di sintesi ($A_s = 199 \text{ m}^2/\text{g}$) entrambi ottenuti dalle calcinazioni dei corrispettivi precursori: le idrotalciti.

In tutte le prove in autoclave è stata impostata la temperatura massima raggiungibile da questo sistema, ovvero 220 °C. Il limite è dovuto alla guarnizione in Teflon, che a temperature superiori inizia a rammollire rischiando di non garantire la tenuta della pressione nell'autoclave. Inoltre, consapevoli che ad elevate temperature il DAC viene consumato velocemente da reazioni parassite, per questi test è stato scelto un rapporto molare DAC/Guaiacolo di 2:1. I risultati di queste prove di confronto tra i catalizzatori sono riportati nel seguente *Grafico 3.10*.

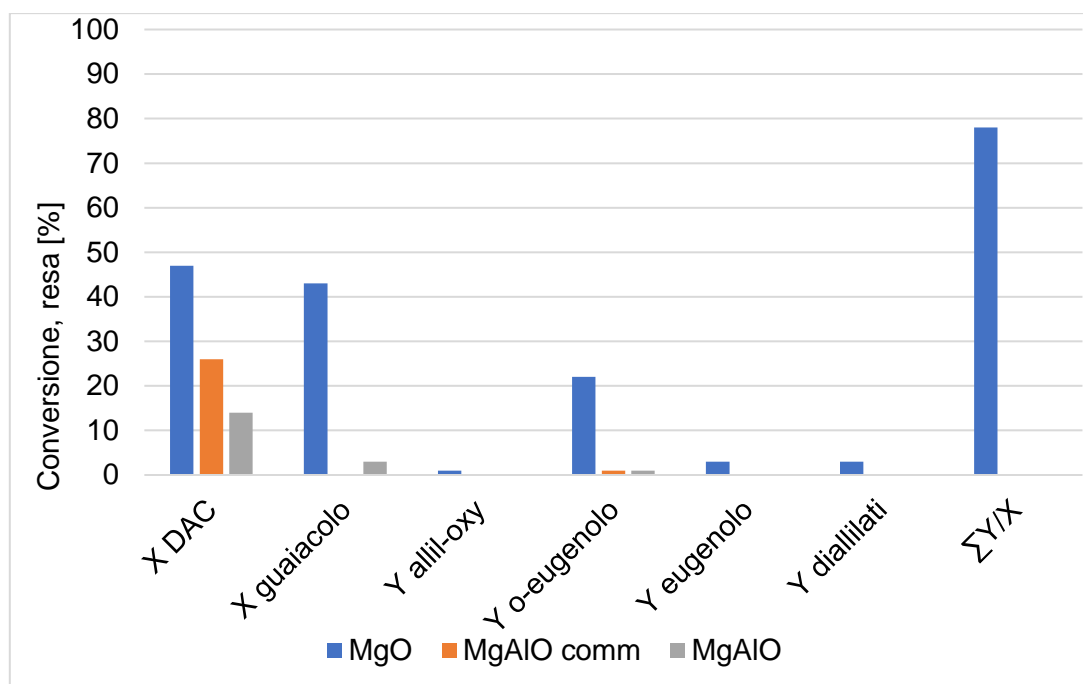


Grafico 3.10 Prove in autoclave in catalisi eterogenea.

Condizioni operative: $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, rapporto molare DAC/Guaiacolo = 2:1, agitazione = 700 rpm, quantità catalizzatore = 5% w/w, $P_{in} = 15\text{ bar}$, $t = 6\text{ h}$.

Dal grafico riportato si può osservare che i catalizzatori eterogenei testati non sono particolarmente attivi alle condizioni testate. Soltanto nel caso di MgO si riesce ad attivare la reazione e, una volta trascorse le 6 ore, ottenere una conversione di guaiacolo intorno al 40%, mentre gli ossidi misti hanno fornito conversioni nulle o molto limitate dell'aromatico. La resa in *allil-oxy* è inferiore al 1%, a beneficio della resa in eugenoli che supera il 20%, probabilmente grazie alla temperatura elevata che favorisce la trasposizione. Anche in questo sistema con catalisi eterogenea il prodotto principale è l'*o*-eugenolo, che si presenta nuovamente in rapporto molare 10:1 rispetto all'eugenolo.

Purtroppo, l'ossido misto Mg/Al/O non sembra riuscire a catalizzare la reazione in queste condizioni, vanificando la possibilità di verificare se una diminuzione della forza dei siti basici potrebbe offrire un miglioramento nel bilancio di materia.

Un'ulteriore considerazione di rilievo è che, nonostante sia stato utilizzato un rapporto 2:1 e non ci siano prodotti derivanti da allilazioni consecutive, la conversione del DAC risulta essere superiore a quella del guaiacolo. Inoltre, al termine della prova, quando il catalizzatore è stato separato dalla miscela di reazione, è stato recuperato un solido grigio, in contrasto con il colore bianco del MgO. Oltre a ciò, la quantità recuperata è sempre risultata molto maggiore rispetto alla quantità di catalizzatore caricato per la prova. Queste evidenze hanno portato ad ipotizzare che vi sia una notevole quantità

di prodotti pesanti che rimane adsorbita sul catalizzatore. Al fine di approfondire l'entità di questo fenomeno, sono state effettuate delle analisi termogravimetriche (TGA) sui catalizzatori di MgO scaricati. Questa tecnica consiste nella misurazione continua della variazione di massa di un campione di catalizzatore in funzione della temperatura. Il risultato di tale analisi è un termogramma in cui viene riportata la variazione di peso (asse y), dovuta al desorbimento o alla degradazione termica/ossidativa delle sostanze adsorbite, in funzione della temperatura (asse x). In particolare, il campione di MgO è stato scaldato in aria fino a 720 °C con una rampa di 10 °C/min. Il grafico ottenuto è riportato in *Figura 3.3*.

Dal grafico si può osservare un'importante perdita in peso pari all'80% che inizia a 360 °C. Questo dato non si può spiegare considerando solamente l'adsorbimento di guaiacolo (il cui bilancio, in termini di somma rese/conversione, è pari all'80%) ma è dovuto probabilmente all'adsorbimento massiccio di oligomeri, derivanti da reazioni parassite del DAC, sulla superficie del catalizzatore. Osservando il grafico intorno ai 415 °C, si può notare una leggera diminuzione della temperatura. Questo fenomeno potrebbe essere associato al fatto che nel pan su cui è caricato il campione a quella temperatura avviene una degradazione di alcuni composti pesanti molto velocemente. Attraverso un'analisi DSC mostrata in *Figura 3.4* è stato possibile dimostrare che la degradazione che avviene in aria a 400 °C è fortemente esotermica. Per questo motivo, lo strumento, per rispettare la rampa impostata dal metodo, durante la degradazione smette di scaldare il pan. Quando la degradazione termina lo strumento ha un piccolo assestamento che si riflette una diminuzione della temperatura.

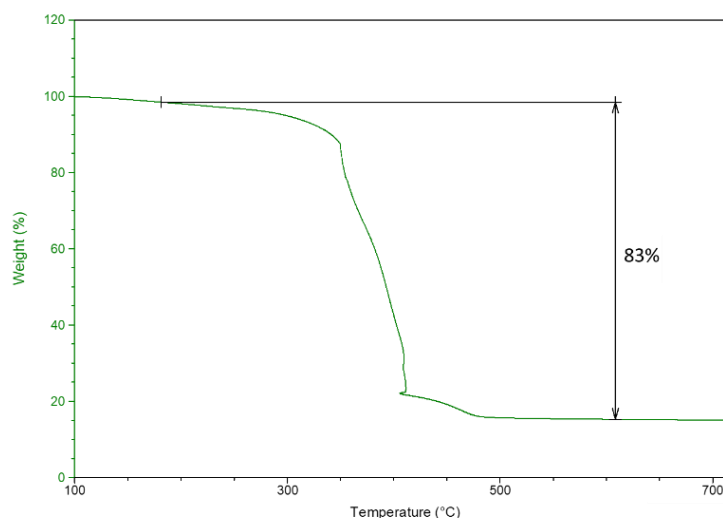


Figura 3.3 Termogramma del MgO post reazione (aria superficiale specifica 35 m²/g).

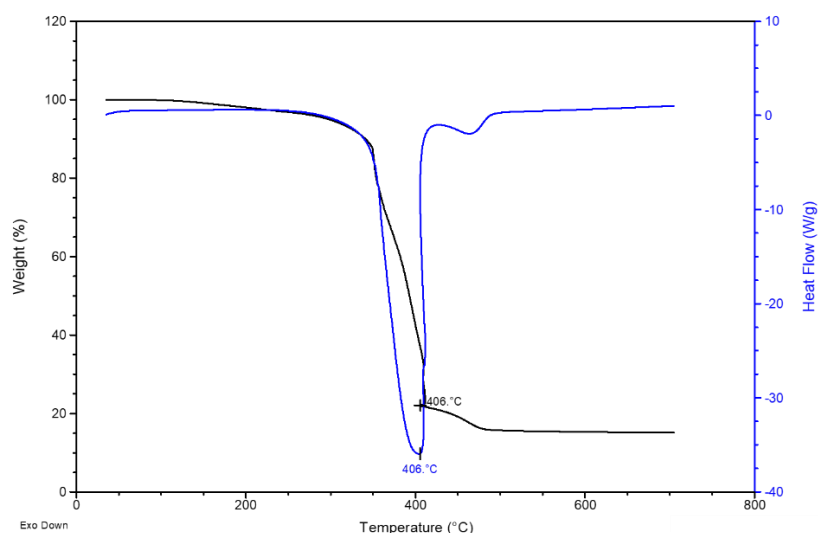


Figura 3.4 Confronto tra analisi TGA e relativa DSC del MgO post reazione.

