



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

**TESI DI LAUREA SPECIALISTICA IN  
INGEGNERIA CHIMICA PER LO SVILUPPO SOSTENIBILE**

***SINTESI E CARATTERIZZAZIONE DI NUOVI COMPOSTI  
ORGANICI FLUORURATI A MINOR IMPATTO AMBIENTALE***

***Relatore: Ch.mo Prof. Lino CONTE***

***Laureando: Riccardo MUNARO***

ANNO ACCADEMICO 2012 – 2013



*Alla mia Famiglia*  
*Alla mia fidanzata*



# Indice

<b>Introduzione</b> .....	i
<b>Capitolo 1 - Chimica del Fluoro: caratteristiche generali e proprietà chimico-fisiche ....</b>	<b>1</b>
1.1 L'atomo di Fluoro .....	1
1.2 Caratteristiche del legame C – F .....	2
1.3 Proprietà Fisiche dei composti fluorurati .....	3
1.4 Proprietà chimiche dei sistemi fluorurati .....	6
<b>Capitolo 2 – Scopo Della Tesi Di Laurea</b> .....	<b>7</b>
<b>Capitolo 3 – Impatti ambientali e tossicologici dei PFOS e PFOA</b> .....	<b>9</b>
3.1 Perché sono pericolosi i derivati del PFOA? .....	9
3.2 Misure di riduzione d'impatto ambientale .....	12
<b>Capitolo 4 – Proprietà superficiali dei composti fluorurati</b> .....	<b>15</b>
4.1 Definizione di tensione superficiale .....	15
4.1.1 La Tensione Superficiale: Analisi TERMODINAMICA.....	16
4.1.2 La Tensione Superficiale: analisi FISICA .....	18
4.2 Fenomeni superficiali: la bagnabilità .....	20
4.2.1 Definizione di Bagnabilità e modello fisico.....	20
4.2.2 Effetto della composizione e struttura di un polimero sulla bagnabilità .....	22
4.2.2.1 Lunghezza della catena fluorurata.....	25
4.3 Misurazione della Tensione Superficiale: Metodo di Owens-Wendt-Rabel-Kaelble.....	27
<b>Capitolo 5 – Apparecchiature e Tecniche Strumentali</b> .....	<b>29</b>
5.1 Analisi Gas-Cromatografica.....	29
5.2 Analisi spettrofotometrica all'infrarosso FTIR .....	30
5.3 Analisi spettrometrica di massa (GC–MS).....	30
5.4 Analisi NMR .....	30
5.5 Misure di angolo di contatto.....	31
5.6 Misure di tensioni superficiali di liquidi .....	32
<b>Capitolo 6 – Parte Sperimentale</b> .....	<b>33</b>
Ossidazione di alcoli fluorurati .....	33

6.1 Ossidazione alcool $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ con $KMnO_4$ .....	33
6.2 Studio della reazione di ossidazione dell'alcool $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ con $NaIO_4$ .....	40
6.2 Studio della reazione di ossidazione dell'alcool $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ con Ozono gassoso ( $O_3$ ).....	46
Sintesi Intermedi fluorurati da Epossidi Fluorurati.....	47
6.3.Sintesi Glicoli Fluorurati.....	47
PROCEDURA.....	48
Procedura per la sintesi del diossolano a catena corta .....	52
Analisi conferma glicole .....	53
6.4 Sintesi Cloridrine fluorurate da epossidi.....	55
6.4.1 Reattività delle cloridrine fluorurate .....	62
6.5 Sintesi delle triazine fluorurate (dagli alcoli $C_4$ e $C_6$ ) .....	66
6.5.1 Chimica delle triazine.....	66
6.5.2 Reazione di sintesi tra cloruro di cianurile e $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ .....	67
6.5.3 Reazione di sintesi tra cloruro di cianurile e $C_4F_9CH_2CH_2OH$ .....	74
<b>Capitolo 7 – Caratterizzazione Superficiale Dei Composti Sintetizzati .....</b>	<b>81</b>
7.1 Sale di ammonio dell'acido $C_6F_{13}CH_2COOH$ .....	81
7.1.1 Caratteristiche superficiali dei tensioattivi.....	81
7.1.2 Misure di tensione superficiale .....	83
7.2 Prodotto di sintesi tra cloruro di cianurile ed alcoli fluorurati.....	84
7.2.1 Caratteristiche superficiali delle superfici.....	84
7.2.2 Misure di tensione superficiale .....	86
<b>Conclusioni.....</b>	<b>89</b>
<b>Bibliografia.....</b>	<b>91</b>
<b>Ringraziamenti.....</b>	<b>95</b>

# Introduzione

Nella grande famiglia dei composti fluorurati gli acidi sia carbossilici che solfoni e gli alcoli costituiscono importanti esempi di molecole che hanno grande interesse per le loro applicazioni industriali. Gli acidi o i loro sali sono impiegati come tensioattivi o come intermedi per la produzione di esteri.

In particolare, l'acido perfluorooctanoico  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COOH}$  e specificamente il suo sale ammonico trova impiego come tensioattivo nella polimerizzazione in dispersione del tetrafluoroetilene per la produzione del Teflon<sup>®</sup>.

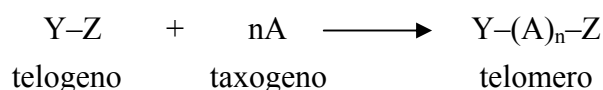
La necessità dell'uso di tale composto nel processo di polimerizzazione è dovuta alla stabilità del composto che non subisce degradazioni nell'ambiente di reazione e, pertanto, rimangono inalterate le sue caratteristiche emulsionanti nel corso della polimerizzazione.

Tale composto, però, come discusso nel Cap.3 deve essere sostituito con altri composti con analoghe performance ma con minori impatti ambientali.

L'acido perfluorooctanoico è prodotto mediante reazione di Elettrofluorurazione in acido fluoridrico (ECF). Anche gli acidi fluorurati a catena corta possono essere prodotti con questo processo. Degli acidi, sia carbossilici che solfoni, sono impiegati nella sintesi di una vasta gamma di tensioattivi usati in vari settori, per esempio: nella formazione di schiume per lo spegnimento di incendi; nella produzione di materiali per il trattamento di superfici per renderle oleo ed idrorepellenti od antimacchia.

Per quanto riguarda gli alcoli fluorurati questi sono prodotti dai perfluoroalchilioduri ( $\text{R}_\text{F}\text{I}$ ) ottenuti secondo processi di telomerizzazione.

La telomerizzazione fu applicata per la prima volta dalla DuPont<sup>®</sup> nella reazione di polimerizzazione radicalica dell'etilene. Il processo consiste nella reazione tra una molecola chiamata *telogeno* con due o più molecole etileniche chiamate *taxogeni* :

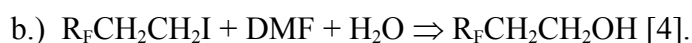
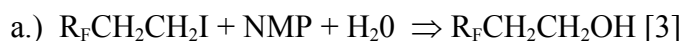


La telomerizzazione può essere vista come una sorta di polimerizzazione. Infatti la parte centrale della molecola  $-(\text{A})_n-$  è a tutti gli effetti una struttura polimerica. Si differenzia, però, dalla polimerizzazione per due motivi:

- 1.) il grado di polimerizzazione viene mantenuto basso in modo da ottenere un prodotto con al massimo 20-24 atomi di carbonio;
- 2.) Il telomero risulta funzionalizzato dal gruppo Z portato dal telogeno.

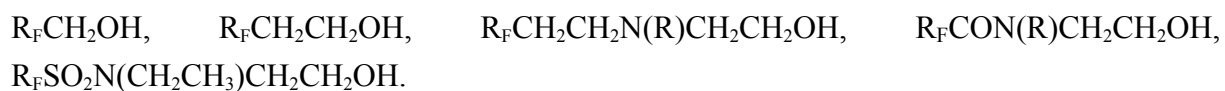
Nel caso dei fluoro-telomeri la famiglia senza dubbio più interessante è rappresentata dai perfluoroalchilioduri ( $R_F I$ ), ottenuti da un telogeno, l'1-pentafluoro-2-iodoetano ( $C_2F_5I$ ), e da un taxogeno, il tetrafluoroetilene (TFE). Attraverso la telomerizzazione è possibile controllare la lunghezza delle catene e calibrarla esattamente a 8÷12 atomi di carbonio, lunghezza questa ottimale per la maggior parte dei prodotti per il trattamento superficiale. Inoltre la telomerizzazione porta all'ottenimento di prodotti a catena lineare e non ramificata. Infine si ottengono delle molecole dotate di un gruppo funzionale.

Il processo di telomerizzazione conduce all'ottenimento di molecole con un numero pari di atomi di carbonio, prive di colore ed odore, apparentemente non tossiche e che tendono a colorarsi di rosa-rosso per esposizione alla luce solare, a causa della parziale decomposizione con formazione di iodio molecolare ( $I_2$ ). [1] Intermedi molto interessanti sono i  $\beta$ -(perfluoroalchil)etil-ioduri ( $R_F CH_2 CH_2 I$ ), noti con il nome di telomeri B, ottenuti per addizione degli  $R_F I$  (spesso chiamati telomeri A) all'etilene [2]. Da essi è poi possibile ottenere una gamma molto vasta di prodotti. Tra questi citiamo gli alcoli fluorurati:



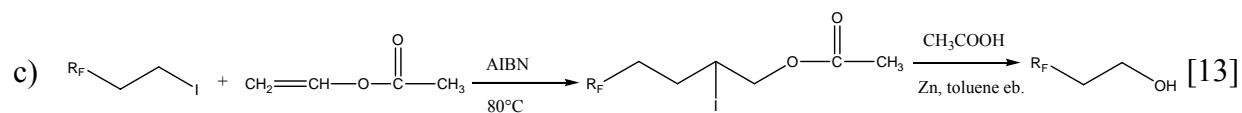
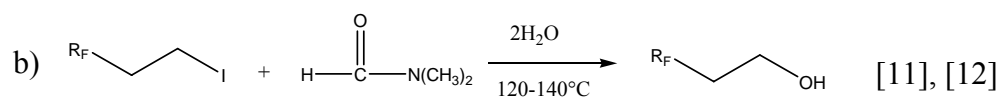
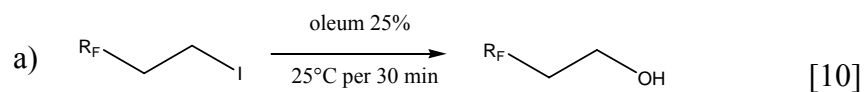
Gli alcoli fluorurati sono fondamentali per la preparazione di acrilati e metacrilati che sono, a loro volta, i costituenti di molti prodotti per il trattamento di carta e tessuti (Foraperle<sup>®</sup> della Elf-Atochem, Zonyl<sup>®</sup> della DuPont, Cartafluor<sup>®</sup> della Clariant).

Per quanto riguarda la chimica degli alcoli fluorurati, la loro formula generale è  $R_F-Q-OH$ , dove Q rappresenta uno "spaziatore" idrocarburico che deve corrispondere sempre ad almeno un gruppo metilenico. Infatti il legame  $-CF_2OH$  è molto instabile e libera acido fluoridrico dando il fluoruro dell'acido corrispondente. Nonostante siano moltissime le possibili strutture ottenibili, gli alcoli più utilizzati sono:



I primi tre si ottengono da  $R_F I$  e costituiscono i composti di elezione della società DuPont. Gli altri, invece, si ottengono per derivatizzazione di acidi carbossilici e solfonici ottenuti per via elettrochimica e costituiscono il pilastro della chimica dei composti fluorurati della società 3M. Gli  $R_F CH_2 OH$  si possono ottenere per riduzione con  $LiAlH_4$  e  $NaBH_4$  di acidi carbossilici perfluorurati [5]. Mentre gli  $(R_F)_2 CHOH$  si ottengono per riduzione catalitica su palladio a 150°C del perfluoroacetone [6], [7], [8], [9]. Gli  $R_F CH_2 CH_2 OH$  sono invece agevolmente prodotti a partire dai corrispondenti  $R_F CH_2 CH_2 I$  in vari modi:





La presenza di almeno uno spaziatore etilenico (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) è essenziale per ridurre l'acidità dell'alcool indotta dalla catena fluorurata.

Gli alcoli fluorurati sono difficili da ossidare rispetto a quelli alifatici perché la catena fluorurata ostacola l'ossidazione sottraendo densità elettronica alla molecola.



