

ESTERI CARBONICI DEL GLICEROLO: NUOVE PROSPETTIVE

*Attilio Citterio, Sergio Auricchio,
Gabriella Leonardi
Dipartimento di Chimica, Materiali
e Ingegneria Chimica
Politecnico di Milano,
attilio.citterio@polimi.it*

Gli esteri carbonici del glicerolo, offrendo una grande diversità di elaborazione di nuovi sintoni utili in glicochimica e chimica fine, contribuiscono alla valorizzazione di quest'abbondante ed accessibile risorsa rinnovabile, attualmente in sovrapproduzione.

Da quando a livello mondiale è cresciuto l'interesse per i biocarburanti, e per il biodiesel in particolare, è emerso il problema di trovare usi remunerativi del coprodotto glicerina. Il propan-1,2,3-triolo è infatti formato in quantità di circa 10% in tutte le lavorazioni degli oli e grassi che prevedono come prodotti primari gli acidi grassi e i loro derivati, ed in particolare nella reazione di transesterificare con metanolo a dare i corrispondenti esteri

metilici (FAME). Valorizzare la glicerina può contribuire a migliorare l'impatto economico del processo di produzione del biodiesel (stimato in 800 euro/tep nel 2005), evitando nel contempo le problematiche relative al suo smaltimento. Questo prodotto ha infatti un mercato molto maturo (con oltre 3.000 impieghi consolidati) non in grado di assorbire le rilevanti quantità richieste dagli orientamenti comunitari UE sui biocombustibili (2,5% nel 2005 e 5,75% nel 2010). Da ciò deriva l'attuale

tendenza al ribasso del prezzo di tale composto [1]. È perciò sempre più urgente individuare nuovi approcci all'utilizzo di questo, peraltro interessante, sintone naturale C-3. Varie sono infatti le alternative offerte dalle tre funzioni ossidriliche per una loro derivatizzazione, per reazioni redox, per frammentazioni/trasposizioni e perfino per la generazione di centri chirali, il tutto con una chimica ben lungi dall'essere completamente esplorata, specie a livello industriale.

Due sono le strategie che le unità di ricerca, in ambito accademico ed industriale, stanno adottando nell'affrontare il problema:

- 1) individuazione di composti a basso valore aggiunto ad ampia scala produttiva;
- 2) sviluppo di specialità/formulazioni ad elevato valore aggiunto ma limitata scala produttiva.

La prima strategia deve necessariamente incorporare l'impiego di glicerina grezza come materia prima, visti gli attuali elevati costi di purificazione del prodotto.

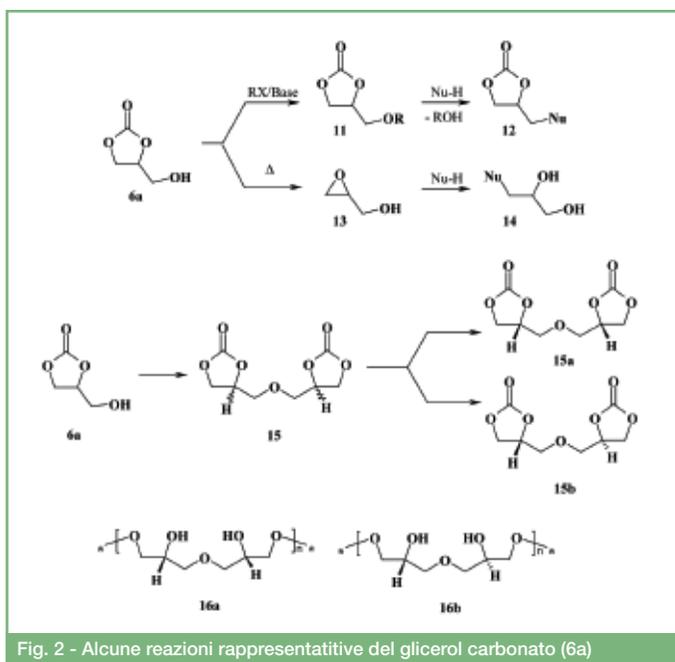
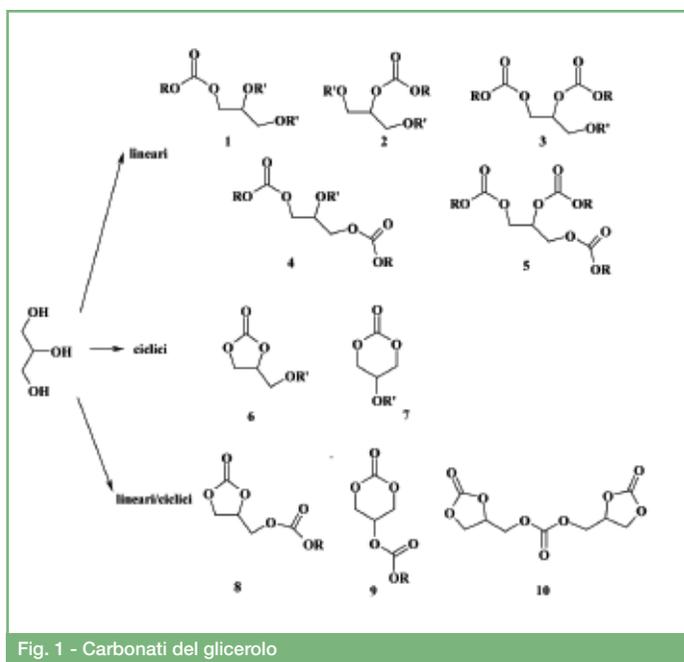
Il gruppo operante nel Politecnico di Milano ha perseguito entrambe le strategie, proponendo nella prima direzione vari acetali [2] sia del glicerolo che di poligliceroli che polimeri tra glicerolo e formaldeide come materiali adatti al recupero energetico sia in forma liquida che in forma solida [3]. Nella direzione dei prodotti a maggior valore aggiunto le ricerche sono state focalizzate sugli esteri del glicerolo con