Successivamente, con l'intento di aumentare la conversione di guaiacolo e le rese in eugenoli e non potendo alzare ulteriormente la temperatura, è stato aumentato il tempo di conduzione della prova da 6 a 24 ore. I risultati sono riportati nel seguente *Grafico 3.11*.

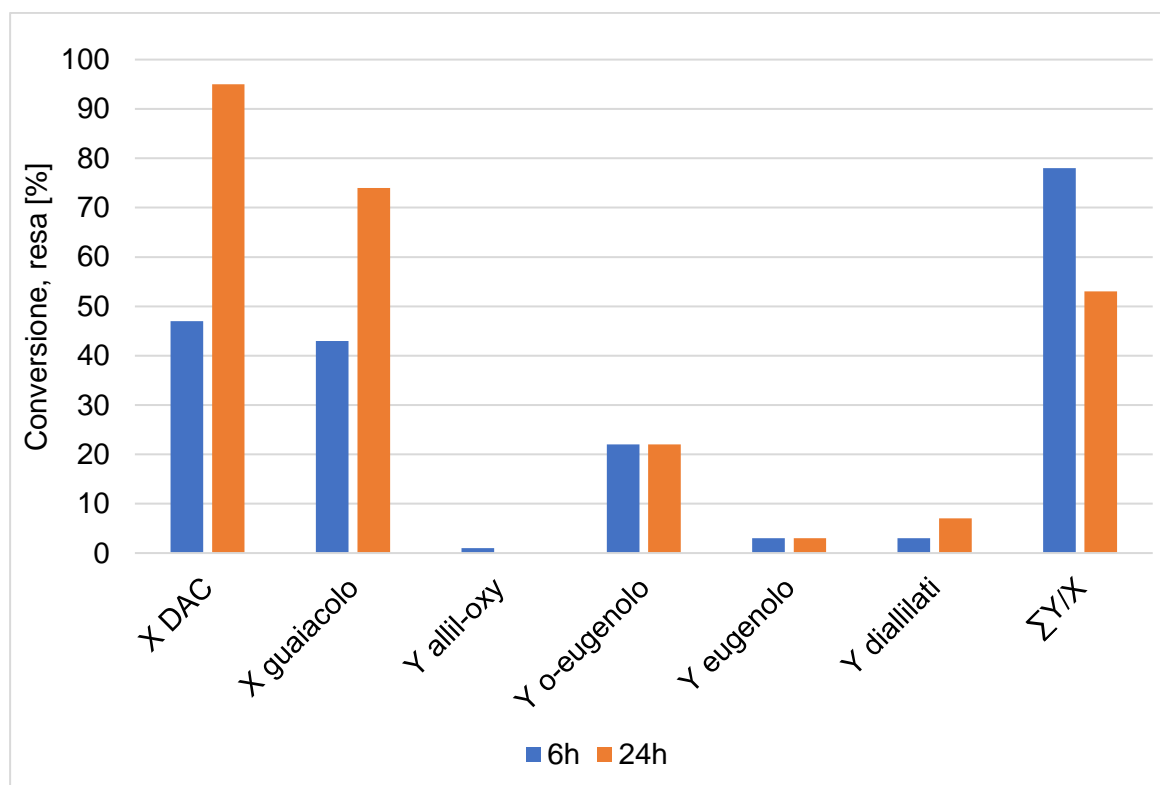


Grafico 3.11 Effetto del tempo di reazione.

Condizioni operative: $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, rapporto molare DAC/guaiacolo = 2:1, agitazione = 700 rpm, quantità MgO = 5% w/w, $P_{in} = 15\text{ bar}$.

Come si può osservare dal grafico, dopo le ventiquattro ore di reazione si ottiene una conversione più elevata sia per il DAC che per il guaiacolo. Questo aumento di

conversioni non è tuttavia dovuto alla reazione di allilazione desiderata, bensì a reazioni parassite che consumano reagenti e prodotti portando a composti pesanti non rilevati. Un altro aspetto da considerare sono le prove in TGA; infatti, come visto precedentemente, il catalizzatore già dopo sei ore risulta essere quasi totalmente ricoperto di prodotti pesanti che rendono impossibile l'accesso del guaiacolo ai siti basici. Per questo motivo, un aumento del tempo di conduzione della prova non si riflette in un aumento delle rese dei prodotti.

Successivamente, è stato deciso di testare come catalizzatori eterogenei delle zeoliti con caratteristiche basiche. Le zeoliti sono impiegate per un'ampia gamma di processi dalla semplice essiccazione fino a complicate reazioni catalitiche. Il principale vantaggio delle zeoliti nelle reazioni di alchilazione, rispetto a un diverso tipo di catalizzatore, è che può significativamente influenzare la selettività dei prodotti grazie alla sua struttura microporosa.⁴⁸ Per questi motivi, sono state scelte due tipi di zeolite: una NaY e una Na-mordenite. I risultati sono riportati nel seguente *Grafico 3.12*

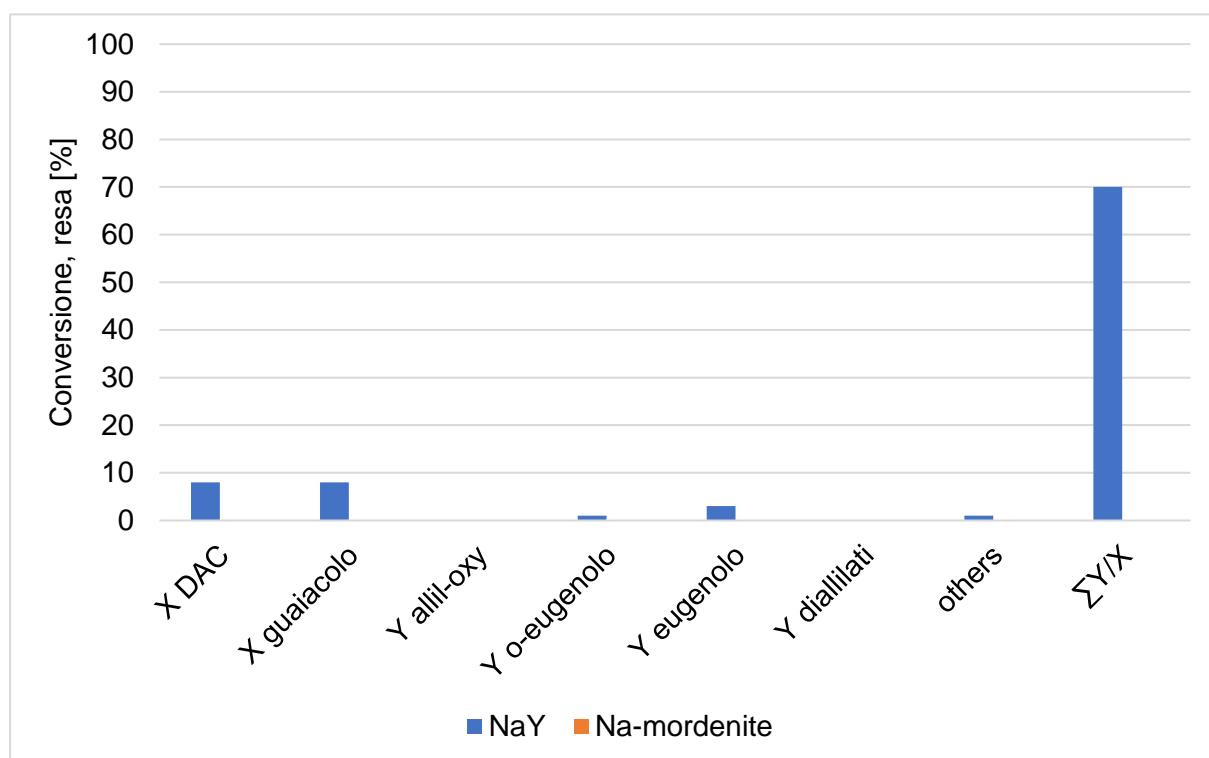


Grafico 3.12 Prove in catalisi eterogenea con zeoliti.
 Condizioni operative: $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, rapporto molare DAC/guaiacolo = 1:1, agitazione= 700 rpm, quantità catalizzatore = 5% w/w, $P_{in} = 15\text{ bar}$, $t = 6\text{ h}$.

Come è possibile osservare dal grafico le zeoliti non si sono rivelate una buona alternativa, in termini di rese, agli ossidi metallici testati in precedenza. Tuttavia, è importante notare che la zeolite NaY ha ottenuto una resa di eugenolo superiore

rispetto alla resa in *o*-eugenolo, invertendo la tendenza osservata nelle prove precedenti. Da questo dato si potrebbe ipotizzare che questo tipo di catalizzatore possa influenzare la trasposizione di Claisen e quindi potenzialmente aumentare le rese in eugenolo (il principale prodotto di interesse).

In conclusione, tra i catalizzatori testati l'unico ad avere una discreta attività nella reazione è l'MgO. La catalisi eterogena è sicuramente una via più attraente per una futura applicazione industriale, ma è al tempo stesso un fenomeno più complesso, poiché richiede una serie di stadi intermedi come fenomeni diffusivi e trasferimenti di materia. In questo studio, i catalizzatori testati non hanno ottenuto risultati promettenti perché, anche utilizzando un eccesso di DAC, la conversione del guaiacolo non ha mai superato il 50%. Oltre a ciò, i calcoli sulle rese dei prodotti rilevano spesso ammanchi al bilancio di materia dovuti principalmente a reazioni parassite che coinvolgono i reagenti.