# Capitolo 1

## Chimica del Fluoro: caratteristiche generali e proprietà chimico-fisiche

### 1.1 L'atomo di Fluoro

Il Fluoro è il nono elemento della tavola periodica, appartiene al gruppo VIIA degli alogeni, possiede un peso atomico di 18,998 *amu* e la sua configurazione elettronica è  $[\text{He}]2s^22p^5$ . Le sue peculiarità, che lo differenzia dagli altri elementi della tavola periodica, sono le seguenti:

- è monoisotopico ( $^{19}\text{F}$ );
- ha ridotte dimensioni (raggio di Van Der Waals 1,47 Å, raggio covalente 0,74 Å, raggio ionico 1,33 Å [14]);
- ha un potenziale di ossidazione molto elevato ( $\text{F}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{F}^-$ ,  $E^\circ = -2,65 \text{ V}$ );
- ha un'alta energia di ionizzazione ( $\text{F} \rightarrow \text{F}^+ + e^-$ ,  $401,4 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ );
- ha un'alta affinità elettronica ( $\text{F} + e^- \rightarrow \text{F}^-$ ,  $79,5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ );
- è l'elemento più elettronegativo.

Tali proprietà unite ad un'alta elettronegatività fanno sì che il fluoro sia l'elemento più reattivo della tavola periodica e in grado di reagire con quasi tutte le specie chimiche presenti in natura. Infatti è in grado di formare composti legandosi con altri elementi sia covalentemente che ionicamente strappando un elettrone e trasformandosi in ione fluoruro ( $\text{F}^-$ ). Contrariamente a quanto avviene con gli altri alogeni, il fluoro è caratterizzato da un solo stato di ossidazione, -1.

Poiché l'atomo di fluoro è molto elettronegativo, nello stesso tempo è molto difficile da polarizzare (polarizzabilità =  $0,557 \text{ Å}^3$ ).

## 1.2 Caratteristiche del legame C – F

L'estrema elettronegatività dell'atomo di fluoro implica che esso sia sempre elettrone attrattore quando legato ad atomi di carbonio ed idrogeno. Il legame C–F sarà, quindi, sempre fortemente polarizzato ed avendo un notevole carattere ionico sarà più forte rispetto agli altri legami C–X.

Il legame C–F ha un carattere ionico di circa il 40%, mentre il legame C–H ha un carattere ionico del 5%. Per questa ragione il legame C–F è uno dei più forti legami chimici conosciuti. L'energia di dissociazione del legame (D) inoltre aumenta all'aumentare del grado di sostituzione dell'atomo di carbonio secondo la seguente scala:

$\text{CH}_3\text{F}$  ( $D=448 \text{ kJ/mol}$ ) <  $\text{CH}_2\text{F}_2$  ( $D=459 \text{ kJ/mol}$ ) <  $\text{CHF}_3$  ( $D=480 \text{ kJ/mol}$ ) <  $\text{CF}_4$  ( $D=486 \text{ kJ/mol}$ ). La presenza di legami C–F ha anche importanti effetti di stabilizzazione sullo scheletro idrocarburico della molecola. Questo è evidente nelle catene perfluorocarburiche.

Infatti esse sono stabili anche nei confronti di attacchi chimici che indurrebbero la scissione dei legami C–C strutturali. Tale attacco non avviene, probabilmente per un effetto di schermatura che gli atomi di fluoro esercitano sullo scheletro idrocarburico.

Inoltre i legami C–C alifatici sono rafforzati dalla fluorurazione. In tabella 1.1 vengono riportate le energie di legame di una serie di composti.

**Tabella 1.1.** Energie di legame [15]

C-X	Composto	Energia di legame [ $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]
C-F	$\text{CF}_4$	116,0
C-Cl	$\text{CCl}_4$	78,0
C-Br	$\text{CBr}_4$	58,0
C-I	$\text{CI}_4$	57,0
C-H	$\text{CH}_4$	99,5
C-C	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	88,8
C-C	$\text{CF}_3\text{-CF}_3$	97,2
C-O	$\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$	83,2
C-O	$\text{CF}_3\text{-O-CF}_3$	105,2

Le notevoli dimensioni dell'atomo di fluoro rispetto all'atomo di idrogeno comportano delle interazioni repulsive (di Van der Waals) tra atomi di fluoro adiacenti molto più energiche (interazioni di tipo sterico). Questa differenza di intensità delle interazioni intramolecolari si riflette in importanti differenze nelle configurazioni caratteristiche delle due molecole.

La catena di PTFE assume una configurazione elicoidale, mentre quella del PE una configurazione classica *all-trans*. La forte repulsione sterica tra atomi di fluoro adiacenti crea una barriera di potenziale di circa  $17 \text{ kJ/mol}$  alla rotazione attorno all'asse di legame  $\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$ . Nel caso del legame  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$  tale barriera è di  $12,5 \text{ kJ/mol}$ . Di conseguenza la catena di PTFE risulterà più rigida rispetto a quella del PE. Tale rigidità si riflette anche nell'alto punto di fusione del PTFE ( $T_m = 327^\circ\text{C}$ ) e nell'elevata viscosità del fuso ( $\eta=10^{11}$

*poise* a 380 °C). Come conseguenza la catena di PTFE non assume una configurazione *all-trans* come il PE, ma ogni legame  $-CF_2-CF_2-$  risulta ruotato nello stesso verso rispetto alla configurazione *all-trans* di 17°, dando origine ad un'elica con circa 13  $-CF_2-$  ogni 180° a 19°C e 15  $-CF_2-$  ogni 180° a 25°C [16].

La rigidità del legame C–F provoca un irrigidimento della catena perfluorocarburica e limita enormemente la possibilità di interazione con altre molecole. Inoltre, l'alto potenziale di ionizzazione e la bassa polarizzabilità dell'atomo di fluoro creano interazioni intermolecolari estremamente deboli, basse energie superficiali ed indici di rifrazione molto contenuti.

Proprio grazie alle deboli interazioni, i composti perfluorurati sono insolubili nei comuni solventi organici e nei liquidi polari.

### 1.3 Proprietà Fisiche dei composti fluorurati

La presenza del legame C–F in una molecola non è solo in grado di aumentare la stabilità termica e chimica. Considerando le proprietà fisiche di alcuni perfluorocarburi (PFC), sarà subito evidente come esse siano profondamente diverse rispetto agli analoghi idrocarburi. Questa osservazione è vera per proprietà quali: densità, viscosità, punto di ebollizione, indice di rifrazione, tensione superficiale, attività superficiale e tendenza alla formazione di micelle. Nell'analisi delle proprietà fisiche dei composti fluorurati occorre distinguere tra composti parzialmente fluorurati e composti totalmente fluorurati.

I composti parzialmente fluorurati sono molecole contenenti sia una parte fluorocarburica che una parte idrocarbureica e vengono indicati con la sigla HFC.

I composti totalmente fluorurati, cioè che non presentano parti idrocarbureiche vengono anche chiamati perfluorocarburi e si indicano con la sigla PFC.

Ciò che maggiormente differenzia le due famiglie di composti riguarda la più alta polarità degli HFC rispetto ai PFC.

In Tabella 1.2 vengono elencate le proprietà fisiche del n-esano ( $C_6H_{14}$ ) a confronto con quelle della stessa molecola fluorurata parzialmente ( $C_3F_7-C_3H_7$ ) e totalmente ( $C_6F_{14}$ ).

**Tabella 1.2.** Confronto tra le proprietà fisiche degli n-esani: fluorurati, parzialmente fluorurati e non fluorurati [17].

Proprietà	C <sub>6</sub> F <sub>14</sub>	C <sub>3</sub> F <sub>7</sub> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
b.p. [°C]	57	64	69
$\Delta H_v$ [kcal/mol]	6,7	7,9	6,9
T <sub>c</sub> [°C]	174	200	235
d <sup>25</sup> [g/cm <sup>3</sup> ]	1,672	1,265	0,655
$\eta^{25}$ [cP]	0,66	0,48	0,29
$\gamma^{25}$ [dine/cm]	11,4	14,3	17,9
$\beta$ [10 <sup>-6</sup> atm]	254	198	150
$n_D^{25}$	1,252	1,290	1,372
$\epsilon$	1,69	5,99	1,89

Le densità dei PCF sono circa 2,5 volte superiori a quelle degli HCF con lo stesso numero di atomi di carbonio, ciò è dovuto al più alto volume atomico occupato dall'atomo di fluoro rispetto all'idrogeno, circa 2-3 volte maggiore.

Anche i fattori di compressibilità isoterma ( $\beta$ ) dei PCF sono più alti rispetto agli HCF, mentre gli indici di rifrazione ( $n_D^{25}$ ), le costanti dielettriche ( $\epsilon$ ) e le tensioni superficiali ( $\gamma^{25}$ ) risultano più basse per i perfluorurati. Queste proprietà rispecchiano il carattere non polare e la bassa polarizzabilità dei composti perfluorurati.

I calori di evaporazione ( $\Delta H_v$ ) sono, invece, confrontabili.

L'inerzia chimica, accoppiata con le basse costanti dielettriche, le basse perdite dielettriche e l'elevata rigidità dielettrica li rendono degli ottimi materiali isolanti.

Una conseguenza del carattere dipolare del legame C-F è che molecole parzialmente fluorurate possono avere un significativo carattere polare e le loro proprietà fisiche sono molto diverse rispetto a quelle degli equivalenti idrocarburici e perfluorurati.

Tali differenze sono particolarmente evidenti nel caso delle costanti dielettriche. I punti di ebollizione dei PFC sono molto simili a quelli degli omologhi idrocarburici. Questo è sorprendente se si pensa che il peso molecolare dei PFC è notevolmente superiore a quello degli HC. Inoltre, in contrasto con quanto avviene nelle serie idrocarburiche, le ramificazioni hanno un effetto trascurabile sui punti di ebollizione dei PFC.

Un'ulteriore conseguenza, assai importante, dell'introduzione dei legami C-F in molecole organiche è la profonda alterazione delle proprietà superficiali. In particolare: la tensione superficiale, l'attività superficiale e le proprietà di micellizzazione.

La tensione superficiale è una misura dell'entità delle forze intermolecolari. La modesta entità delle forze intermolecolari nei composti organici altamente fluorurati è responsabile delle basse tensioni superficiali e dei bassi punti di fusione di questi composti. I liquidi fluorurati sono quindi in grado di bagnare ogni superficie convenzionale, mentre i solidi fluorurati non vengono bagnati praticamente da nessun liquido convenzionale. Nei polimeri fluorurati le

contenute interazioni intermolecolari all'interfaccia solido/liquido originano superfici con bassissime energie libere. Come risultato, i polimeri fluorurati sono difficili da bagnare sia da liquidi organici che acquosi. In più, queste superfici tendono ad essere anti-adesive e hanno bassi coefficienti d'attrito.

Se una catena perfluorocarburica contiene una testa polare, si possono ottenere delle molecole tensioattive dotate di un'attività superficiale straordinaria. I tensioattivi fluorurati sono attivi a concentrazioni molto inferiori rispetto ai classici surfattanti idrocarburici. Concentrazioni dell'ordine dei 10 ppm sono in genere sufficienti per abbassare la tensione superficiale dell'acqua a 40 mN / m. Tuttavia, si nota che all'aumentare delle polarità della testa polare si ha una diminuzione della attività superficiale. La parte idrofobica di un tensioattivo fluorurato è contemporaneamente anche oleofobica.

E' proprio grazie all'esistenza dei tensioattivi fluorurati che si è reso possibile produrre, attraverso processi di polimerizzazione in emulsione, il PTFE e la maggior parte dei polimeri fluorurati presenti in commercio. Tuttavia la crescente preoccupazione destata dalla sospetta tossicità di alcuni di questi tensioattivi (ammonio perfluorooctanoato ed altri sali dell'acido perfluorooctanoico) ha posto un importante quesito tecnologico sulle necessità di ricercare soluzioni alternative ed innovative alle attuali tecnologie produttive.

La Chimica del Fluoro ha permesso anche lo sviluppo di una classe di tensioattivi completamente nuova, dotata di una parte oleofilica (in genere una catena idrocarburica) ed una parte oleofobica (la catena fluorurata). Tali tensioattivi hanno consentito di abbassare la tensione superficiale di soluzioni idrocarburiche e di creare emulsioni organiche di PFC.

In genere un'elevata attività superficiale è indice anche di una notevole tendenza a formare *micelle*. Infatti, motivazioni di natura termodinamica stabiliscono che la tendenza a formare micelle da parte di un tensioattivo è direttamente legata alla sua idrofobicità.

La presenza di una catena fluorurata in una struttura molecolare tensioattiva comporta significative modifiche anche nella forma e nelle dimensioni delle micelle. Inoltre si possono ottenere anche strutture micellari cilindriche in contrasto alle consuete micelle sferiche che formano le corrispondenti catene idrocarburiche.