acido carbonico (collettivamente indicati come glicerol carbonati). Si tratta di una famiglia molto ampia di composti che, per esempio, quando coinvolge una sola unità glicerica comprende i composti lineari, ciclici o misti riportati in Fig. 1 (R=alchile comunque derivatizzato, R'=H, alchile, acile).

Il composto della serie finora più esplorato è il glicerol carbonato (GC, 4-idrossimetil-1,3-dissolan-2-one, 6a, R'=H) per la cui preparazione sono state proposte varie alternative, dalla transesterificazione della glicerina con carbonati alchilici [4], reazione con urea [5], ossicarbonilazione [6], carbonatazione del glicidolo [7] ecc. Sono stati riportati anche studi sullo sviluppo del processo con carbonati alchilici su scala pilota con relative caratterizzazioni analitiche. Il composto è noto per le sue buone capacità solventi nei confronti di composti organici [8] ed inorganici [9], per la bassa tossicità e la completa biodegradabilità

[10]. La sua reattività è stata esplorata soprattutto per quanto riguarda la funzionalizzazione del gruppo OH [11] e la decomposizione termica con rilascio di CO₂ per dare glicidolo (13) [12], mentre più limitati sono gli studi sull'ottenimento dei due enantiomeri [13] (Fig. 2).

La chimica di tutti gli altri composti di Fig. 1, citati in vari lavori ed in parte caratterizzati, è assai limitata; anche lavori recenti sull'argomento [14] non contribuiscono a definire meglio le potenzialità applicative. Le indagini da noi condotte su questo prodotto hanno accertato la fattibilità della dimerizzazione del GC al dimero lineare 15 per riscaldamento, specie in presenza di catalizzatori a base di sali di zinco. Del composto 15 è stato poi possibile separare per cristallizzazione frazionata i due stereoisomeri (*d,l* (15a) e *meso* (15b)) e assegnare la stereochemica per diffrazione ai raggi X dei relativi monocristalli [15]. Inoltre, l'idrolisi di tali composti ha reso



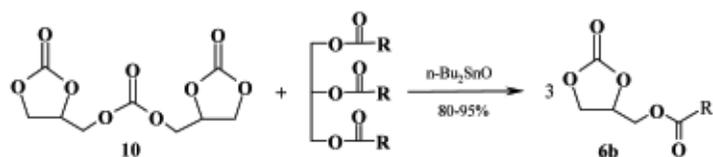


Fig. 3 - Sintesi dei glicerol carbonati esteri (6b) da glicerol tricarbonato (10) ed esteri glicerici

disponibile i due diastereoisomeri puri dell' α,α' -diglicerolo (3-(2,3-diidrossi-proposi)-propan-1,2-dioli 16a e 16b), sorprendentemente mai descritti precedentemente. Si apre così la possibilità di accedere alle poliglicerine lineari stereocoordinate dalle notevoli potenzialità sia come polioli in matrici polimeriche, sia come sistemi per il riconoscimento e la protezione di macromolecole naturali. Ciò amplia le potenzialità dei prodotti di condensazione del glicerolo, oltre le poliglicerine iper-ramificate, per le quali sono già state proposte varie applicazioni [16].