3.3 Reazione tra DAC e catecolo

Prove preliminari

Grazie allo screening dei parametri operativi svolti sul guaiacolo, sul catecolo sono state effettuate esclusivamente delle prove mirate per verificare se la reazione nelle condizioni ottimali per l'altro substrato portasse a risultati analoghi. Per prima cosa, è stato studiato l'andamento della reazione nel tempo a 180°C e con un rapporto equimolare tra i reagenti. I risultati ottenuti sono raccolti in un grafico che mostra le conversioni dei reagenti e le rese dei prodotti in funzione del tempo (*Grafico 3.13*).

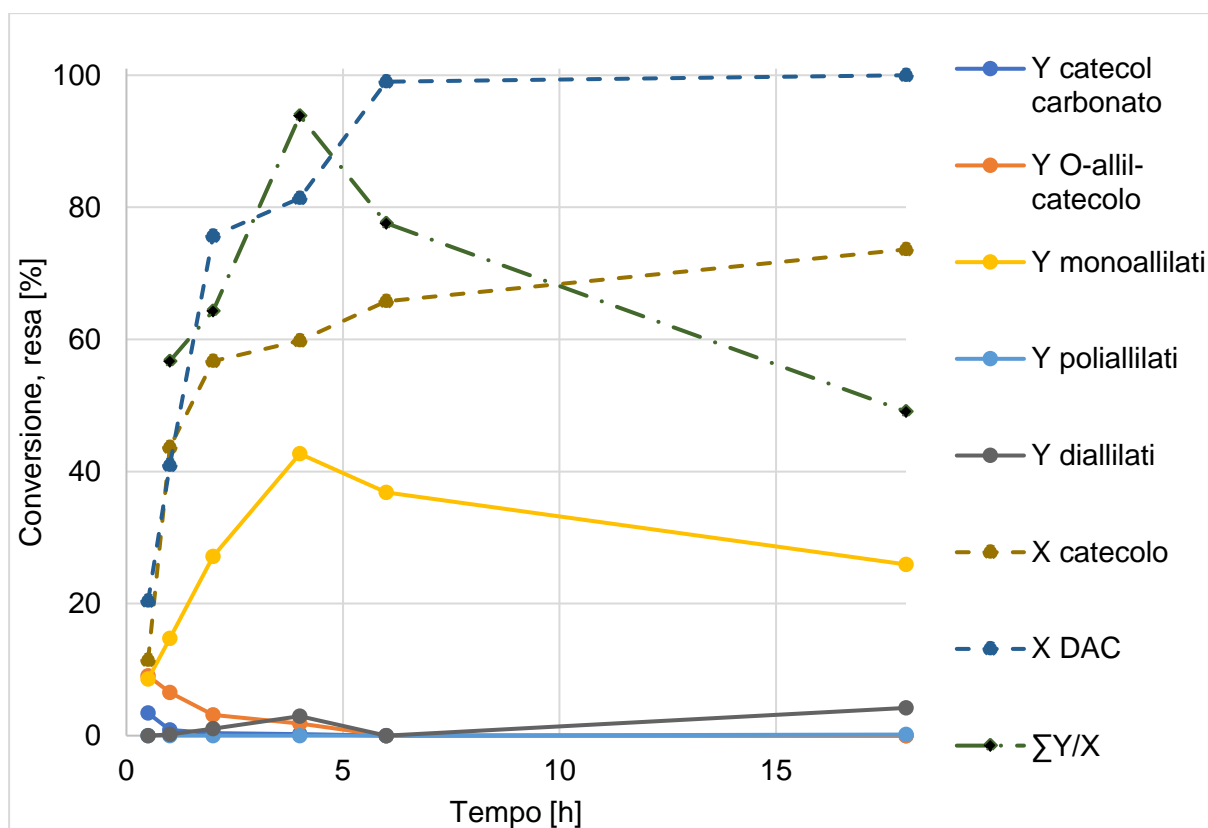
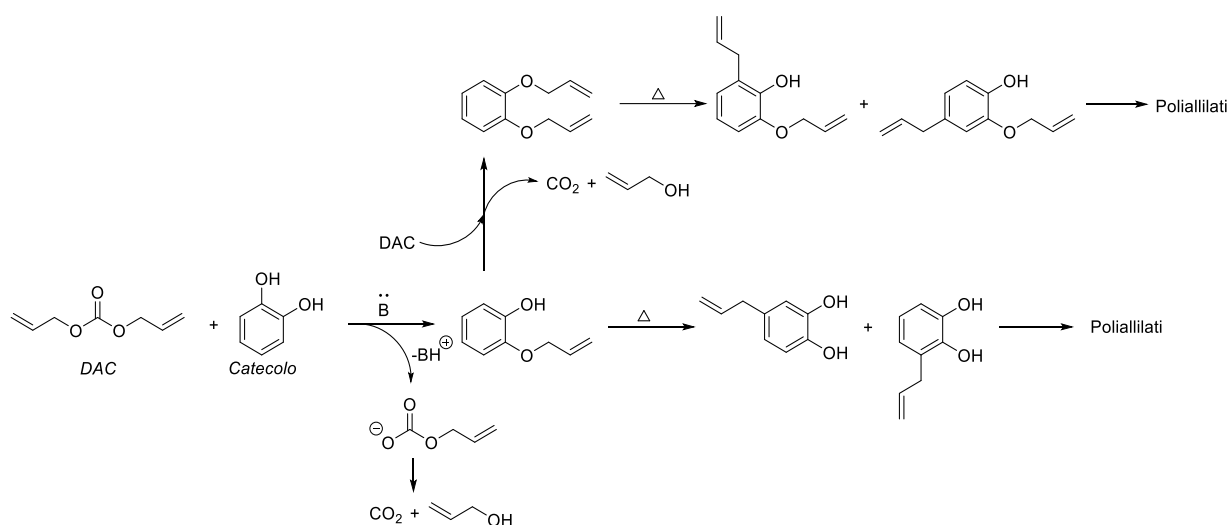


Grafico 3.13 Andamenti delle conversioni e rese della reazione tra DAC e catecolo in funzione del tempo. Condizioni operative: $T = 180\text{ }^{\circ}\text{C}$, velocità di agitazione = 350 rpm, rapporto molare DAC/Catecolo/ $\text{K}_2\text{CO}_3 = 1:1:0,03$.

Per semplificare il grafico i prodotti diallilati sono stati accorpati tra di loro e lo stesso tipo di raggruppamento è stato fatto per la classe dei poliallilati, dato il numero potenzialmente molto elevato di prodotti ottenibili. Tra i prodotti monoallilati, è stato distinto solo il prodotto allilato all'ossigeno. Come si può osservare anche in questo caso il prodotto allilato all'ossigeno si comporta come intermedio di reazione, essendo presente a tempi bassi di reazione per poi scomparire immediatamente quando la conversione del DAC diventa totale. È importante sottolineare che, a differenza di quanto osservato con guaiacolo, la resa nel prodotto allilato all'ossigeno rimane estremamente bassa, inferiore al 10% per tutto il tempo di reazione. Questo significa che il riarrangiamento è più efficiente e avviene più velocemente quando si utilizza il catecolo rispetto al guaiacolo. Si potrebbe quindi supporre che il gruppo in posizione orto al gruppo O-allile abbia un'influenza sulla velocità di trasposizione.

Per tempi di conduzione di quattro ore si riscontra una buona conversione del derivato fenolico (circa 60%) e una buona selettività nei prodotti monoallilati. Per tempi più lunghi di reazione, oltre ad avere una diminuzione dei prodotti monoallilati si osserva anche un drastico calo del bilancio di materia, probabilmente anche legato alla

produzione di poliallilati pesanti non quantificabili dal nostro sistema di analisi. Per questi motivi il meccanismo di reazione ipotizzato è mostrato nel seguente *Schema 3.4*



Schema 3.4 Schema di reazione tra DAC e catecolo.

Una volta approfondito l'andamento della reazione nel tempo è stata condotta una prova in autoclave per capire come un aumento di temperatura potesse influire sulle rese dei prodotti. La prova in autoclave, svolta a 200 °C, è stata confrontata con la prova svolta nel pallone nelle medesime condizioni, ma a temperatura inferiore (180 °C). I risultati sono visibili nel seguente grafico (*Grafico 3.14*).