La tendenza dei tensioattivi fluorurati a dare micelle di forma cilindrica è stata attribuita a due importanti caratteristiche delle catene  $(CF_2)_n$ : la loro rigidità e la loro conformazione.

Tuttavia anche tra i tensioattivi fluorurati sono possibili micelle sferiche, come nel caso del sale sodico dell'acido perfluorooctanoico, il quale crea micelle di circa 25 – 28 unità.

## 1.4 Proprietà chimiche dei sistemi fluorurati [1]

La presenza di atomi di fluoro comporta un notevole incremento dell'acidità di composti quali: acidi, alcoli ed ammidi. Questo è dovuto all'effetto elettrone – attrattore esercitato dagli atomi di fluoro.

A titolo di esempio, il perfluoro-tert-butanolo è circa  $10^{13}$  volte più acido del tert-butanolo. Analogamente ammine, eteri e composti carbonilici (aldeidi, chetoni) vedono diminuire notevolmente la loro basicità; ad es. la trifluoroetilammina ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) è  $10^5$  volte meno basica dell'etilammina!

Inoltre la fluorurazione aumenta l'acidità dei legami ad idrogeno in modo proporzionale alla variazione del  $\text{pK}_a$ . Gli alcoli fluorurati sono dei forti donatori nei legami a ponte di idrogeno, hanno un carattere sostanzialmente non nucleofilo e sono dei blandi accettori di ioni  $\text{H}^+$ .

Tutte queste caratteristiche li rendono degli ottimi solventi per materiali polari, compresi i polimeri.

L'atomo di fluoro di un legame C–F può essere considerato un discreto accettore di protoni anche se la forza di tale complesso è indiscutibilmente inferiore a quella di un classico legame O–H.



# Capitolo 2

## Scopo Della Tesi Di Laurea

Gli impatti ambientali, connessi con l'uso di composti perfluorurati o parzialmente fluorurati a catena lunga, hanno sensibilizzato la comunità scientifica nella ricerca di nuovi composti alternativi che abbiano performance simili ai prodotti commercialmente in uso.

Questi composti alternativi dovrebbero essere caratterizzati dalla conservazione delle performance richieste dagli utilizzi, ma caratterizzati dalla presenza di catene fluorurate corte.

La riduzione della lunghezza di catena implica, purtroppo, in generale, una riduzione delle caratteristiche finali del composto, soprattutto per molecole da utilizzare come tensioattivi.

Le strategie della ricerca devono, pertanto, caratterizzarsi nella riduzione della lunghezza della catena fluorurata o nella eventuale presenza nella molecola di "spaziatori" in grado di conservare, comunque, la capacità della molecola di formare il pettine molecolare superficiale, quando usato come agente di riduzione della tensione superficiale di superfici solide.

Nel caso di tensioattivi usati per l'abbassamento della tensione superficiale, per esempio dell'acqua, le nuove molecole dovrebbero anche essere solubili ed avere concentrazioni micellari critiche basse, visto i notevoli costi di questi prodotti.

Pertanto la tesi ha come scopo lo studio e la proposizione di nuove procedure per la sintesi di composti a catena fluorurata corta con processi che siano interessanti per applicazioni industriali. Ci si propone, inoltre, di caratterizzare i composti sintetizzati e valutarne le caratteristiche, soprattutto, quali agenti in grado di modificare l'energia superficiale di solidi e liquidi.

I composti fluorurati, che saranno presi in considerazione come prodotti da sintetizzare o reattivi da utilizzare, sono principalmente gli acidi carbossilici e gli alcoli.

Per quanto riguarda gli acidi carbossilici, lo scopo è quello di proporre un metodo di sintesi per composti a catena corta che non contempli il processo di Elettrofluorurazione (ECF) in acido fluoridrico.

Infatti, il processo di Elettrofluorurazione è caratterizzato da basse rese, per cui si è ritenuto interessante esplorare la possibilità di sintetizzare acidi fluorurati a partire, per esempio, da alcoli fluorurati disponibili in commercio e prodotti per telomerizzazione.

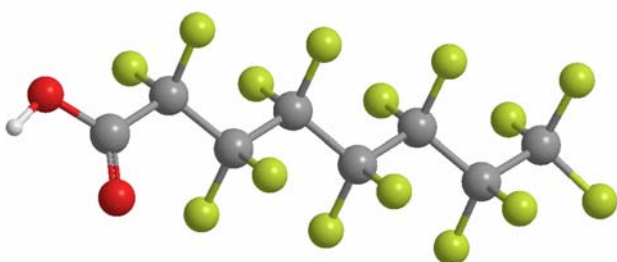
Inoltre, si è studiato la possibilità di impiego di epossidi fluorurati nella sintesi di glicoli o di tensioattivi con processi migliorativi più semplici ed economici di quelli in uso.



# Capitolo 3

## Impatti ambientali e tossicologici dei PFOS e PFOA

I telomeri perfluorurati sono stati utilizzati fin dai primi anni '50. Una particolare categoria di telomeri è rappresentata dai derivati dell' *acido perfluorooctansolfonico* (PFOS) e dell' *acido perfluorooctanoico* (PFOA).



**Figura 3.1.** L'acido perfluorooctanoico (PFOA)

Queste molecole hanno rappresentato per più di 40 anni un punto fermo della chimica dei derivati fluorurati. Esse, infatti, presentano una lunga catena perfluorurata legata ad un gruppo solfonico o carbossilico.

Questa struttura conferisce alla molecola una grandissima *stabilità e resistenza chimica*. I derivati di questi acidi sono stati utilizzati per il trattamento superficiale di carta, tessuti, pelli, tappeti, materiali lapidei, metallici e plastici.[1]

### 3.1 Perché sono pericolosi i derivati del PFOA?

In questo settore forse la categoria di prodotti più famosa è quella degli Scotchgard<sup>®</sup> e degli Scotchban<sup>®</sup> della 3M.

Gli utilizzi non si limitano solo ai prodotti per il trattamento superficiale.

Infatti, l'elevata stabilità chimica e termica di questi composti li ha resi dei candidati ideali per la produzione di schiume estinguenti (*FFF: Fire Fighting Foams*).

I PFOS vengono ottenuti principalmente via Elettrofluorurazione.

La fluorurazione elettrochimica dei derivati degli acidi carbossilici e dei derivati solfonici fu utilizzata proprio dalla 3M, a partire dal 1958, e fu la prima e più conveniente strada per la produzione di intermedi perfluorurati. La materia prima di questo processo è un substrato idrocarburico funzionalizzato, il quale viene sottoposto ad una reazione di scambio in apposite celle elettrolitiche, utilizzando come agente fluorurante l'acido fluoridrico.

La resa di questo processo varia in funzione del substrato, ma, in generale, è piuttosto bassa aggirandosi intorno a valori del 30-35%. Si tratta comunque di un processo conveniente perché consente di produrre perfluorurati a partire da materiali relativamente poco costosi.

Da quanto detto si può capire perché queste molecole abbiano avuto, nel passato, una tale importanza. Complessivamente nel mondo, nell'anno 1999, sono stati prodotti più di 5.000 tonnellate di PFOS. La 3M, principale produttore mondiale, in quell'anno ha ricavato un fatturato di circa 300 milioni di dollari, pari al 2% di fatturato annuo dell'intera compagnia.

Nel Maggio 2000 la 3M, in accordo con l'EPA (*Environmental Protection Agency*) americana, ha annunciato ufficialmente che entro la fine dell'anno avrebbe sospeso tutte le attività legate alla produzione e commercializzazione dei PFOS.

Per quasi 40 anni i PFOS sono stati considerati delle sostanze praticamente innocue. Infatti la loro inerzia chimica, idrofobicità ed oleofobicità li avevano sempre fatti ritenere delle sostanze sicure, non in grado di interagire con il metabolismo degli esseri viventi e non soggette a bioaccumulo.[1]

Già a partire dagli anni '70 studi realizzati dalla stessa 3M avevano mostrato alcune evidenze legate alla tossicità dei PFOS.[18]

Da analisi effettuate nei fanghi di supero degli impianti di trattamento acque degli stabilimenti di produzione di PFOS di Decatur (Alabama) si evidenziò la tendenza dei PFOS ad accumularsi nei microorganismi, con tempi di dimezzamento molto elevati. Successivamente gli studi si estesero agli organismi acquatici dei corsi d'acqua in cui le acque degli impianti di trattamento venivano scaricate e ci si accorse che la tendenza al bioaccumulo era tutt'altro che un sospetto ma una ricorrente certezza. I PFOS furono ritrovati in concentrazioni elevate in: carpe, pesce persico, gamberetti di mare, alghe, microorganismi che popolano il fondo dei fiumi. I risultati di tutti questi studi furono scrupolosamente tenuti segreti per circa trent'anni [19], [20].

Tra la fine degli anni '80 e l'inizio degli anni '90 Giesy [21], [22] pubblicò dei lavori in cui denunciava la diffusione dei PFOS. Lo studio documentava il ritrovamento dei esemplari di mammiferi marini che presentavano concentrazioni di PFOS nel siero ben oltre i limiti di rilevabilità.

L'aspetto più sconcertante era che non solo i mammiferi delle zone industrializzate, ma anche quelli delle zone più remote del globo presentavano, a livelli variabili, alte concentrazioni di PFOS.

Giesy, in un lavoro sul monitoraggio mondiale dei PFOS riporta dei dati relativi a mammiferi marini provenienti dalla Florida, California, Alaska, Mar Baltico, Mar Mediterraneo, Mare Artico e Sable Island (Canada). I PFOS furono ritrovati nel fegato e nel sangue di tutti gli animali in concentrazioni variabili da 1.520 *ppb* (p.es. nei delfini della Baia della Florida) a 475 *ppb* (p.es. nelle aquile del Mar Baltico).

Per le lontre i valori medi erano di 4.800 *ppb*.

Per le ostriche del Golfo del Messico le concentrazioni medie erano di 500-600 *ppb*.

Sempre tra la fine degli anni '80 e l'inizio degli anni '90 l' *U.S. Fish and Wildlife Service* eseguì il campionamento del plasma di molte specie di uccelli quali l'aquila americana, l'albatros e l'aquila di mare. Furono registrati picchi di concentrazioni di 2.055 *ppb* di PFOS nel sangue dell'aquila americana[23].

Il moltiplicarsi, anno dopo anno, di lavori che dimostravano in maniera sempre più inequivocabile quantomeno la globalità della dispersione dei PFOS, indusse la 3M a cambiare il proprio atteggiamento.

Da parte della multinazionale americana iniziò un'intensa attività di collaborazione con la EPA per lo studio e l'approfondimento del problema sui PFOS. Si moltiplicarono gli studi sull'argomento sponsorizzati dalla 3M e si diffusero alla pari i dati resi pubblici sulla loro pericolosità.

Esemplare in questo senso fu lo studio finanziato dalla 3M, reso pubblico nell'anno 2000, la cui conseguenza più importante fu la dichiarazione ufficiale che sanciva la dismissione dei PFOS. La causa principale della diffusione dei PFOS è da ricercarsi proprio nella stabilità chimica.[24], [25].

Queste sostanze sono praticamente non biodegradabili. I test su BOD<sub>28</sub>, TOC e sulla degradazione e riarrangiamento primari hanno dato esiti piuttosto negativi.

Non sono soggette a fotolisi e, solo in condizioni fortemente ossidanti, degradano parzialmente. Non sono idrolizzabili e praticamente non sono volatili (costante della legge di Henry  $3.05 \times 10^{-9} \text{ atm} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), la tensione di vapore è di  $3.31 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  a 20°C. La solubilità in acqua varia in funzione del tenore salino della stessa da 550 *ppm* in acqua dolce a 44 *ppm* in acqua di mare.[26]

Inoltre data la natura idrofoba ed oleofoba dei PFOS, per questi composti non è possibile stabilire in valore del  $\log K_{ow}$ , ovvero dell'indice di ripartizione ottanolo – acqua. Questo parametro è utilizzato per individuare gli organi target di una certa sostanza.

Per molti anni si ritenne che i PFOS non si potessero accumulare negli organismi, poiché non avevano affinità né per i tessuti idrofili né per i tessuti grassi. In realtà si scoprì che i PFOS, avendo la capacità di legarsi alle proteine, riuscivano comunque ad accumularsi negli organismi.[27] I PFOS sono assorbiti principalmente per ingestione, mentre l'eliminazione di essi avviene attraverso le urine e, in maniera trascurabile, attraverso le feci e sudorazione. Il tempo di dimezzamento nell'organismo umano è molto alto: oltre 4 anni.