Un altro settore d'interesse è stato la chimica dei composti 8 (8a R=Me e 8b R=Et) e 10. Di entrambi i derivati è stata migliorata la sintesi, chiarendo le ragioni delle basse rese comunemente riportate in letteratura e associate alla forte igroscopia dei prodotti e all'instabilità in fase di distillazione sotto un vuoto. Dal composto 10 sono stati inoltre separati per cristallizzazione frazionata i due stereoisomeri, attribuendone la stereochimica mediante difrazione ai raggi X (Fig. 3). Tra le reazioni più interessanti individuate per il composto

10 si colloca la transesterificazione con esteri glicerici in rapporti strettamente stechiometrici ed in massa sotto catalisi di $n\text{-Bu}_2\text{SnO}$ a dare rese molto elevate dei corrispondenti glicerol carbonati esteri (GCE, 6b, R'=COR).

I GCE sono interessanti molecole anfifiliche a bassa tossicità, elevata biodegradabilità e buona stabilità termica, in grado di

modificare la tensione interfacciale dell'acqua e dalle potenziali applicazioni in settori quali la lavorazione dei metalli, la detergenza e le formulazioni. Precedenti sintesi di tali composti prevedevano l'esterificazione del GC con acilcloruri di acidi grassi in presenza di basi [17] e, meno bene, la transesterificazione di trigliceridi con dialchil carbonati [18].

Il glicerolmetil dicarbonato 8a (R=Me, m.p.=105-106 °C) è stato studiato soprattutto nella direzione di sostituzioni nucleofile, sfruttando la maggiore reattività del carbonile lineare rispetto a quello ciclico e le migliori proprietà di gruppo uscente del carbonato rispetto all'ossidril (in analogia ai corrispondenti esteri alchil e arilsolfonici)

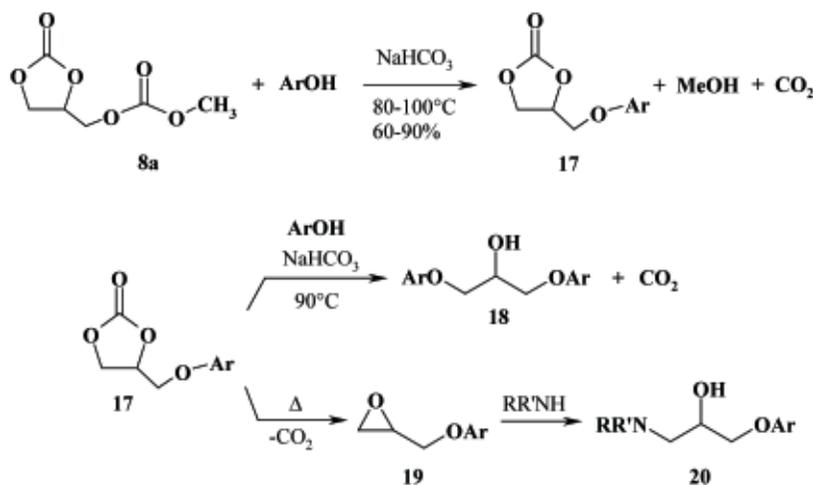


Fig. 4 - Sintesi di 1,3-diarilgliceroli (18), arilglicidileteri (19) ed 1-ammino-3-arilossi-2-propanoli (20) da O-arilglicerol carbonato (17)

Glycerol Carbonic Esters: New Perspectives

Glycerol carbonic esters offer a wide diversity of processing new syntons useful in glycochemistry and fine chemistry. Their role as hydrophilic components of benign surfactants, solvents, cosmetics, drugs and biofuels is briefly discussed and contributions to the exploitation of the abundant and accessible, yet overproduced, glycerol are devised.

ABSTRACT

[19]. In effetti, l'acqua lo idrolizza a 80 °C a GC in 1 ora, mentre i fenoli (ArOH), in presenza di quantità catalitiche di K₂CO₃, lo convertono in arilossiderivati (17) in ottime rese. Questi composti sono anche formati per reazione dei fenoli con il GC, ma con selettività nettamente inferiori a causa dell'incursione della doppia sostituzione e dell'idrolisi del gruppo carbonato. I composti 17 risultano infatti convertibili nei composti 18 con una quantità stechiometrica

di fenolo nelle stesse condizioni. Analoghe sostituzioni con nucleofili azotati e solforati consentono l'accesso a 1- o 1,3-azo- e tio-gliceroli. Tutte queste reazioni risultano favorite cinematicamente per irraggiamento con microonde (Fig. 4).