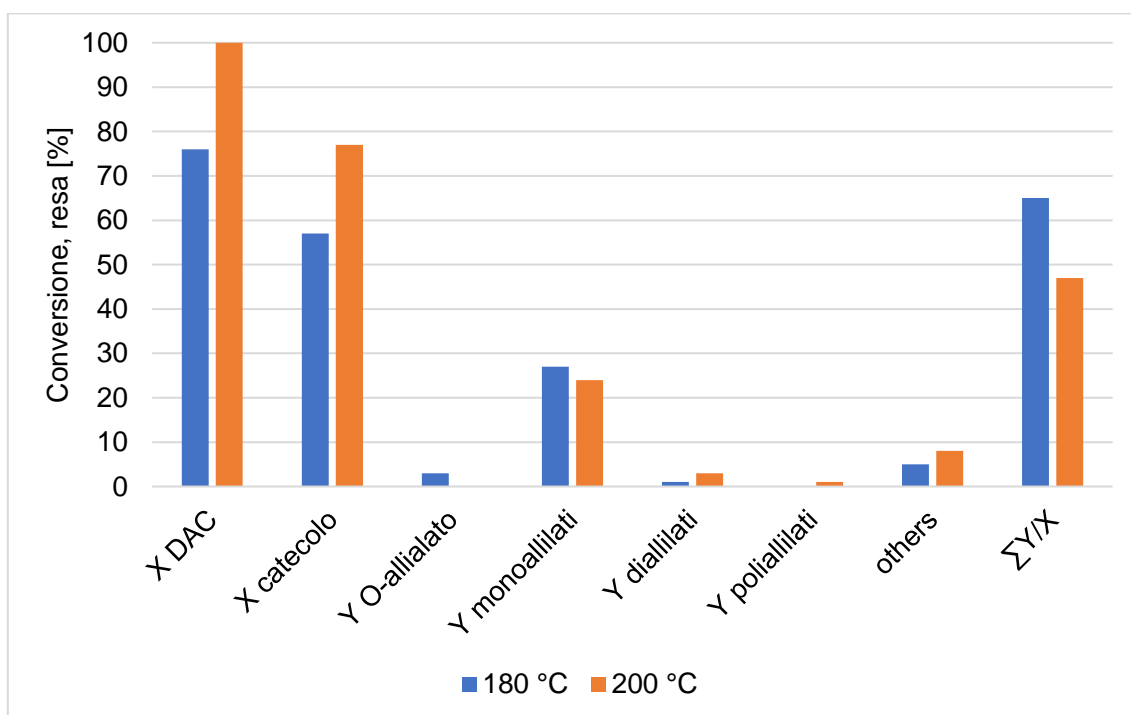


Grafico 3.14 Influenza della temperatura.

Condizioni operative: rapporto molare DAC/Catecolo/K₂CO₃ = 1:1:0,03, t = 2 h, agitazione = 700 rpm, P_{in} = 15 bar.

Come si può osservare dai risultati un aumento di temperatura favorisce la conversione di DAC e di catecolo, ma al tempo stesso si osserva un calo sia della selettività dei prodotti monoallilati che un peggior bilancio di materia; il primo è dovuto al fatto che la reazione, procedendo più velocemente, provoca un aumento dei prodotti poliallilati; il secondo calo è dovuto alle reazioni parassite che coinvolgo i reagenti e formano prodotti pesanti non analizzabili GC e quindi non rientrano nel calcolo del bilancio di materia. In sostanza, un aumento della temperatura favorisce la trasposizione di Claisen, infatti si può notare l'assenza dell'intermedio allilato all'ossigeno a 200 °C, ma provoca una diminuzione della selettività nei prodotti monoallilati, quindi la loro resa diminuisce.

3.4 Verifica dell'influenza del sostituente in posizione orto

A seguito dei risultati ottenuti con il catecolo è stato ipotizzato che il sostituente in posizione adiacente all'ossidrilile possa in qualche modo influenzare la velocità di trasposizione del gruppo allilico dall'ossigeno all'anello benzenico. Per verificare questa ipotesi sono state condotte diverse prove in autoclave nelle condizioni ottimali su diversi derivati fenolici: fenolo; *o*-cresolo; catecolo; guaiacolo (*Figura 3.5*).

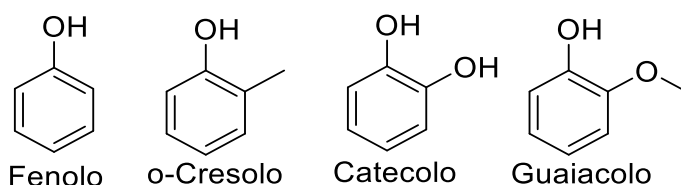


Figura 3.5 Substrati testati per la reazione di allilazione con DAC.

I dati relativi alle prove condotte nelle stesse condizioni ma su diversi substrati sono visibili nel grafico successivo (*Grafico 3.15*).

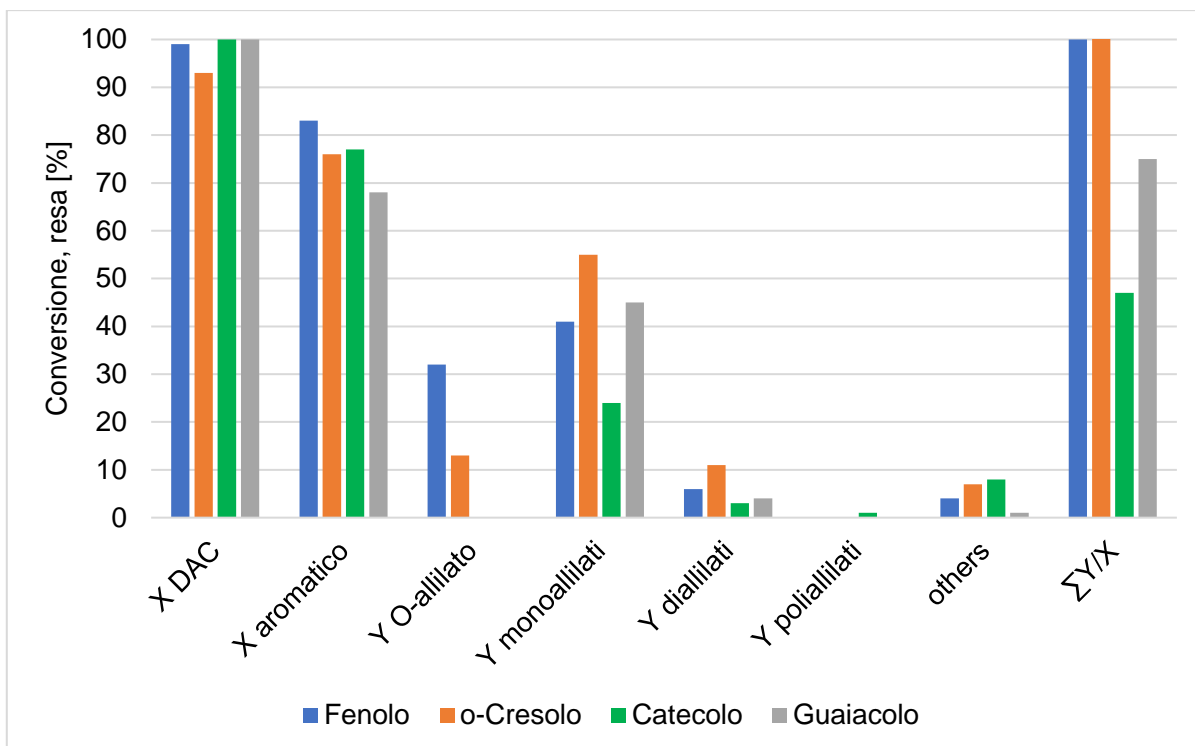


Grafico 3.15 Confronto delle reattività di diversi prodotti fenolici.
 Condizioni operative: $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P_m = 15\text{ bar}$, agitazione = 700 rpm, $t = 2\text{ h}$, rapporto molare
 DAC/aromatico/ $\text{K}_2\text{CO}_3 = 1:1:0.03$

Dal grafico si può osservare come per il fenolo e l'o-cresolo al termine della reazione sia ancora presente l'intermedio allilato all'ossigeno, mentre nel caso del catecolo e del guaiacolo l'intermedio sia completamente convertito. Dai risultati ottenuti si deduce che la trasposizione non è ostacolata dall'ingombro sterico del sostituente in posizione *orto*, infatti il fenolo, che in entrambe le posizioni *orto* presenta solo degli atomi di idrogeno, ha la resa maggiore nel prodotto monoallylato all'ossigeno. Al contrario, la presenza di un atomo di ossigeno in posizione *orto*, come nel caso del catecolo e del guaiacolo, sembra favorire la trasposizione. Servirebbero comunque ulteriori prove per confermare questo effetto e per capire come effettivamente il sostituente in *orto* può influire sul meccanismo e la velocità di trasposizione del gruppo allilico.

4. CONCLUSIONI

Il lavoro di ricerca presentato in questo elaborato di tesi ha avuto come obiettivo lo studio della reazione di allilazione di derivati fenolici, principalmente guaiacolo e catecolo, utilizzando diallilcarbonato come reagente alternativo agli agenti alchilanti tradizionali (alogenuri alchilici).

Con questo obiettivo, sono state eseguite prove in catalisi omogenea inizialmente sul guaiacolo, che hanno consentito di individuare i parametri operativi ottimali al fine di ottenere selettivamente i prodotti monoallilati di interesse comprendendo, al contempo, lo schema di reazione. In seguito, lo stesso studio è stato condotto per la catalisi eterogenea e, in un successivo momento, le condizioni ottimizzate sono state estese allo studio della reazione con il catecolo.

Dal confronto tra diversi catalizzatori omogenei, il carbonato di potassio ha dato migliori risultati in termini di conversione del reagente limitante e di rese dei prodotti. Questo risultato è stato attribuito alla miglior solubilità di questo carbonato inorganico nel DAC, essendo la reazione condotta in assenza di solvente.

Un secondo parametro esaminato è stato il rapporto molare tra i reagenti; inizialmente è stato testato un largo eccesso di DAC, successivamente diminuito fino ad arrivare ad un rapporto equimolare DAC/guaiacolo. I dati ottenuti dimostrano che un largo eccesso di DAC (DAC/guaiacolo = 10:1) porta a totale conversione del guaiacolo in tempi brevi, ma con selettività nei prodotti monoallilati particolarmente scarsa in quanto vengono favorite reazioni consecutive; al contrario, il rapporto equimolare ha dato i risultati migliori mostrando ottime selettività in eugenoli mantenendo comunque conversioni elevate.