I PFOS si accumulano nel siero del sangue con valori che vanno dai 10 – 12 *ppm* per il personale occupato negli impianti di produzione di Antwerp (Belgio), ai 50 – 60 *ppb* in campioni di sangue di alcuni parlamentari europei, scelti casualmente e sottoposti a controlli medici periodici per fini statistici.[28]

Un organo target dei PFOS è il fegato, dove tendono ad accumularsi dando conseguenze quali vacuolizzazione epatica, proliferazione perossizomica, adenomi e, al limite, carcinomi.

Inoltre è stata sospettata una relazione tra esposizione ai PFOS e cancro alla vescica. Ha trovato, invece, conferma la relazione tra esposizione ai PFOS durante la gestazione e danni post-natali. Tali danni si concretizzano in malformazioni dell'occhio, in particolare del cristallino, lesioni gastrointestinali, ridotta vitalità. Confermati sono anche i danni all'apparato riproduttivo maschile. Alti valori di PFOS sono associati ad elevati dei trigliceridi, della fosfatasi alcalina e della bilirubina totale.

E' importante però evidenziare che le concentrazioni rilevate nell'ambiente sono molto al di sotto della soglia di rischio (NOAEL = 0.03 mg/kg/die).

Come precedentemente accennato, la conseguenza immediata di questi studi fu la decisione, presa in autonomia dalla 3M, della dimissione volontaria, a partire dalla fine dell'anno 2000, di tutti i prodotti che potessero dare origine ai PFOS.[29]

Data la posizione di leadership che la 3M ricopriva nel settore del trattamento superficiale con le linee degli Scotchban® e Scotchgard®, a seguito di questa decisione si è liberata un'importante quota di mercato internazionale.

### **3.2 Misure di riduzione d'impatto ambientale**

Nel 2006 l'EPA (*Environmental Protection Agency*) attraverso il programma "PFOA Stewardship Program" [30] ha coinvolto le otto maggiori aziende produttrici di composti fluorurati nell'impegno di ridurre l'emissione e la produzione di prodotti chimici contenenti PFOA (acido perfluorooctanoico) e suoi derivati.

Gli obiettivi del programma sono essenzialmente due:

- 1) riduzione entro il 2010 del 95% delle emissioni di PFOA rispetto al valore base di riferimento relativo alle emissioni di PFOA misurate nell'anno 2000. La riduzione delle emissioni riguarda anche i composti fluorurati omologhi con lunghezza di catena superiore e tutti i derivati che per degradazione possono portare alla formazione di PFOA.
- 2) L'eliminazione completa entro l'anno 2015 di tutti i PFOA, dei relativi omologhi a lunghezza di catena superiore.

Le conseguenze del programma proposto dall'EPA hanno indotto la ricerca scientifica nella chimica del fluoro a studiare nuove strategie volte alla sostituzione di composti organici con catena fluorurata lunga. Attualmente, a seguito dell'adesione al programma proposto dall'EPA, le aziende produttrici di composti organici fluorurati hanno sostituito i composti messi al bando con molecole a lunghezza di catena fluorurata più corta.

I prodotti attualmente in commercio sono:

- Foraperle<sup>®</sup> della DuPont (ex Elf – Atochem);
- Zonyl<sup>®</sup> della DuPont;
- Lodyne<sup>®</sup> della Ciba – Geigy;
- Fluorolink<sup>®</sup> della Solvay – Solexis.

Tutti questi sono stati in grado di rimpiazzare, solo in parte, i prodotti della 3M.

Le alternative sono ottenute essenzialmente attraverso *telomerizzazione*, che è più costosa della fluorurazione elettrochimica. Questo li rende circa tre volte più cari dei prodotti della 3M.

Inoltre, a livello delle *performances*, non sono in grado di eguagliare i derivati dei PFOS.

Attualmente sono attivi molti gruppi di ricerca che hanno come obiettivo quello di accertare i rischi tossicologici associati a derivati telomerici diversi dai PFOS ( in particolare i PFOA, ovvero i derivati dell'acido perfluoroottanoico) e di sviluppare nuove soluzioni in grado di migliorare le proprietà chimico-fisiche dei composti fluorurati a corta catena.

Molti studi governativi comunque mettono in guardia da frettolose generalizzazioni.

Infatti la differente lunghezza delle catene perfluorate e la diversa tipologia del gruppo funzionale possono influenzare pesantemente la tossicità di questi composti.

La chimica dei composti telomerici perfluorurati rappresenta una tecnologia per molti versi unica e insostituibile. Gli aspetti tossicologici connessi ai telomeri fluorurati sono ben lungi dall'essere noti con certezza. Gli studi condotti finora hanno permesso solo di iniziare a far luce su una classe di composti che, senza dubbio, sono stati sottovalutati e considerati con leggerezza per troppi anni.

In tabella 3.1 vengono elencate le principali alternative attualmente in commercio per alcune applicazioni industriali (p.es tensioattivi, vernici, etc). La maggior parte di esse sono composti completamente fluorurati o composti chimici nuovi per i quali non esistono dati tossicologici.

**Tabella 3.1.** *Principali prodotti alternativi ai PFOS e PFOA per applicazioni superficiali.[1]*

Composto alternativo	Nome commerciale	Azienda produttrice	Utilizzo
Perfluorobutansolfonato	Novec <sup>®</sup>	3M	Vernici, rivestimenti, detergente industriale, sgrassante
Dodecafluoro-2-metilpentan-3-one	Novec <sup>®</sup>	3M	Liquido anti-incendio
Perfluoroesilsolfonato	Forafac <sup>®</sup>	Du Pont	Liquido anti-incendio
Polieteri	PolyFox <sup>®</sup>	Omnova	Tensioattivi, livellanti, bagnanti
Sulfosuccinati	Emulphor <sup>®</sup>	BASF	Agenti bagnanti e livellanti
Polimeri siliconici	WorléeAdd <sup>®</sup>	WorléeAdd	Agenti bagnanti



# Capitolo 4

## Proprietà superficiali dei composti fluorurati

Le caratteristiche delle superfici fluorurate derivano dalle proprietà chimiche associate al legame C–F che conferisce loro caratteristiche uniche all'interfaccia. Nei composti fluorurati, le basse interazioni molecolari all'interfaccia solido–aria producono interfacce con energie superficiali bassissime. Come conseguenza, i composti fluorurati sono difficilmente bagnabili sia da soluzioni acquose che da liquidi organici. Grazie a queste caratteristiche i composti fluorurati hanno interessanti usi in molti settori industriali.[15]

### 4.1 Definizione di tensione superficiale [1]

Quando due fasi (siano esse solide, liquide, gassose o miste) si trovano in contatto si esplicano all'interfaccia una serie di fenomeni connessi direttamente con la struttura molecolare della materia. Tra questi, senza dubbio, il più importante è rappresentato dalla tensione superficiale. Se una goccia di olio viene posta in una soluzione di acqua – etanolo con la stessa densità, si può osservare che essa acquista una forma sferica. Se viene sollecitata dall'esterno, la goccia modifica la sua forma per poi riacquistare quella sferica originaria. Da questa semplice osservazione si può dedurre che nei liquidi (ma questo vale anche per i solidi) agiscono delle forze interne che li portano ad assumere una determinata forma. Si consideri ora la Figura 4.1. La molecola  $M_1$  che si trova nella massa è completamente circondata da molecole ad essa identiche: la risultante delle forze che agiscono su  $M_1$  sarà quindi nulla.

La molecola  $M_2$ , invece, si trova all'interfaccia con la fase vapore: su di essa la risultante delle forze agenti non sarà più nulla, poiché essa è, per metà, circondata da molecole di aria in grado di esplicare un'azione di intensità, in generale, molto diversa rispetto a quella esercitata dal liquido. A seconda del liquido (o del solido) considerato, l'intensità delle forze con cui le molecole sono in grado di interagire cambia: maggiore sarà l'intensità delle forze intermolecolari, maggiore sarà, in generale, lo squilibrio a livello superficiale. Questa condizione di mancanza di equilibrio comporta l'insorgere di una forza superficiale, detta appunto *tensione superficiale*, necessaria a ripristinare una condizione di bilancio di forze. Liquidi polari (come ad es. l'acqua) sono caratterizzati da forze intermolecolari molto forti (legami a ponte d'idrogeno).

Le tensioni superficiali sono quindi elevate ( $72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  per l'acqua deionizzata). Liquidi relativamente apolari, come gli idrocarburi, interagendo solo con deboli forze di Van der Waals, hanno tensioni superficiali dell'ordine dei  $25\div 30 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Tale effetto comporta una contrazione della superficie. La tensione superficiale tende ad opporsi a qualsiasi aumento della superficie libera. Questo può trovare una diretta giustificazione termodinamica.

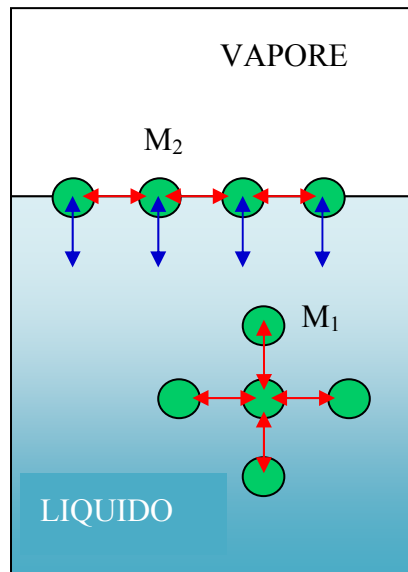


Figura 4.1. Forze agenti sulle molecole di liquido in superficie e nel bulk.

#### 4.1.1 La Tensione Superficiale: Analisi TERMODINAMICA

Si considera come sistema di partenza una porzione di superficie sottoposta ad un processo reversibile, isoterma ed isobara. Per essa si può scrivere:

$$G^{\text{sup}} = U^{\text{sup}} - T \cdot S^{\text{sup}} \quad (4.1)$$

dove  $G^{\text{sup}}$  è l'energia libera di Gibbs della superficie,  $U^{\text{sup}}$  la sua energia interna,  $S^{\text{sup}}$  la sua Entropia e  $T$  la sua temperatura assoluta, ipotizzando una condizione di equilibrio con il sistema.

Differenziando ottengo:

$$dG^{\text{sup}} = dU^{\text{sup}} - TdS^{\text{sup}} - S^{\text{sup}}dT \quad (4.2)$$

inoltre:

$$dU^{\text{sup}} = dQ^{\text{rev}} + dW^{\text{rev}} \quad (4.3)$$

e per un processo reversibile, uso la seguente equazione:

$$dQ^{\text{rev}} = TdS^{\text{rev}} \quad (4.4)$$

Utilizzando la (4.1) in termini differenziali si può scrivere:

$$dG^{\text{sup}} = \gamma \cdot dA + TdS^{\text{sup}} - TdS^{\text{sup}} - SdT^{\text{sup}} \quad (4.5)$$

Sfruttando l'ipotesi di isotermia ( $dT = 0$ ), alla fine trovo:

$$dG^{\text{sup}} = \gamma \cdot dA \quad (4.6)$$

Perciò la tensione superficiale è legata all'energia libera di Gibbs dalla seguente relazione:

$$\gamma \equiv \left( \frac{dG^{\text{sup}}}{dA} \right)_{T,P} \quad (4.7)$$

Osservando l'equazione (4.7) è possibile capire il significato termodinamico di tensione superficiale, ovvero di energia libera superficiale su unità di area. In particolare da quest'ultima relazione si può comprendere come le variazioni spontanee di superficie siano solo le concentrazioni e non le espansioni.

Infatti, utilizzando come criterio di spontaneità di un processo la condizione:

$$(dG)_{T,P} \leq 0 \quad (4.8)$$

corrisponde a:

$$\gamma \cdot \Delta A \leq 0 \quad (4.9)$$

Dato che la tensione superficiale assume sempre valori positivi, ne consegue che:

$$dA \leq 0 \quad (4.10)$$

Quindi, dall'analisi dimensionale, la  $\gamma$  si può esprimere in:

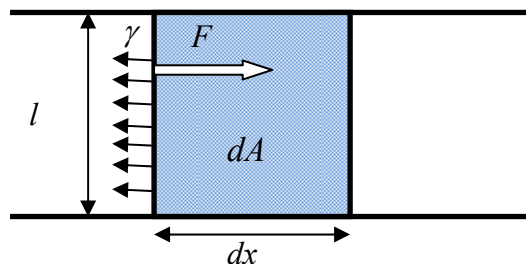
$$\gamma = \left[ \frac{\text{joule}}{\text{m}^2} \right] = \left[ \frac{\text{newton}}{\text{metro}} \right] \quad (4.11)$$

Le unità di misura ufficiali sono comunque, nel sistema SI, il  $[N/m]$  ed in particolare il sottomultiplo  $[mN/m]$ <sup>1</sup>. Storicamente, invece, l'unità di misura più usata è:  $[dina/cm]$ <sup>2</sup>.