I composti 17 per riscaldamento estrudono CO₂ formando i corrispondenti glicidoli (19), rendendo così possibile accedere, per attacco con vari nucleofili, a derivati 1-sostituiti dei 3-arilossipropan-2-oli.

Reazioni di questo tipo con ammine come nucleofili portano ad 1-aminopropan-2,3-dioli (20) della famiglia dei β-bloccanti, bypassando l'uso della epicloridrina, un agente alchilante di comprovata elevata tossicità.

Tutte le informazioni accumulate sulla reattività dei carbonati del glicerolo trovano poi interessanti ricadute sull'ottenimento di polimeri carbonati e uretani che incorporano il glicerolo [20].

Bibliografia

- [1] a) ICON Int. Group "The word Market of Glycerol (Glicerine), Glycerol Waters, and Glycerol Lyes: a 2004 Global Trade Perspective", (R305-5166) 2003; b) E.K. Wilson, *Chem. Eng. News*, 2002, **80**, 46.
- [2] Delfort, B. Patent EP 1321502 A1 (15.12.2002).
- [3] a) A. Citterio *et al.*, Sustainable/Green Chemistry and Chemical Technology; 2004, Atti, 34; b) A. Citterio *et al.*, VII Congresso INCA, 2004, Atti p. 64; c) A. Citterio *et al.*, VIII Congresso INCA, 2006, Atti p. 38.
- [4] a) H. Bruson, T. Riener, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2100; b) G. Rokicki, W. Kuran, *Bull. Soc. Chem. Jpn.*, 1984, **57**, 1662; c) A-A. G. Shaikh, S. Sivaram, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 951; d) C. Vieville *et al.*, *Catalysis Letters*, 1998, **56**, 245; e) J. Bell *et al.*, *U.S. Patent* 2,915,529, 1959; f) A. Sugita, *Jpn Patent* 6,329,663, 1994.
- [5] a) S. Claude *et al.*, *U.S. Patent* 6,025,504, 2000; b) M. Okutsu, T. Kitsuki, *Eu. Patent* 1,156,042, 2001.
- [6] J. Teles *et al.*, *U.S. Patent* 5,359,094, 1994.
- [7] a) G. Rokicki *et al.*, *Monash Chem.*, 1985, **115**, 205; b) G. Rokicki *et al.*, *Polymer J.*, 1982, **14**, 839.
- [8] a) WO Patent 2003006593 (Henkel) 23/1/2003; b) WO Patent 2002087327 (Huntsman) 7/11/2002; c) DE Patent 10110855 (Cognis), 3/7/2001; d) DE Patent 20014021 (Henkel) 15/2/2001; e) WO Patent 2002022717 (Stockhausen) 21/3/2001; f) DE Patent 198551451 (Cognis) 11/5/2000; g) DE Patent 19919444 (Henkel) 2/11/2000; h) WO Patent 2000014196 (Henkel) 16/3/2000; i) DE Patent 198226327 (Henkel) 16/12/1999.
- [9] DE Patent 10112993 (Cognis) 19/9/2002.
- [10] D.C. Wester, *Progress in Organic Coatings*, 2003, **47**, 77.
- [11] J.H. Clemens, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42**, 663.
- [12] FR Patent 97.03163 (Onidol) 2/3/1997.
- [13] M. Pallavicini *et al.*, *J. Org. Chem.*, 1994, **59**, 1751.
- [14] G. Rokicki *et al.*, *Green Chemistry*, 2005, **7**, 529.
- [15] A. Citterio *et al.*, 10° International Conference on Microwave and High Frequency Heating, 2005; Atti p. 142.
- [16] a) H. Kautz *et al.*, *Macromol. Symp.*, 2001, **163**, 67; b) X. Yang *et al.*, *J. Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2004, **42**, 4195.
- [17] a) Z. Mouloungui, S. Pelet, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 2001, **103**, 216; b) A. Vaentinen; K. Kanerva, *Tetrahedron Asymmetry*, 1996, **7**, 3037.
- [18] a) S. Hamaguchi *et al.*, *Agric. Biol. Chem.*, 1985, **49**, 1509; b) Patent WO 9309111 (Henkel Co) 5/13/1993; c) M. Notari, F. Rivetti, Patent WO2004052874 (Polimeri Europa) 6/24/2004.
- [19] A.C. Simao *et al.*, 13° Journée Jeune Chercheurs 2006 and SICOCAL IV 2006.
- [20] a) G. Rokicki, *Prog. Polym. Sci.*, 2000, **25**, 259; b) O.L. Figovski, L.D. Shapovalov, II International Scientific and Technical Conference Polymer 2005.