Quando sono state condotte le prove per investigare l'effetto della temperatura, il sistema con pallone e bagno d'olio ha consentito di effettuare uno screening fino a 180°C. A queste temperature è stato osservato che il prodotto principale formatosi è stato l'*allil-oxy*, ovvero l'intermedio ottenuto dalla reazione di allilazione all'ossigeno. A seguito di questi risultati, sono state effettuate ulteriori prove utilizzando un'autoclave, sistema che ha permesso di raggiungere temperature più alte lavorando in presenza di una pressione di azoto. I dati raccolti da questi test sono risultati particolarmente interessanti, in quanto, a parità delle altre condizioni operative, già una temperatura di 200 °C ha permesso una totale conversione dell'*allil-oxy*, dando come prodotto principale l'*o*-eugenolo.

Sulla base di questi risultati sono state poi effettuate delle prove al fine di valutare l'utilizzo di un catalizzatore eterogeneo. I catalizzatori testati sono stati ossidi metallici, tra cui MgO, ZnO e MgAlO, e due tipi di zeoliti con caratteristiche basiche, ovvero una NaY e una Na-mordenite. Lo studio di questi catalizzatori ha dato risultati insoddisfacenti in quanto le conversioni di guaiacolo non mai hanno superato il 5-10%, ad eccezione dell'MgO, che ha ottenuto conversioni intorno al 50%. Oltre a ciò, per raggiungere tali valori e attivare quindi il catalizzatore, è stato necessario incrementare la temperatura fino a 220 °C. Allo stesso tempo, la temperatura più elevata ha portato ad una diminuzione del bilancio al carbonio, fenomeno associato a reazioni parassite come, ad esempio, oligomerizzazioni del DAC. Analisi TGA condotte sui catalizzatori scaricati hanno rivelato che i prodotti pesanti ottenuti si adsorbono sul catalizzatore, disattivandolo. Per questi motivi, le rese in eugenoli non sono mai state più elevate del 30%.

I risultati ottenuti aprono la possibilità di proseguire questo percorso di ricerca; in primo luogo, risulta fondamentale comprendere quali reazioni parassite coinvolgono il diallilcarbonato, in modo da individuare le condizioni operative ottimali per evitarle (compresa, ad esempio, l'introduzione di un solvente). Infine, si potrebbe pensare di abbandonare l'idea di effettuare la reazione *one-pot fino agli eugenoli* e quindi dividere le due reazioni tra allilazione all'ossigeno e trasposizione. In questo modo, si potrebbe lavorare alla temperatura di 180 °C nel primo step, dove è presente il carbonato, per evitare reazioni parassite ad esso legate e così isolare l'intermedio allilato all'ossigeno. In seguito, il secondo step si potrebbe effettuare a temperature più elevate per favorire la trasposizione di Claisen e convertire selettivamente tutto l'intermedio nei prodotti monoallilati all'anello senza preoccupazioni delle reazioni parassite di poliallilazione o oligomerizzazione del DAC.

5. PARTE SPERIMENTALE

5.1 Procedura di conduzione delle prove

Reazioni a pressione atmosferica

Le reazioni a pressione atmosferica sono state effettuate in un pallone a due colli in bagno d'olio e munito di refrigerante. Il sistema viene mostrato in *Figura 5.1*.

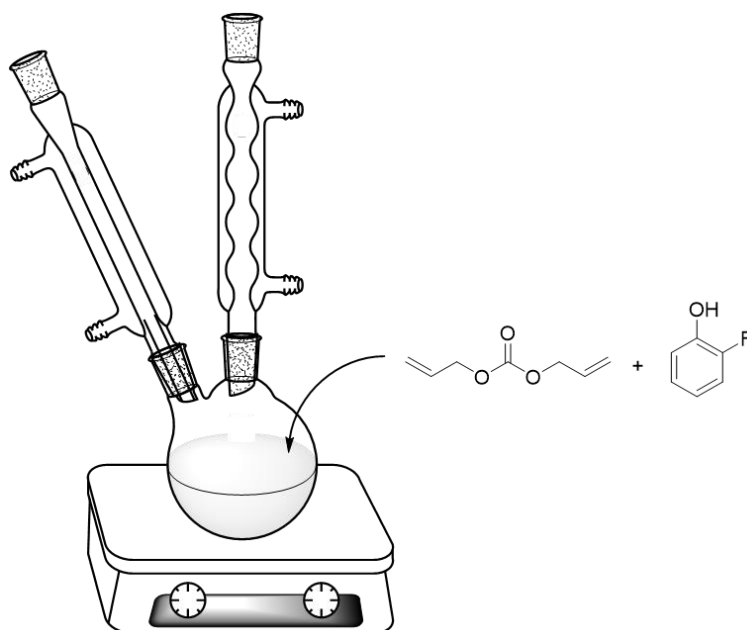


Figura 5.1 Sistema utilizzato per le reazioni a pressione atmosferica.

La procedura utilizzata per la conduzione delle prove è sempre la stessa: si caricano i reagenti e il catalizzatore in assenza di solvente nel pallone; successivamente, si pone il sistema nel bagno d'olio termostato alla temperatura di reazione. La temperatura è stata monitorata e mantenuta costante mediante una piastra riscaldante dotata di termocoppia immersa nel bagno d'olio. La miscela di reazione viene mantenuta sotto agitazione attraverso un'ancoretta magnetica.

Al termine della prova, il pallone viene sollevato dal bagno d'olio e lasciato raffreddare, aggiungendo poi acetonitrile come solvente per recuperare tutto il grezzo di reazione. A questo punto, la miscela viene introdotta in un matraccio da 100 mL e portata a volume, poi ne viene prelevata un'aliquota e, previa l'aggiunta dello standard interno, viene ulteriormente diluita ed analizzata al gascromatografo.

Reazioni svolte in pressione

Le reazioni ad alta pressione sono state condotte usando un'autoclave in acciaio inossidabile (*Figura 5.2*).

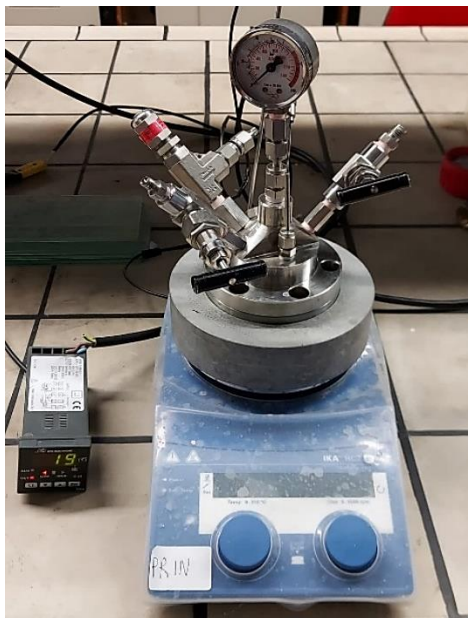


Figura 5.2 Autoclave impiegata per svolgere le prove sotto pressione di azoto.

L'autoclave è fornita di due linee per i gas: la prima, munita di una valvola di regolazione, viene utilizzata per mettere in pressione l'autoclave e/o alimentare reagenti gassosi; la seconda è invece una linea di uscita, sulla quale è presente una valvola di regolazione per abbassare la pressione al termine della reazione. La pressione viene misurata tramite un manometro ed è presente una valvola di sicurezza (impostata a 60 bar) per evitare che si sviluppino pressioni troppo elevate all'interno dell'autoclave. La temperatura viene letta da una termocoppia mentre il riscaldamento è gestito da una piastra riscaldante, anch'essa munita di termocoppia, la quale indica e controlla la temperatura. L'agitazione avviene tramite un'ancoretta magnetica.

Al termine della prova, il work-up della reazione è pressoché identico alle prove effettuate nel pallone: l'autoclave viene velocemente raffreddata in un bagno di ghiaccio e il grezzo di reazione recuperato fino ad un volume finale 100 mL di acetonitrile, per poi procede con la preparazione del campione in maniera analoga a come descritto per le prove a pressione atmosferica.

5.2 Principi di funzionamento delle strumentazioni

Le analisi dei prodotti di reazione sono state condotte utilizzando principalmente due strumenti: un gascromatografo (GC) ed un gascromatografo accoppiato ad uno spettrometro di massa GC-MS.

5.2.1 GC

La gascromatografia è una tecnica cromatografica impiegata a scopo analitico, basata sulla ripartizione dei componenti di una miscela da analizzare tra una fase stazionaria e una fase mobile gassosa, in funzione della diversa affinità di ogni sostanza della miscela con le due fasi. Le miscele da separare possono essere costituite da gas o da liquidi che però devono essere vaporizzabili e, soprattutto, termostabili. La stabilità termica alle temperature di vaporizzazione è un requisito necessario poiché, se i composti subissero delle decomposizioni termiche, si effettuerebbe un'analisi dei prodotti di decomposizione termica e non dei composti di partenza.

I reagenti e i prodotti sono stati analizzati con un gascromatografo Thermo Focus GC dotato di rivelatore a ionizzazione a fiamma (FID), di cui uno schema a blocchi è riportato in *Figura 5.3*.