#### 4.1.2 La Tensione Superficiale: analisi FISICA

Per comprendere, da un punto di vista fisico, a cosa corrisponde la tensione superficiale, si consideri la seguente esperienza volta ad una quantificazione di tale forza.

Data una lamina di liquido (Figura 4.2) di spessore molto fino e avente lato di lunghezza  $l$ , applichiamo ad essa una forza costante  $F$  perpendicolare al lato  $l$  tale da spostarlo di un tratto infinitesimo  $dx$ .



**Figura 4.2.** Lamina di liquido su cui agiscono una forza costante  $F$  e la tensione superficiale  $\gamma$ .

La superficie di liquido aumenta così di:

$$2l \cdot dx = dA \quad (4.12)$$

<sup>1</sup> Ricorda:  $1 \text{ mN/m} = 10^{-3} \text{ N/m}$

<sup>2</sup> Ricorda:  $1 \text{ dina/cm} = 1 \text{ mN/m}$

il fattore 2 indica che la lamina ha due facce di lato  $l$  ed entrambe subiscono lo spostamento  $dx$ .

Il lavoro  $dW$  richiesto per produrre l'incremento di superficie  $dA$  sarà:

$$dW = \gamma \cdot dA \quad (4.13)$$

In questa espressione la tensione superficiale rappresenta il lavoro necessario per l'aumento unitario di superficie della lamina ed è espresso come:

$$\gamma = \frac{dW}{dA} \quad [J/m^2] \quad (4.14)$$

Ricordando che:

$$dW = F \cdot dx \quad (4.15)$$

$$dA = 2l \cdot dx \quad (4.16)$$

Facendo le opportune sostituzioni nella (4.13) si ha:

$$F \cdot dx = \gamma \cdot 2l \cdot dx \quad (4.17)$$

Riarrangiando la (4.17) ottengo alla fine la seguente relazione:

$$\gamma = \frac{F}{2l} \quad (4.18)$$

Come conseguenza della tensione superficiale, un liquido tende a contrarre la sua superficie interfacciale. In particolare, in assenza di altre forze, una goccia tende ad assumere la forma sferica, essendo la sfera il solido che, a parità di volume, è dotata della minore superficie.

In un certo senso possiamo immaginare la tensione superficiale come quella forza che tiene racchiuse le molecole di un liquido o di un solido in una sorta di involucro.

## 4.2 Fenomeni superficiali: la bagnabilità

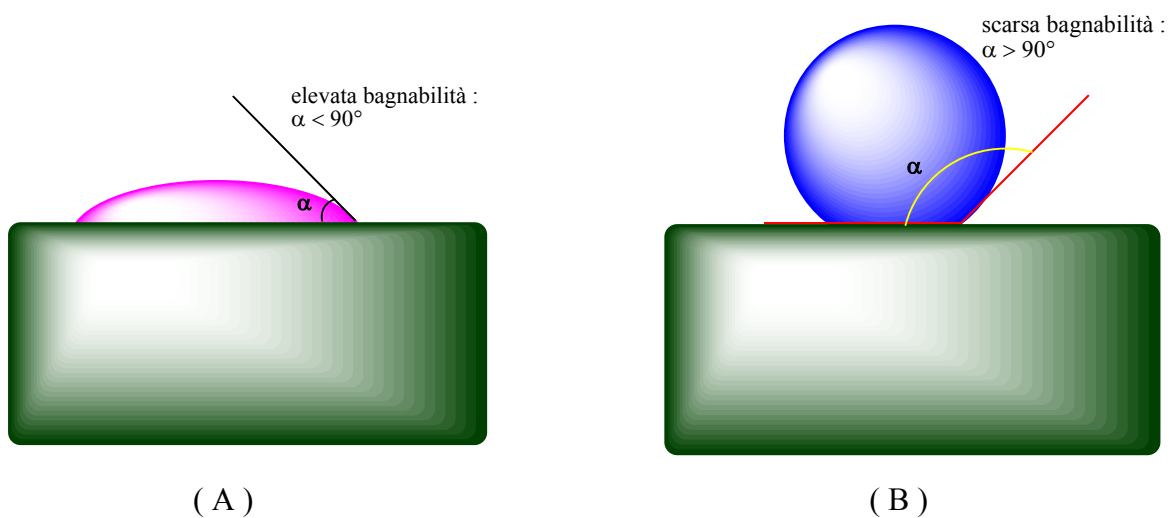
A seguito di studi condotti da Shafrin e Zisman [31] venne formulata la *legge costitutiva della bagnabilità* secondo la quale la bagnabilità di superfici organiche è determinata dalla natura e dalla struttura degli atomi superficiali, mentre risulta indipendente dalla natura e dall'organizzazione degli atomi posti negli strati sottostanti.

Studi condotti da Zisman [32] hanno evidenziato che ricoprendo superfici di materiali ad elevata tensione superficiale, quali platino e vetro, con strati monomolecolari (*monolayers*) di acidi grassi a catena lunga si ottiene la completa alterazione delle proprietà superficiali: superfici originariamente molto bagnabili ( $\gamma = 200 \div 500 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) sono state trasferite in superfici fortemente idrofobiche e scarsamente bagnabili ( $\gamma < 10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ).

Queste considerazioni gettarono le basi per la creazione di materiali compositi costituiti da una massa dotata di specifiche proprietà meccaniche e uno strato superficiale composto da un materiale in grado di garantire ottime proprietà superficiali, come ad es. la bassa bagnabilità, la bassa adesività, bassi coefficienti di attrito dinamico.

### 4.2.1 Definizione di Bagnabilità e modello fisico [34]

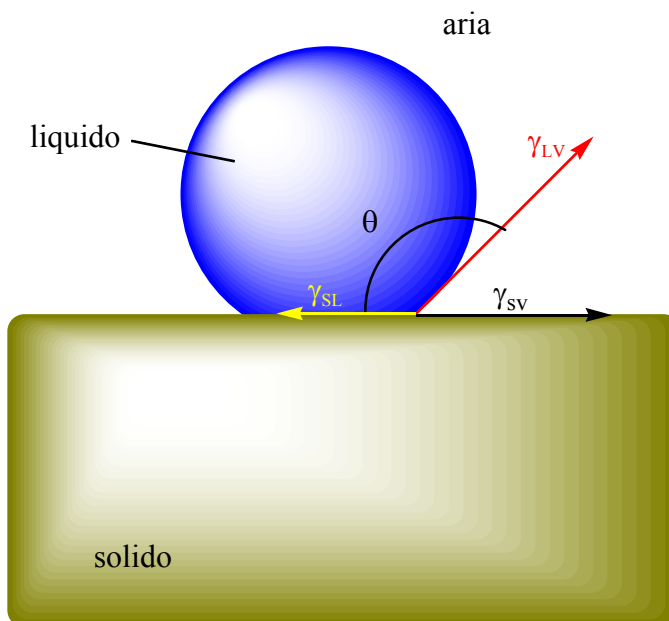
Per bagnabilità si intende l'attitudine di una superficie solida ad essere bagnata da un liquido. Il fenomeno di bagnabilità è determinato da molteplici effetti che dipendono dalla natura del solido e del liquido. L'angolo di contatto di un liquido con un solido viene utilizzato come indice di bagnabilità (Figura 4.3).



**Figura 4.3.** La bagnabilità determinata dall'angolo di contatto. A) Per  $\alpha < 90^\circ$  il liquido bagna il solido (es. acqua su vetro); B) per  $\alpha > 90^\circ$  il liquido non bagna il solido (es. mercurio su vetro). Se  $\alpha = 0^\circ$  si dice che il liquido bagna perfettamente il solido.

Qualsiasi processo di bagnabilità prevede la formazione di nuove interfacce in sostituzione a quelle esistenti. In termini termodinamici, il processo di bagnabilità comporta una riduzione dell'energia libera del sistema, pertanto le interfacce formatesi hanno una energia libera inferiore a quelle precedenti. Il lavoro di adesione  $W_A$  indica la variazione di energia superficiale quando due superfici, prima a contatto, vengono separate.

Ad esempio (Figura 4.4), il risultato della separazione tra una superficie solida e una liquida comporta la scomparsa dell'interfaccia solido-liquido (tensione interfacciale  $\gamma_{SL}$ ), con formazione di due nuove interfacce: solido-vapore (tensione interfacciale  $\gamma_{SV}$ ) e liquido-vapore (tensione interfacciale  $\gamma_{LV}$ ).



**Figura 4.4.** Angolo di contatto e tensioni interfacciali per un sistema liquid-solido-vapore.

Il lavoro di adesione si esprime attraverso l'equazione di Dupré come:

$$W_A = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (4.19)$$

Invece, se ci si riferisce allo spandimento, ovvero al flusso di un liquido su una superficie solida, l'interfaccia solido – liquido si espande a spese dell'interfaccia solido – vapore. In questo caso, il lavoro di spandimento  $W_S$ , chiamato anche Coefficiente di Spreading, corrisponde all'equazione:

$$W_S = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (4.20)$$

È importante sottolineare che le equazioni sopra citate sono valide nelle ipotesi di idealità delle superfici, cioè: assenza di rugosità, indeformabilità ed omogeneità.

Nel caso di sistemi reali le precedenti ipotesi vengono meno e le equazioni relative (4.19, 4.20) non sono più valide. In letteratura esistono numerosi modelli che descrivono la bagnabilità, uno di questi (equazione di Young) fu dedotto da semplici osservazioni trigonometriche (Figura 4.4.):

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta + \pi_e \quad (4.21)$$

$\theta$  indica l'angolo di contatto che genera l'equilibrio tra le fasi e  $\pi_e$  rappresenta l'energia di spandimento, cioè la diminuzione di energia superficiale dovuta all'adsorbimento di vapore sulla superficie solida. Introducendo nell'equazione di Young l'equazione di Dupré si ricava la seguente relazione:

$$W_A = \gamma_{LV} \cdot (1 + \cos \theta) \quad (4.22)$$

La (4.22) mette in relazione una grandezza termodinamica, come il lavoro di adesione  $W_A$ , con due grandezze misurabili empiricamente: l'angolo di contatto  $\theta$  e la tensione superficiale del liquido  $\gamma_{LV}$ .

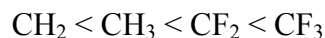
#### ***4.2.2 Effetto della composizione e struttura di un polimero sulla bagnabilità [1], [34]***

La legge costitutiva della bagnabilità ci dice che non è importante ai fini della tensione superficiale la struttura interna di un solido, ma solo la struttura che esso presenta in superficie. Infatti, è possibile cambiare completamente la tensione superficiale di un solido rivestendolo di uno strato di un altro materiale. Per esempio il platino, materiale ad elevata tensione superficiale, si può rivestire di uno strato sottile monomolecolare e impaccato di polimero organico. Sono gli atomi e i gruppi atomici della parte esterna dello strato monoatomico del polimero a fare la differenza ai fini della tensione superficiale.

I ricercatori Fox e Zisman, dopo aver condotto numerose prove sperimentali, arrivarono alla conclusione che maggiore è il grado di impaccamento delle catene, minore risulta la tensione superficiale; l'ordine con cui sono disposte tali catene, la loro struttura molecolare, la presenza di gruppi funzionali terminali e, soprattutto, la presenza di ramificazioni della catena sono tutti fattori che concorrono a modificare la disposizione che le catene assumono all'interfaccia e quindi anche il loro grado di impaccamento. Il gruppo finale risulta di particolare importanza per la tensione superficiale a causa dell'ingombro sterico ad esso associato e quindi alle forze repulsive fra i gruppi che sono tanto più forti quanto più



ingombrante è il gruppo. Sperimentalmente si è visto che, in una scala dal meno al più ingombrante fra i gruppi funzionali di una catena polimerica, si ha in ordine:

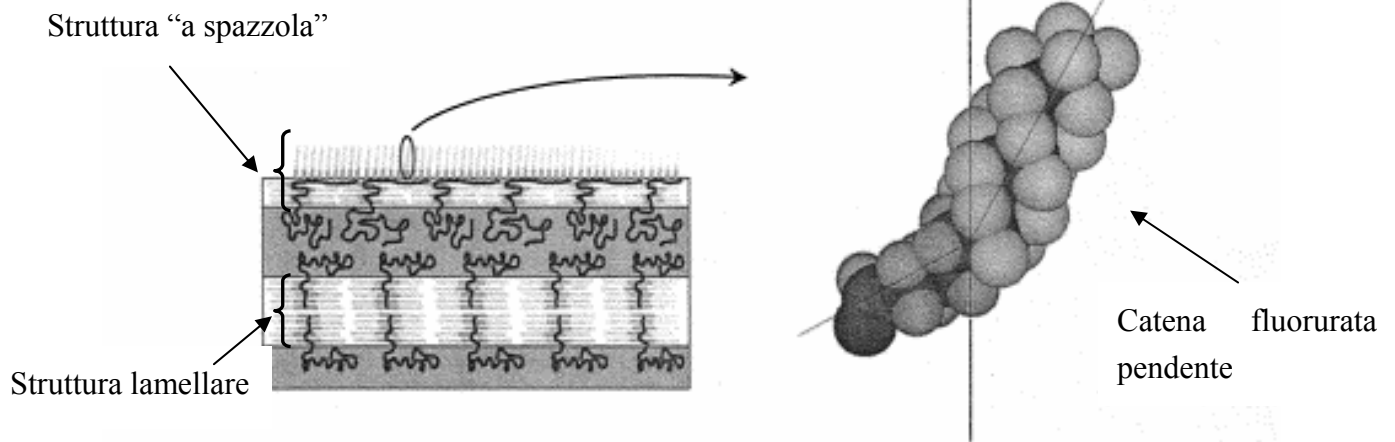


Tale risultato giustifica il fatto che catene fluorurate possiedono una tensione superficiale inferiore a quelle idrocarburiche. Si è visto inoltre che, sostituendo man mano ad atomi di idrogeno atomi di fluoro in catena, si otteneva una diminuzione di tensione superficiale di  $3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  per ogni atomo sostituito.