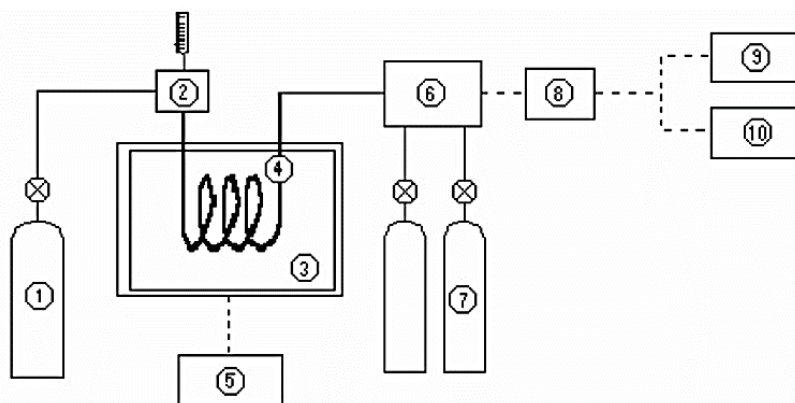


Figura 5.3 Schema a blocchi del gascromatografo.

Nella *Figura 5.3* si possono individuare principalmente 10 componenti:

1. Bombola gas carrier (azoto);
2. Blocco iniettore;
3. Camera termostata;
4. Colonna cromatografica;
5. Sistema elettronico di controllo della temperatura della camera con “programmatore lineare della temperatura”;

6. Rivelatore a ionizzazione a fiamma (FID);
7. Bombe di gas (H₂ e aria) per il rivelatore FID;
8. Elaborazione elettronica del segnale del rivelatore;
9. Registratore;
10. PC interfacciato al gascromatografo.

Struttura e funzionamento dell'iniettore

L'iniettore è una piccola "scatola" chiusa riscaldata in testa alla colonna, nella quale viene depositato e vaporizzato il campione prima di entrare nella colonna. L'iniettore può lavorare in due modi: *split* e *splitless*. Mentre nel primo caso una frazione del campione viene spurgata, nel secondo caso la miscela viene inviata direttamente alla colonna. La funzione *split* si usa quando il campione è molto concentrato e potrebbe saturare la risposta del *detector*.

Nel nostro metodo di analisi l'iniettore, mantenuto a 280 °C, operava in modalità *split* (con uno *split ratio* 30:1) e il volume della soluzione iniettata era pari a 0,5 µL.

Struttura della camera colonna

È una camera termostata dove un sistema elettronico di controllo consente di programmare passaggi da diverse fasi isoterme tramite velocità di riscaldamento costanti (°C/min). In particolare, il metodo impiegato prevedeva una programmata di temperatura da un'iniziale isoterma di 2 minuti a 50 °C ed una successiva rampa di 15 °C/min fino a 280 °C, con isoterma finale di 5 minuti.

All'interno di questa camera è alloggiata la colonna. Il gascromatografo Thermo Focus è equipaggiato con una colonna capillare Agilent HP-5 (5% fenil- 95% metilsilossano) di 25 m di lunghezza, diametro esterno 320 µm e diametro interno 1,05 µm.

Struttura e funzionamento del rivelatore utilizzato (FID)

In un rivelatore a ionizzazione a fiamma (FID, Flame Ionization Detector) il gas di trasporto in uscita dalla colonna viene mescolato a idrogeno e ossigeno (aria) e bruciato. Quando una sostanza viene eluita e bruciata nella fiamma, i vapori vengono caricati elettricamente producendo ioni che vengono raccolti sulla superficie del *detector* generando una corrente elettrica che, amplificata, rappresenta il segnale del *detector*.

Metodo di analisi

Per ogni composto disponibile commercialmente o ottenibile tramite sintesi è stata effettuata una retta di taratura in un appropriato intervallo di concentrazioni, calcolato a partire dalla scala della reazione. Una volta preparati gli standard a concentrazioni note dei composti da analizzare sono stati ottenuti i singoli fattori di risposta, assumendo una correlazione lineare tra l'area del picco relativo ad una sostanza e la sua quantità, utilizzando come standard interno toluene, attraverso questa formula:

$$\frac{A}{A_{std}} = f * \frac{n}{n_{std}}$$

In cui A e A_{std} sono rispettivamente l'area del picco nel cromatogramma della sostanza in esame e dello standard interno, n è il numero di moli e n_{std} sono le moli dello standard. Infine, f è il parametro detto fattore di risposta.

Per le sostanze non disponibili in commercio, i fattori di risposta sono stati stimati a partire da quelli dei composti più simili disponibili in commercio.

Alla fine di ogni prova un'aliquota della soluzione contenente il grezzo di reazione e una quantità nota di standard veniva iniettata al GC. Dalle aree del cromatogramma e grazie ai fattori di risposta calcolati per ogni reagente e prodotto tramite le rette di taratura è possibile risalire al numero di moli, così da riuscire a quantificare ogni composto. Le conversioni (X) dei reagenti, le rese (Y) e le selettività (S) dei prodotti sono stati calcolati attraverso le formule seguenti:

$$X_{reagente} = \frac{n_{reagente}^{iniziali} - n_{reagente}^{finali}}{n_{reagente}^{iniziali}}$$

$$Y_{prodotto} = \frac{n_{prodotto}}{n_{reagente}^{iniziali}}$$

$$S_{prodotto} = \frac{n_{prodotto}}{n_{reagente}^{iniziali} - n_{reagente}^{finali}}$$

Un altro parametro valutato è il bilancio di materia che permette di valutare la formazione di eventuali composti pesanti che non si volatilizzerebbero nella gascromatografia. Nel nostro caso è stato scelto di non effettuare un classico bilancio al carbonio, ovvero verificare se la somma degli atomi di carbonio finali corrisponde alla somma degli atomi di carbonio iniziali. Questo perché nella nostra reazione si coproduceva CO₂ e alcol allilico. La prima è difficile da quantificare essendo gassosa, mentre l'alcol è abbastanza volatile ($T_{eb} = 90$ °C a pressione atmosferica) da poter

peggiore ulteriormente il bilancio al carbonio. Per superare questo problema si è deciso quindi di adottare un bilancio di materia basato sulle moli di aromatico calcolato come segue:

$$\text{Bilancio di materia} = \frac{\sum Y_{\text{prodotti aromatici}}}{X_{\text{reagente}}} * 100$$

5.2.2 GC-MS

La gascromatografia associata allo spettrometro di massa (GC-MS) unisce due tecniche analitiche: la gascromatografia e la spettrometria di massa; in questo modo sono possibili sia determinazioni qualitative che quantitative dei prodotti ottenuti. Il vantaggio dell'unione di queste due tecniche è sfruttare, da un lato, la separazione delle specie chimiche in fase gassosa nella colonna cromatografica e, dall'altro, l'identificazione immediata delle specie chimiche eluite grazie allo spettrometro di massa.

Lo spettrometro di massa è costituito da tre blocchi principali:

- La sorgente di ionizzazione;
- L'analizzatore quadrupolo per la separazione degli ioni formati;
- Il rivelatore.

Nella sorgente si formano gli ioni bombardando il gas uscente dalla colonna con un fascio di elettroni ad alta energia (circa 70 eV, generati da un filamento di Tungsteno). L'elevata energia trasferita dagli elettroni all'analita e la scarsa stabilità degli ioni molecolari portano alla rottura delle molecole in frammenti più piccoli (ionizzati a loro volta). Formando sia ioni positivi che negativi, solitamente si sceglie di rivelare solo i positivi. A questo punto, gli ioni vengono accelerati e focalizzati attraverso una serie di lenti (detti skimmers) verso il quadrupolo; esso è costituito da quattro cilindri metallici, i quali separano gli ioni in base al loro rapporto massa su carica (m/z) grazie a campi elettrici continui ed alternati a radiofrequenza. Infine, gli ioni vengono rivelati convertendo l'energia dovuta all'urto degli ioni stessi sulla superficie del detector.

Il risultato dell'analisi è un cromatogramma, nel quale è possibile conoscere anche un'indicazione della massa dell'eluito e/o dei suoi frammenti punto per punto. Il riconoscimento degli analiti avviene per confronto degli spettri della frammentazione delle molecole con spettri noti presenti nel database (*library*), che sono stati pubblicati dal NIST (*National Institute of Standards and Technology*).

Nel nostro laboratorio è presente un gascromatografo Agilent Technologies 6890 GC, equipaggiato con una colonna non polare (5% fenil – 95% metilsilossano) con dimensioni 30 m x 250 μm x 1,05 μm accoppiato con uno spettrometro di massa Agilent Technologies 5973. L'iniettore è settato in modalità *split* con uno *split ratio* 50:1, mantenuto a una temperatura di 280 °C. Il volume della soluzione iniettata era pari a 0.5 μL e il gas carrier utilizzato è elio.

Il metodo impiegato è analogo a quello impiegato per la quantificazione dei prodotti al GC: una iniziale isoterma di 2 minuti a 50 °C ed una successiva rampa di 20 °C/min fino a 280 °C con isoterma finale di 5 minuti.

5.3 Catalizzatori eterogenei impiegati

Sono stati impiegati nelle reazioni di catalisi eterogenea diversi tipi di ossidi metallici sui quali sono state svolte alcune caratterizzazioni.

Ossido di magnesio

Questo catalizzatore è stato sintetizzato precedentemente da gruppo di ricerca, e la misura dell'area superficiale specifica, determinata con il BET, è pari a 35 m^2/g .

Il diffrattogramma ottenuto dall'analisi XRD è riportato in *Figura 5.4*; dal confronto con il database è stata riconosciuta la corrispondenza con una fase cubica pura (reference code: 00-004-0829).

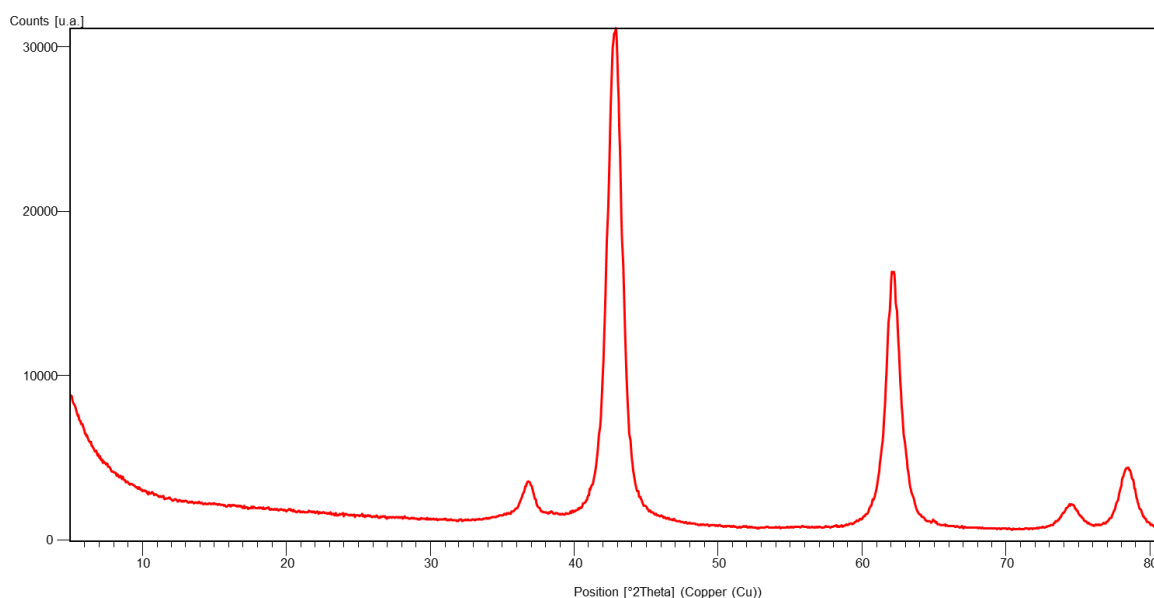


Figura 5.4 Diffrattogramma dell'ossido di magnesio di sintesi.

Ossido di zinco

L'ossido di zinco utilizzato è disponibile in commercio; su questo catalizzatore è stata effettuata un'analisi al BET e l'area superficiale specifica è risultata essere 6 m²/g. Il diffrattogramma ottenuto dall'analisi XRD è riportato in *Figura 5.5* e mostra un materiale altamente cristallino; dal confronto con il database è stata riconosciuta la corrispondenza con una fase esagonale di ZnO senza fasi cristalline minoritarie (reference code: 01-074-0534).

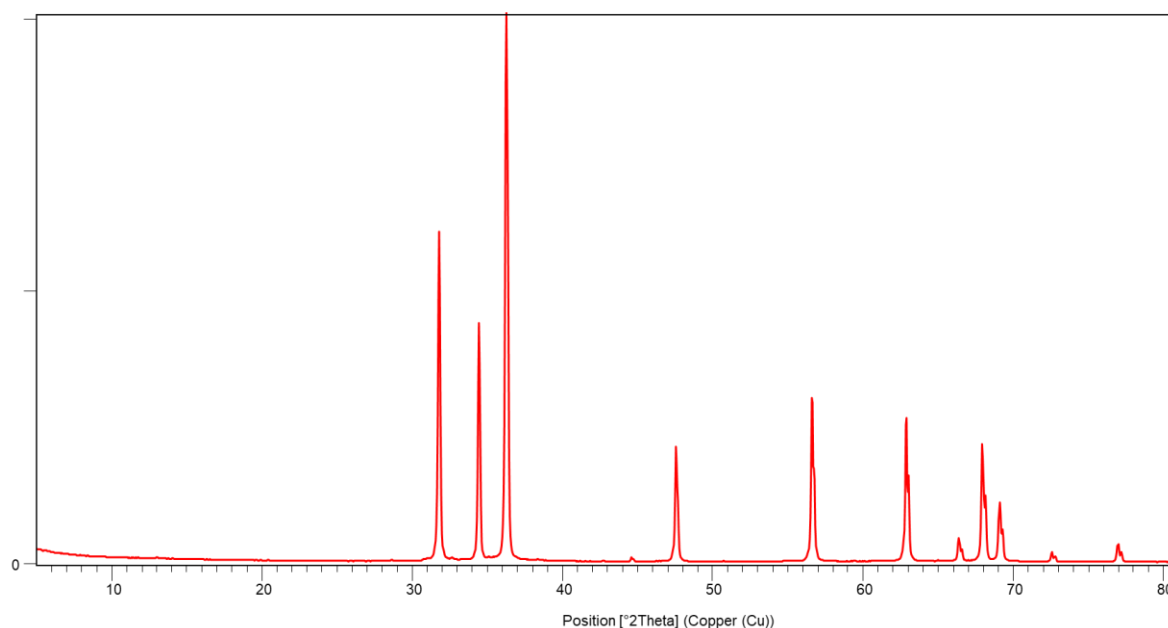


Figura 5.5 Diffrattogramma dell'ossido di zinco commerciale.

Ossido misto MgAlO di sintesi

In laboratorio è stata svolta la sintesi di MgAlO per precipitazione facendo sgocciolare 280 mL di una soluzione 1 M di Mg(NO₃)₂·6H₂O e 1M di Al(NO₃)₂·6H₂O in 40 mL di una soluzione di carbonato di sodio 3 M mantenuta a 60 °C e sotto agitazione. Durante lo sgocciolamento il pH è stato costantemente controllato e il valore è stato mantenuto costante (pH = 10) aggiungendo di volta in volta gocce di una soluzione di idrossido di sodio 3 M. Terminato lo sgocciolamento, il sistema è stato lasciato in agitazione per un'ora alla temperatura di 70 °C, successivamente la sospensione è stata filtrata e lavata con acqua tiepida ed asciugata in stufa. Il solido ottenuto è stato successivamente calcinato a 400 °C scaldando a 5 °C/min e mantenendo la temperatura finale per 3 ore.

La misura dell'area superficiale specifica, determinata con il BET, è risultata essere pari a 199 m²/g. Di seguito è riportato il diffrattogramma ottenuto all'XRD il quale è

stato confrontato con un diffrattogramma di un normale ossido di magnesio al fine di valutare la corretta intercalazione del catione Al^{3+} nella struttura.

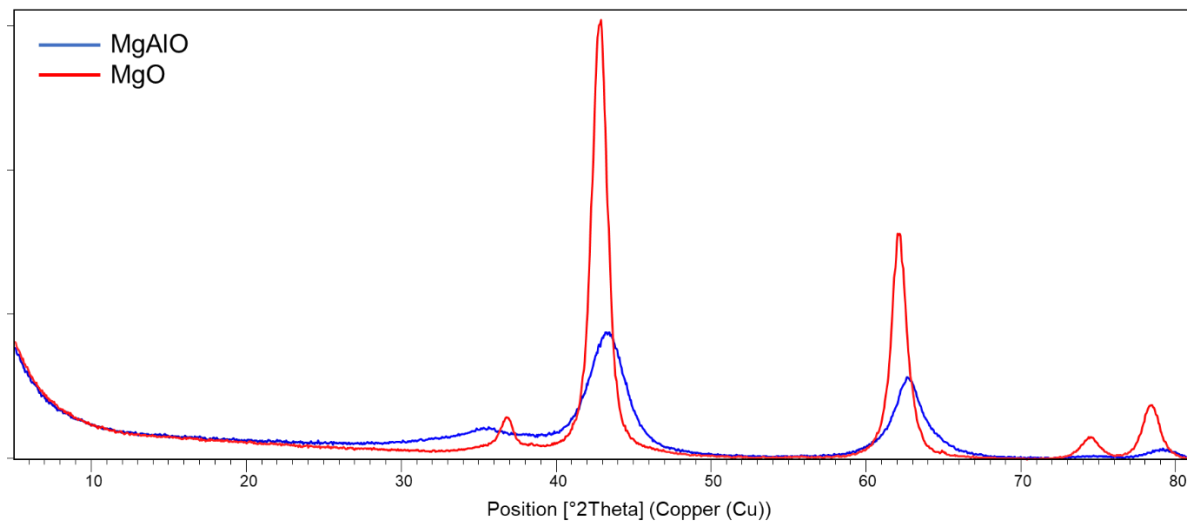


Figura 5.6 Diffrattogramma del catalizzatore di MgO (rosso); Diffrattogramma del catalizzatore di MgAlO di sintesi (blu)

Dalla *Figura 5.6* è possibile osservare che l'inclusione dell' Al^{3+} è avvenuta correttamente. In particolare, questo si può dedurre principalmente da due aspetti: in primo luogo i picchi relativi all'ossido misto (blu in figura) sono meno intensi rispetto ai picchi relativi all'ossido di magnesio (rosso in figura); in secondo luogo, è chiaramente visibile uno shift dei segnali caratteristici del MgO. Tutto ciò è dovuto al fatto che l' Al^{3+} possiede un raggio atomico diverso rispetto all' Mg^{2+} e quando viene intercalato nel reticolo cristallino quest'ultimo viene distorto, modificando le distanze tra i piani cristallini. Il calo del grado di cristallinità provoca quindi gli effetti visibili nel diffrattogramma.

Zeolite NaY

Questo catalizzatore, disponibile in commercio (HSZ – 320NAA), è stato acquistato da TOSOH Corp. Dai dati forniti dal produttore il rapporto silice/allumina (SAR) è pari a 5,5. La misura dell'area superficiale specifica, determinata con il BET, è risultata essere 800 m^2/g .