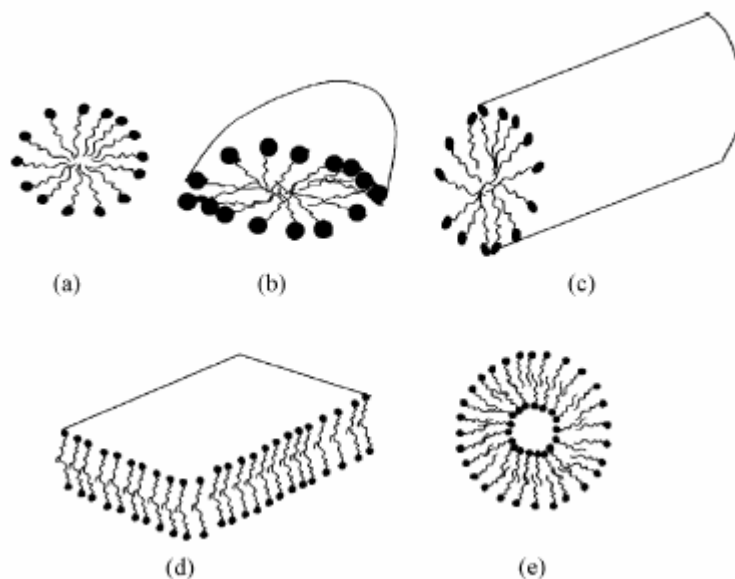
Ciò non deve essere preso come un risultato dalla validità assoluta, infatti il PTFE (Teflon<sup>®</sup>) ha una bagnabilità inferiore, ad esempio, di un acrilato fluorurato pur avendo un tenore di fluoro maggiore. È sempre importante ricordare che è la struttura della catena che influenza principalmente tale proprietà.

Quindi, per trasmettere al materiale proprietà superficiali elevate è necessario ricoprirlo con uno strato a bassa energia costituito da catene fluorurate ben impaccate e disposte perpendicolarmente rispetto alla superficie. A questo scopo sono molto utilizzati i cosiddetti “polimeri a spazzola” applicati come strato superficiale su altri polimeri che fungono da substrato. Questi polimeri vengono ottenuti tramite reazioni di polimerizzazione radicalica o per condensazione; essi sono costituiti da un blocco formato da gruppi idrocarburici, affini al polimero da rivestire che garantisce l’aggancio fra la catena e la superficie del substrato, e da un blocco costituito da catene fluorurate che conferiscono le proprietà superficiali. In alternativa, si può ricoprire il substrato con lo stesso polimero ma polimerizzandolo “in situ”, cioè direttamente sul substrato. Questa tecnica è preferibile alla prima in quanto priva di effetti collaterali che si verificano nel tempo, come il deadsorbimento della catena e la ricostruzione superficiale.

I sistemi fluorurati tendono a migrare verso l’interfaccia creando una segregazione a livello molecolare. In una miscela di due polimeri, di cui uno fluorurato e uno idrocarburico, essendo tali polimeri immiscibili l’un l’altro, tendono a riorganizzarsi per minimizzare il contatto fra i gruppi C-H e C-F; in particolare le catene fluorurate tendono a portarsi verso la superficie costituendo quella che viene in gergo definita “struttura a spazzola”, se la massa polimerica garantisce il movimento delle catene (Figura 4.5). Tuttavia, non c’è la possibilità per tutte le catene fluorurate di migrare all’interfaccia, pertanto quelle più interne formano strutture micellari di tipo sferico, cilindrico o lamellare allo scopo sempre di separare i due tipi di gruppi funzionali (Figura 4.6).



**Figura 4.5** Schema della struttura assunta dai polimeri parzialmente fluorurati miscelati con un solvente dalla matrice idrocarburica



**Figura 4.6** Rappresentazioni di alcune tipiche strutture micellari che possono assumere le catene fluorurate

È evidente che l'organizzazione delle catene fluorurate cambia notevolmente fra massa e superficie. La forza motrice responsabile della riorganizzazione delle catene è di tipo termodinamico, poiché spontaneamente i sistemi tendono a minimizzare la propria energia libera.

I contributi di tale forza sono di tipo:

- 1) *Entalpico*: legato alle sfavorevoli interazioni fra i gruppi fluorurati e idrocarburici;
- 2) *Entropico*: le catene fluorurate essendo più rigide di quelle idrocarburiche, portandosi all'interfaccia garantiscono un maggior numero di configurazioni possibili in massa rispetto a quelle che potenzialmente si otterrebbero se migrassero in superficie quelle idrocarburiche (più flessibili);
- 3) *tensione superficiale*.

Nella pratica non si usano mai polimeri completamente fluorurati (come ad es. il PTFE<sup>®</sup>), poiché non sarebbero compatibili con il polimero da rivestire. Normalmente si usano polimeri parzialmente fluorurati costituiti da uno scheletro idrocarburico e da catene fluorurate pendenti che, migrando in superficie, tendono a dare la proprietà di bassa tensione superficiale voluta. Lo scheletro idrocarburico, definito “spaziatore”, serve ad agganciarsi al gruppo funzionale di ancoraggio allo scheletro polimerico appartenente al solido da rivestire.

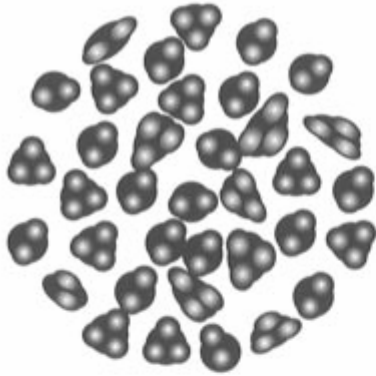
In questo modo si evita che il rivestimento fluorurato possa staccarsi. In teoria sarebbe possibile anche evitare l'inserimento dello spaziatore nel rivestimento lasciando che il gruppo funzionale di ancoraggio fosse direttamente legato alla catena fluorurata ma in questo modo si è visto che si perde l'orientamento regolare delle catene fluorurate alla superficie con conseguente diminuzione delle proprietà.

#### 4.2.2.1 Lunghezza della catena fluorurata

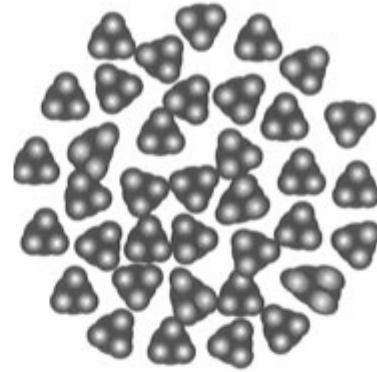
Grazie a tecniche di spettroscopia elettronica è stato possibile mettere in evidenza la grande importanza che ha la lunghezza delle catene fluorurate per garantire elevate proprietà superficiali. Infatti, si è visto che in base alla lunghezza della catena cambia l'angolo di inclinazione della catena stessa rispetto alla normale della superficie. Minore è tale angolo e minore sarà la tensione superficiale, in quanto il numero di gruppi funzionali terminali CF<sub>3</sub>, esposti verso l'interfaccia sarà maggiore rispetto ai gruppi intermedi CF<sub>2</sub> esposti.

A conferma di tale tesi, sperimentalmente [1], si è osservato che la struttura cristallina assunta dalle catene fluorurate varia in funzione della lunghezza. Le catene fluorurate con meno di 6 atomi di carbonio formano fasi isotropiche prive di strutturalità, di conseguenza le proprietà superficiali sono basse. Le catene con 6 atomi di carbonio formano quelle che si definiscono fasi smettiche di tipo A, cioè strutture che presentano un certo ordine a lungo raggio ma che per piccole scale appaiono ancora disordinate. Le catene con 8 atomi formano fasi smettiche di tipo B, più ordinate delle precedenti e organizzate in una matrice di forma esagonale che

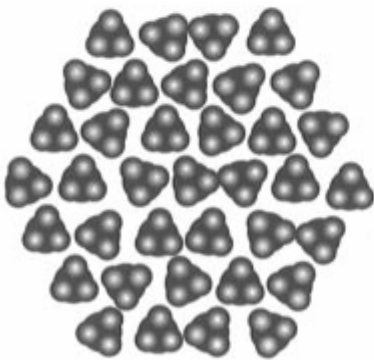
presenta un maggior numero di gruppi  $\text{CF}_3$  all'interfaccia. Per catene di 10 o più atomi di carbonio tali strutture risultano prive di imperfezioni e perfettamente regolari.



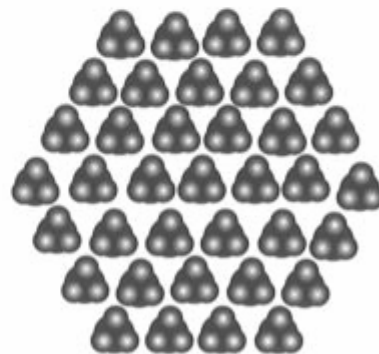
Fase isotropica:  $\text{F}(\text{CF}_2)_m < 6$ ;  $(\text{CH}_2)_n > 4$



Fase smettica di tipo A:  $\text{F}(\text{CF}_2)_m = 6$ ;  $(\text{CH}_2)_n > 4$



Fase smettica di tipo B:  $\text{F}(\text{CF}_2)_m = 8$ ;  $(\text{CH}_2)_n > 4$



Fase cristallina:  $\text{F}(\text{CF}_2)_m > 10$ ;  $(\text{CH}_2)_n > 4$



$\text{CF}_3$  (gruppo terminale)



$\text{CF}_2$  o  $\text{CH}_2$  (gruppi laterali)

**Figura 4.7** Rappresentazione delle fasi solide assunte dai polimeri parzialmente fluorurati in funzione della lunghezza di catena e ad una certa temperatura.

I valori di tensione superficiale misurati per ciascuna di queste strutture va da un massimo di  $16 \text{ mN/m}$  ad un minimo di  $6 \text{ mN/m}$ , valore eccezionalmente basso. Polimeri con catene fluorurate eccessivamente lunghe sono tuttavia ingestibili, poiché insolubili nella maggior parte dei solventi a temperature ridotte. Per questi motivi sono stati presi come miglior compromesso tecnologico i fluorurati con catene  $\text{C}_8$ .

### 4.3 Misurazione della Tensione Superficiale: Metodo di Owens-Wendt-Rabel-Kaelble

Per risolvere il problema del calcolo della tensione superficiale di un solido, i ricercatori Owens, Wendt, Rabel e Kaelble [33], [34] introdussero un metodo basato sull'ipotesi che la tensione superficiale di liquidi e solidi fosse scomponibile in due contributi: una componente polare  $\gamma^p$  dovuta alle forze di interazione quali legami idrogeno o interazioni dipolo permanente – dipolo permanente, ed una componente dispersa  $\gamma^d$  dovuta alle forze di London.

$$\gamma = \gamma^p + \gamma^d \quad (4.23)$$

La tensione interfacciale di due fasi a contatto, per esempio un liquido e un solido, è sempre inferiore alla somma delle singole tensioni superficiali:

$$\gamma_{SL} < \gamma_S + \gamma_L \quad (4.24)$$

questo è necessario affinché si formi un'interfaccia fra le due fasi: se tale disequazione non fosse verificata le due fasi non rimarrebbero a contatto fra loro.