5.4 Caratterizzazione dei catalizzatori

Diffrazione di raggi-X (XRD)

Le strutture cristalline dei catalizzatori sono state studiate attraverso l'analisi della diffrazione di raggi X (XRD) sulla polvere dei catalizzatori. Questa tecnica permette di calcolare le distanze tra i diversi piani cristallini presenti attraverso la legge di Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

con n numero intero, λ lunghezza d'onda della sorgente di raggi X, d distanza tra i piani cristallografici e θ l'angolo di incidenza dei raggi sul campione.

Attraverso lo studio dei pattern della diffrazione, per confronto con un database, è possibile ricavare informazioni sulla fase e sulla cristallinità del catalizzatore. Lo strumento utilizzato è un diffrattometro verticale Philips X'Pert con sorgente di Cu, monocromatizzata da un filtro di nichel, la cui radiazione viene collimata sul campione in polvere, posizionato su un vetrino. Il rivelatore di raggi X rintraccia poi i raggi diffratti ai diversi angoli. I diffrattogrammi risultanti presentano dei picchi in corrispondenza di determinati angoli di diffrazione riportati sulle ascisse (come 2θ) e con intensità, misurata con l'altezza del picco, riportata sull'asse delle ordinate con unità di misura arbitrarie (u.a.)

Analisi dell'area superficiale specifica: BET

L'area superficiale specifica dei catalizzatori utilizzati è stata determinata con un Sorpty 1750 Fisons, basato sul modello di adsorbimento BET (Brunauer, Emmet, Teller), pretrattando il catalizzatore a 150 °C per desorbire tutte le molecole presenti prima dell'adsorbimento dell'azoto finalizzato alla misura dell'area superficiale.

Analisi termogravimetrica (TGA)

La tecnica consiste nella misurazione continua nel tempo della variazione di massa di un campione di materiale in funzione della temperatura. In questo modo è possibile ricavare alcune informazioni sui composti adsorbiti sui catalizzatori, in particolare la loro quantità (espressa come percentuale in massa rispetto al campione caricato) ed anche, in maniera qualitativa, la loro stabilità termica.

Lo strumento utilizzato, SDT Q 600, è formato da una fornace orizzontale dentro alla quale è sistemata una termobilancia che misura la temperatura e contemporaneamente registra il peso del campione caricato con una sensibilità che arriva al decimo di milligrammo. La termobilancia presenta due bracci orizzontali sui

quali è possibile sistemare appositi pan di allumina, uno dei quali è utilizzato come riferimento, mentre l'altro è utilizzato come portacampione.

Tutte le analisi sono state effettuate in flusso di aria (100 mL/min) per facilitare la degradazione dei composti organici presenti, scaldando fino a 720 °C con una rampa di 10 °C/min.

6. BIBLIOGRAFIA

- ¹ John Houghton 2005 *Rep. Prog. Phys.*, **2005**, 68 1343
- ² A. Loupy, A. Petit, J. Hamelin, F. Texier-Bollet, P. Jacquault, D. Mathè, *Synthesis*, **1998**, 9, 1213.
- ³ P. Anastas, J. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practise*, Oxford University Press, Oxford, **1998**
- ⁴ Abraham, Martin A; Marteel-Parrish, Anne E Somerset, *Green Chemistry and Engineering: A Pathway to Sustainability*, **2013**, 21-32.
- ⁵ P Tundo, F Aricò, CR McElroy, *The Greening of Chemistry*, **2011**.
- ⁶ Muhammad Tahir, NorAishah Saidina Amin, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2013**, 25, 560-579
- ⁷ Intergovernmental Panel on Climate Change web site: www.ipcc.ch.
- ⁸ Chin-Hung Huang, Chung-Sung Tan, *Aerosol and Air Quality Research*, **2014**, 14, 480-499
- ⁹ H. Balat and C. Öz, *Energy Explor. Exploit.*, **2007**, 25, 357
- ¹⁰ *Intergovernmental Panel on climate change Special report on Carbon Dioxide Capture and Storage*, ed. B. Metz, O. Davidson, H. C. De Coninck, M. Loos and L. A. Meyer, Cambridge University Press, Cambridge, UK and New York, NY, USA, **2005**.
- ¹¹ F. M. Baena-Moreno, M. Rodríguez-Galán, F. Vega, B. Alonso-Fariñas, L. F. Vilches Arenas, B. Navarrete, *Energy Sources, A Recover. Util. Environ. Eff.* **2019**, 41, 1403.
- ¹² M. Mikkelsen, M. Jorgensen, F. C. Krebs (**2010**). The teraton challenge. A review of fixation and trasformation of carbon dioxide. *Energy Environ. Sci.*, 3, 43-81.
- ¹³ J. H. Messen and H. Petersen, 3rd ed., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 37, Wiley-VCH, **2003**, p. 683
- ¹⁴ G. A. Olah, H. Doggweiler, J. D. Felberg, S. Frohlich, M. J. Gridinia, R. Karpeles, T. Keumi, S. Inaba, W. M. Ip, K. Lammertsma, G. Salem, D. C. Tabor, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2143;
- ¹⁵ R. Zeverhoven, S. Eloneva and S. Teir, *Catal. Today*, **2006**, 115, 73
- ¹⁶ Abbas-Alli et al, *Chem. Rev.* 1996, 96, 3, 951-976
- ¹⁷ Y. Ono (**1997**). *Appl. Catal. A: Gen.*, 155: 133-166.
- ¹⁸ T. Sakakura, K. Kohno (**2009**). *Chem. Commun.*, 1312-1330.
- ¹⁹ M. A. Pacheco, C. L. Marshall (**1997**). *Energy Fuels*, 11: 2-29.
- ²⁰ H. Babad, A. G. Zeller (**1973**). *Chem. Rev.*, 73: 75-91.
- ²¹ F. Rivetti C. R. Acad. Sci. Paris, Se'rie IIc, Chimie / Chemistry 3, **2000**, 497,503
- ²² U. Romano, F. Rivetti; N. Di Munzio, N. US Pat. 4,318,862, **1981**
- ²³ J. F. Knifton, R. G. Duranleau (**1991**). *J. Mol. Catal.*, 67: 389-399.
- ²⁴ K. M. K. Yu, I. Curcic, J. Gabriel, S. C. E. Tsang (**2008**). *ChemSusChem*, 1: 893-899.
- ²⁵ T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda (**2007**). *Chem. Rev.*, 107: 2365-2387.
- ²⁶ A-A. G. Shaikh, S. Sivaram. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 951-976;
- ²⁷ H. Mutlu, J. Ruiz, S. C. Solleder and M. A. R. Meier. *Green Chem.*, (**2012**), 14, 1728.
- ²⁸ R. G. Pearson. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533.
- ²⁹ P. Tundo, M. Selva. *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 706-716;
- ³⁰ Mitsui Chemicals, EP 3722335A4, **2018**, Furuya Masayuki, Ogawa tatsuya;
- ³¹ O. Kreye et al. *Tetrahedron* 71 (**2015**) 293-300
- ³² L. C. Over and M. A. R. Meier. *Green Chem.*, (**2016**), 18, 197-207.
- ³³ Z. Söyler and M. A. R. Meier. *Green Chem.*, **2017**, 19,3899-3907
- ³⁴ Daniele Bianchi, *La Chimica e l'industria*, **2005**, 90-93
- ³⁵ K. Weissermel, H. J.Arpe, C.R. Lindley, *Industrial organic chemistry*, **2003**

-
- ³⁶ X. Gao and X. Lu, "Research progress on catalysts for hydroxylation of phenol to dihydroxybenzen," *Chemical Reagents*, vol. 31, no. 7, pp. 519–530, **2009**.
- ³⁷ Bai-Lin Xiang, Lin Fu, Yongfei Li, Yuejin Liu, *Journal of Chemistry*, **2019**
- ³⁸ A. Esposito, M. Taramasso, C. Neri, US Pat. 4.396.783; 1983; U. Romano, A. Esposito, F. Maspero, C. Neri, M.G. Clerici, *Chimica e Industria*, **1990**, 72, 610.
- ³⁹ Rajaram Bal et al. *Org. Proc. Res. Dev.* **2003**, 7, 1, 17–21
- ⁴⁰ O. Kreye et al. *Tetrahedron* 71 (**2015**) 293-300
- ⁴¹ Dayong Sang et al *Synlett* 2017; 28(01): 138-142.
- ⁴² Satoru Tamura et al. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, **2020**, 68, 784-790.
- ⁴³ Santanu Kumar Pal, *Triphenylene-based discotic liquid crystals: recent advances, Liquid Crystals*, **2013**, 1769-1816
- ⁴⁴ Teodoro S. Kaufman, *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 26, No. 6, 1055-1085, **2015**.
- ⁴⁵ A. Marques Moraes, M.V.N. de Souza. *Chemistry of Natural Compounds*, (**2020**), 633-638
- ⁴⁶ Baljinder Kaur et al, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, **2013**, 169, 1353-1372
- ⁴⁷ C. F. H. Allen and J. W. Gates, *Org. Synth.*, 25, 49 (1945).
- ⁴⁸ Suresh M. Kumbar et al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 244 (2006) 278–282
- ⁴⁹ H. Hoshino et al., *Chem. Lett.*, **2008**, 37, 774.
- ⁵⁰ S. Aparicio R. Alcalde, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, 11, 6455
- ⁵¹ D.M. Alonso et al., *Green. Chem.*, **2013**, 15, 584