Partendo da questa considerazione, sono stati proposti molti modelli per descrivere la relazione che sussiste fra la tensione interfacciale solido-liquido e le tensioni superficiali delle singole fasi.

Il metodo in esame propone la seguente equazione:

$$\gamma_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - 2 \cdot \left[ \left( \gamma_S^d - \gamma_L^d \right)^{0.5} + \left( \gamma_S^p - \gamma_L^p \right)^{0.5} \right] \quad (4.25)$$

Riprendendo l'equazione di Young:

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (4.26)$$

e sostituendo in questa l'espressione della tensione interfacciale  $\gamma_{SL}$  ottenuta dal modello si ottiene l'espressione:

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_S - \left\{ \gamma_S + \gamma_L - 2 \cdot \left[ \left( \gamma_S^d - \gamma_L^d \right)^{0.5} + \left( \gamma_S^p - \gamma_L^p \right)^{0.5} \right] \right\} \quad (4.27)$$

Si nota che in tale equazione l'angolo di contatto  $\theta$  è posto come funzione della tensione superficiale del liquido  $\gamma_L$  e delle componenti polari e disperse delle tensioni superficiali del liquido e del solido, le due incognite sono dunque  $\gamma_S^d$  e  $\gamma_S^p$ .

Riarrangiando l'equazione si ottiene:

$$\frac{(1 + \cos \theta) \cdot \gamma_L}{2(\gamma_L^d)^{0.5}} = (\gamma_S^p)^{0.5} \cdot \left( \frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d} \right)^{0.5} + (\gamma_S^d)^{0.5} \quad (4.28)$$

Riconducibile all'equazione di una retta del tipo:  $y = mx + q$ , dove:

$$m = (\gamma_S^p)^{0.5} \quad (4.29)$$

$$q = (\gamma_S^d)^{0.5} \quad (4.30)$$

Sperimentalmente il calcolo della tensione superficiale di un solido viene effettuato depositando su di esso due gocce di due liquidi diversi di cui siano noti i valori di tensione superficiale ( $\gamma_{L_1}^d, \gamma_{L_1}^p, \gamma_{L_2}^d, \gamma_{L_2}^p$ ). Dalle misure di angolo di contatto è possibile risolvere un sistema di due equazioni in due incognite ( $\gamma_S^d$  e  $\gamma_S^p$ ). Il metodo di Owens-Wendt-Rabel e Kaelble si è rivelato molto affidabile per la stima di tensioni superficiali di polimeri fluorurati.

# Capitolo 5

## Apparecchiature e Tecniche Strumentali

La caratterizzazione dei nuovi prodotti fluorurati sintetizzati è stata fatta attraverso diverse tecniche analitiche: analisi Gas-Cromatografica (GC), spettrofotometria all'infrarosso (FTIR), spettrometria di massa (GC-MS), analisi NMR e misure di angolo di contatto.

### 5.1 Analisi Gas-Cromatografica

L'evoluzione di una reazione di sintesi viene controllata attraverso l'analisi cromatografica. Lo strumento (Figura 5.1) utilizzato ha le seguenti caratteristiche:

- *Marca:* DANI INSTRUMENTS;
- *Modelo:* GC1000 DPC (Digital Pressure Control), con rivelatore FID dotato di integratore automatico e scheda CHROM-CARD CE Instruments;
- *Colonna:*
  - Capillare in silice fusa
  - Fase stazionaria: PS 264
  - Lunghezza colonna: 15 m
  - Diametro interno colonna: 0,25 mm;
- *Temperature:*
  - $T_{\text{colonna}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$
  - $T_{\text{iniettore}} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$
  - $T_{\text{detector}} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
- *Flusso eluente:*  
elio con portata volumetrica di  $26\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;
- *Programma di temperatura:*
  - $T_{\text{iniziale}} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$
  - $T_{\text{finale}} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$
  - $\Delta T/\Delta t = 15\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .



**Figura 5.1.** Gascromatografo collegato ad un generatore di idrogeno.

## 5.2 Analisi spettrofotometrica all'infrarosso FTIR

Lo strumento (Figura 5.2) utilizzato per le analisi spettrofotometriche all'infrarosso ha le seguenti caratteristiche:

- *Marca:* NICOLET;
- *Modello:* AVATAR 330FT-IR;
- *Registrazione:* in trasmittanza (%T);
- *Banda di scansione:*  $4000 \div 550 \text{ cm}^{-1}$ .

Per i campioni solidi è stato usato un apposito accessorio della NICOLET SMART PERFORMER con cristallo in Se-Zn.



Figura 5.2. Spettrofotometro all'infrarosso FTIR

## 5.3 Analisi spettrometrica di massa (GC-MS)

Lo strumento per l'analisi spettrometrica di massa (GC-MS) ha le seguenti caratteristiche:

- *Marca:* CARLO ERBA INSTRUMENTS;
- *Modello:* QMD1000;
- *Colonna:*
  - Capillare in silice fusa
  - Fase stazionaria: PS 264
  - Lunghezza colonna: 30 m
  - Diametro interno colonna: 0,25 mm.
- *Flusso eluente:* elio con portata volumetrica di  $10 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$
- *Programma di temperatura:*
  - Isoterma a  $60^\circ\text{C}$  per 2 min
  - $T_{\text{finale}} = 280^\circ\text{C}$
  - $\Delta T/\Delta t = 10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Le analisi di massa per i campioni solidi sono state eseguite con uno strumento AUTOSPEC Macromass Manchester (UK) con doppia focalizzazione operante nella modalità EI ( $70 \text{ eV}$ ,  $200 \mu\text{A}$ ).

## 5.4 Analisi NMR

Le analisi NMR sono state eseguite con uno spettrometro BRUKER AC 200. La risonanza magnetica nucleare (NMR) è sensibile al moto dei nuclei atomici magnetici (specie  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ) quando questi entrano in risonanza con un campo magnetico oscillante. La risonanza magnetica nucleare è utilizzata per identificare composti mediante i cosiddetti spostamenti



chimici (*chemical shifts*). Tutte le analisi sono state condotte su campioni sciolti in acetone deuterato ( $\text{CD}_3\text{-CO-CD}_3$ ).

I valori dei chemical shift sono riportati in *ppm* e sono riferiti per gli spettri  $^1\text{H}$  al segnale 2,05 *ppm* dell'idrogeno residuo nel solvente deuterato, per gli spettri  $^{13}\text{C}$  al segnale 30.5 *ppm* e per il  $^{19}\text{F}$  al  $\text{CFCl}_3$ .

## 5.5 Misure di angolo di contatto

Le misure vengono effettuate con un tensiometro KRÜSS FM40 Easy DROP (Figura 5.3) dotato di software per la cattura dell'immagine e per le misure di tensione superficiale (DROP SHAPE ANALYSIS SYSTEM). I campioni si preparano in questa maniera:

- 1.) si riscalda il composto solido puro fino a portarlo alla sua temperatura di fusione;
- 2.) una volta fuso lo si deposita e, successivamente, lo si distende omogeneamente su un vetrino;
- 3.) lo si lascia raffreddare all'aria fino a che non diventi nuovamente solido.

Si misurano gli angoli di contatto con due liquidi di riferimento:

- a.) ACQUA ( $\gamma^{\text{tot}} = 72,8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ;  $\gamma^{\text{p}} = 46,8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ;  $\gamma^{\text{d}} = 26,0 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ )
- b.) DIIDOMETANO ( $\gamma^{\text{tot}} = 50,8 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ;  $\gamma^{\text{p}} = 48,7 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ;  $\gamma^{\text{d}} = 2,3 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ )

per stimare la tensione superficiale attraverso il metodo di Owen–Wendt–Rabel–Kealble.



**Figura 5.3.** Tensiometro KRÜSS FM40 Easy DROP

## 5.6 Misure di tensioni superficiali di liquidi [15]

Le tensioni superficiali sono state effettuate attraverso l'utilizzo dello strumento KRÜSS INTERFACCIAL TENSIO METER K8. Lo strumento, che si basa sul metodo dell'anello di *Du Noüy*, è costituito da una bilancia a torsione controllata per via ottica.

L'angolo di torsione viene visualizzato direttamente su scala graduata corrispondente ai valori di tensione superficiale.

Caratteristiche principali dello strumento:

- range di misura da 0 a 90  $mN/m$ ;
- risoluzione 0,05  $mN/m$ ;
- anello Pt-Ir-20 con diametro di 20  $mm$ ;
- volume campione di liquido 10÷40  $mL$ .



**Figura 5.4.** Tensiometro Krüss interfaccial K8

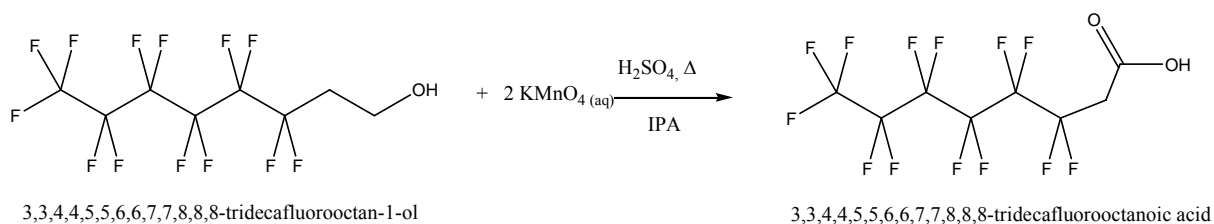
# Capitolo 6

## Parte Sperimentale

### Ossidazione di alcoli fluorurati

Come riportato nella parte introduttiva si è ritenuto di studiare la possibilità di ossidare alcoli fluorurati per ottenere acidi fluorurati. In particolare si è ritenuto di studiare la possibilità di ossidare l'alcool  $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$  per ottenere il corrispondente acido  $C_6F_{13}CH_2COOH$ . Questo acido sarebbe interessante per le più ridotte dimensioni della catena fluorurata. Sono stati utilizzati alcuni reattivi per l'ossidazione quali:  $KMnO_4$ ,  $NaIO_4$ ,  $H_2O_2$ , ed Ozono.

#### 6.1 Ossidazione alcool $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ con $KMnO_4$



Tra i reattivi studiati per l'ossidazione si è considerato il permanganato di potassio, questo sale è riportato essere usato normalmente nella ossidazione di alcoli utilizzandolo in soluzione acquosa. Gli alcoli fluorurati che sono più stabili degli omologhi idrogenati non reagiscono con permanganato di potassio acquoso se non nel caso di alcuni particolari alcoli o in presenza di transfer di fase. Nel caso dell'alcool  $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$  la reazione non avviene per trattamento con permanganato acquoso per cui abbiamo condotto la reazione in acido solforico.

In un pallone munito di agitazione, refrigerante e termometro sono alimentati 46 g (127 mmoli) di alcool, 40 g (253 mmoli) di  $KMnO_4$  e 200 g di  $H_2SO_4$ . La massa di reazione è lasciata sotto agitazione a 60°C per 4 ore, quindi, raffreddata, si aggiunge lentamente una soluzione costituita da 75 g di sodio metabisolfito, 100 g di alcool isopropilico e 300 g di acqua. L'aggiunta è fatta in modo da non superare la temperatura di 60°C. Il sodio metabisolfito ha la funzione di distruggere il permanganato non reagito. Si nota la formazione di una fase superiore che separata viene trattata con 200 g di acqua, si formano due fasi, quella inferiore organica è posta in rotoevaporatore per allontanare il solvente. Si ottengono

35 g, resa del 73%, di un solido cristallino bianco. Il prodotto ottenuto è stato analizzato mediante analisi GC-MS, in Figura 6.1 è riportato il gas-cromatogramma, mentre in Figura 6.2 è riportata la frammentazione del prodotto corrispondente al picco principale.

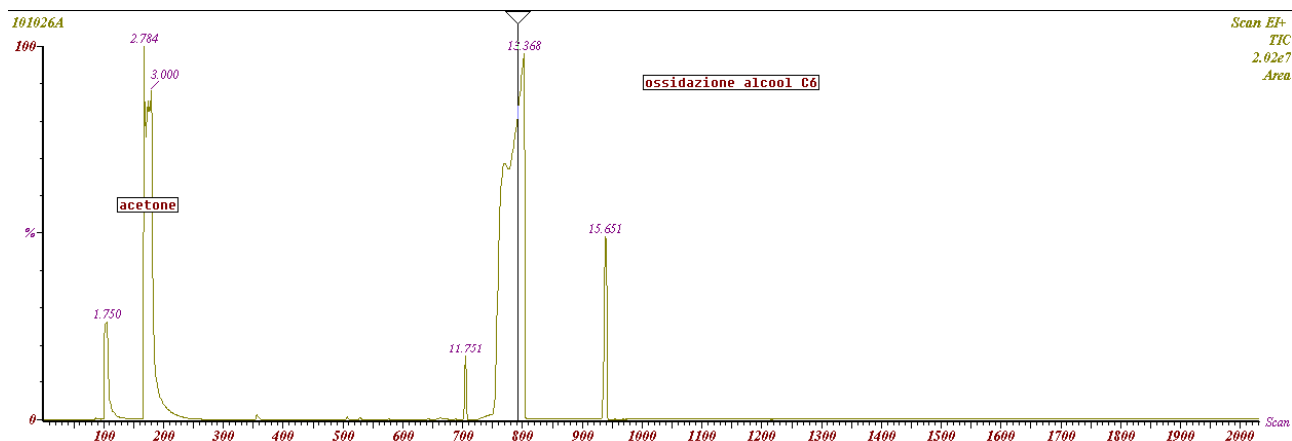


Figura 6.1 Gas-cromatogramma del prodotto ottenuto.

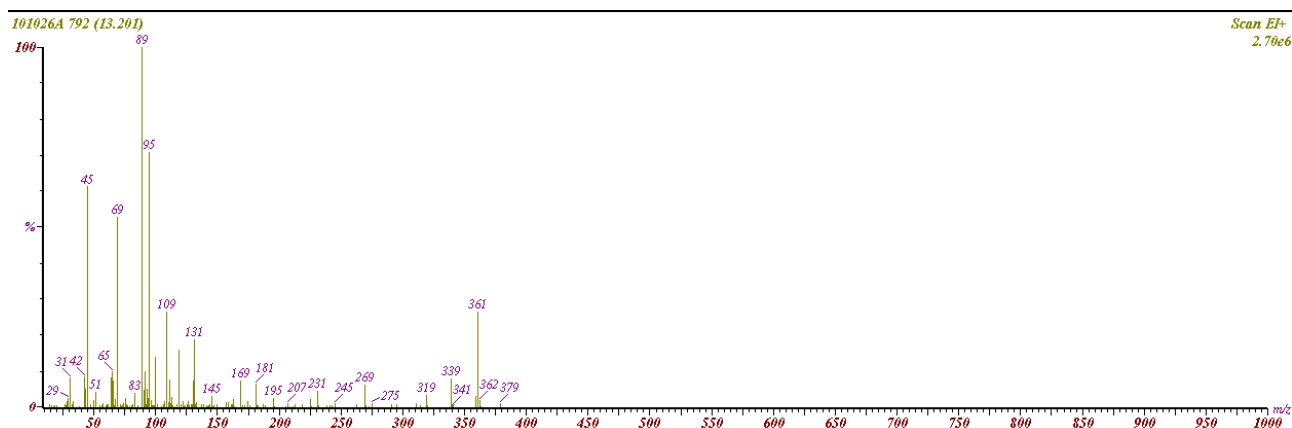


Figura 6.2 Frammentazione del prodotto principale.

Tabella 6.1 Frammenti principali del prodotto ottenuto.

Assegnazione	Rapporto m/z
$[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{COOH}_2]^+$	379
$[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{O}]^+$	361
$[\text{CF}_3]^+$	69
$[-\text{CO}-\text{OH}]^+$	45

La frammentazione fa pensare alla effettiva formazione dell'acido desiderato comunque per confermare la formazione dell'acido il prodotto è stato esterificato. Allo scopo 10 g di campione sono stati solubilizzati in 40 mL di metanolo in presenza di 1 mL di acido solforico. La reazione è stata condotta a riflusso del metanolo per 2 ore quindi la massa di reazione è stata diluita in acqua, si è formata una fase organica che è stata estratta con cloroformio. La soluzione in cloroformio è stata analizzata mediante analisi GC-MS, il gas-cromatogramma è riportato in Figura 6.3, mentre in Figura 6.4 è riportata la frammentazione del prodotto principale.

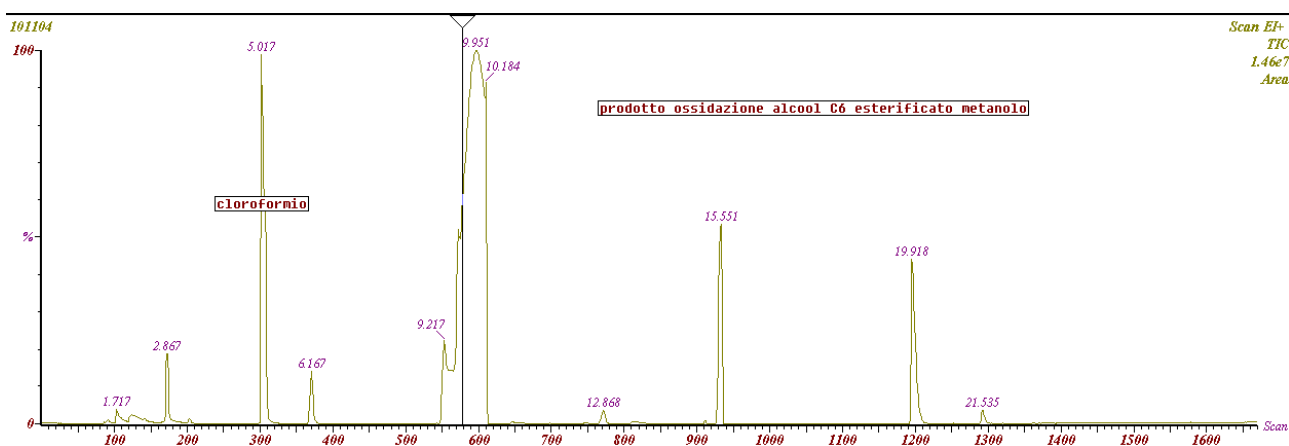


Figura 6.3 Gas-cromatogramma estratto in cloroformio.

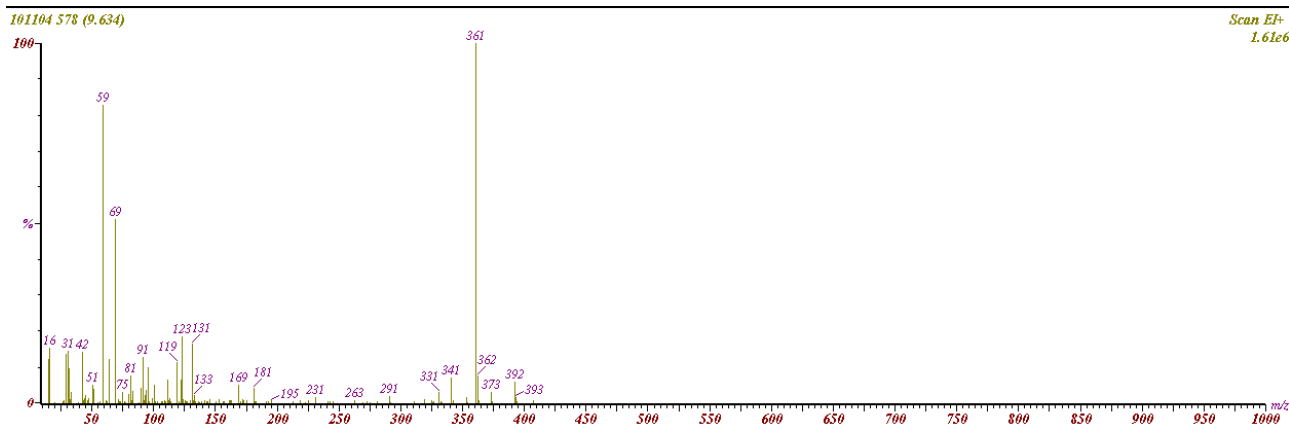


Figura 6.4 Frammentazione del prodotto principale.

Come si può osservare il prodotto principale ha un tempo di ritenzione 9,951 min inferiore di quello osservato nella precedente analisi 13,368 min è ciò ci si aspettava perché l'estere metilico dovrebbe avere un punto di ebollizione inferiore a quella del corrispondente acido.

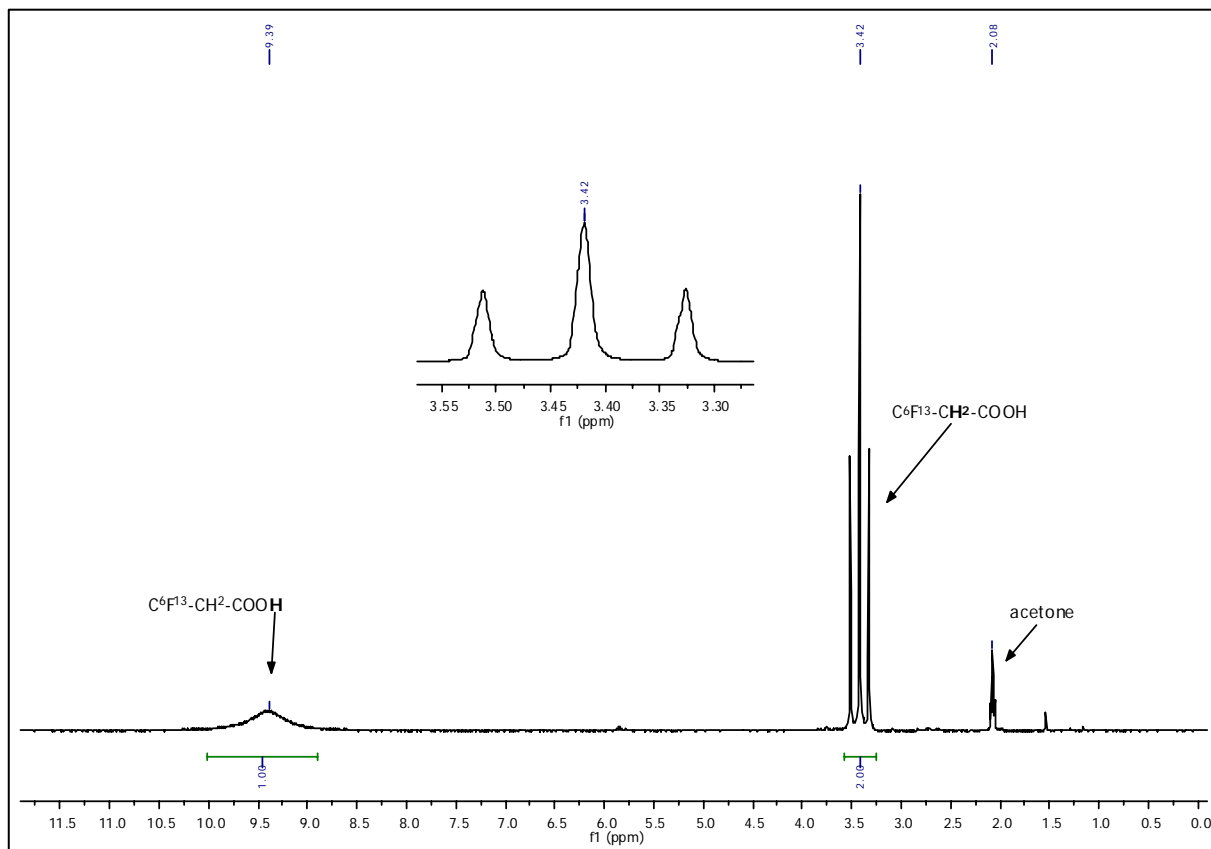
**Tabella 6.2** Frammenti principali del prodotto ottenuto.

Assegnazione	Rapporto m/z
$[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{COOCH}_3]^+$	392
$[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{O}]^+$	361
$[\text{CF}_3]^+$	69
$[\text{CO-OCH}_3]^+$	59

Dalle analisi si può affermare che il prodotto ottenuto dalla reazione di ossidazione dell'alcool  $\text{C}_6$  è effettivamente il corrispondente acido  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{COOH}$ .

Va sottolineato che la resa ottenuta è sicuramente da considerare un valore minimo perché durante i trattamenti di fine reazione del prodotto può essere stato perso nelle soluzioni acquose. Il metodo di ossidazione usato è comunque di difficile impiego in campo industriale per le dosi di reagenti usate e per l'ambiente di reazione, si ritiene pertanto di approfondire il possibile uso di altri reagenti ossidanti.

In Figure 6.5, 6.6, 6.7 sono riportati gli spettri NMR con l'interpretazione dei nuclei degli atomi dell'acido fluorurato sintetizzato



**Figura. 6.5** Spettro  $^1\text{H}$  NMR dell'acido  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{COOH}$ .

$^1\text{H}$  NMR dell'acido 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooottanoico:

$\delta$  (in acetone deuterato): 3.42 ppm (2H, tripletto,  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{COOH}$ , il protone accoppia con i due atomi di fluoro vicini  $^3J_{\text{HF}} = 18.6 \text{ Hz}$ ), 9.39 ppm (1H, singoletto,  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{COOH}$ ).

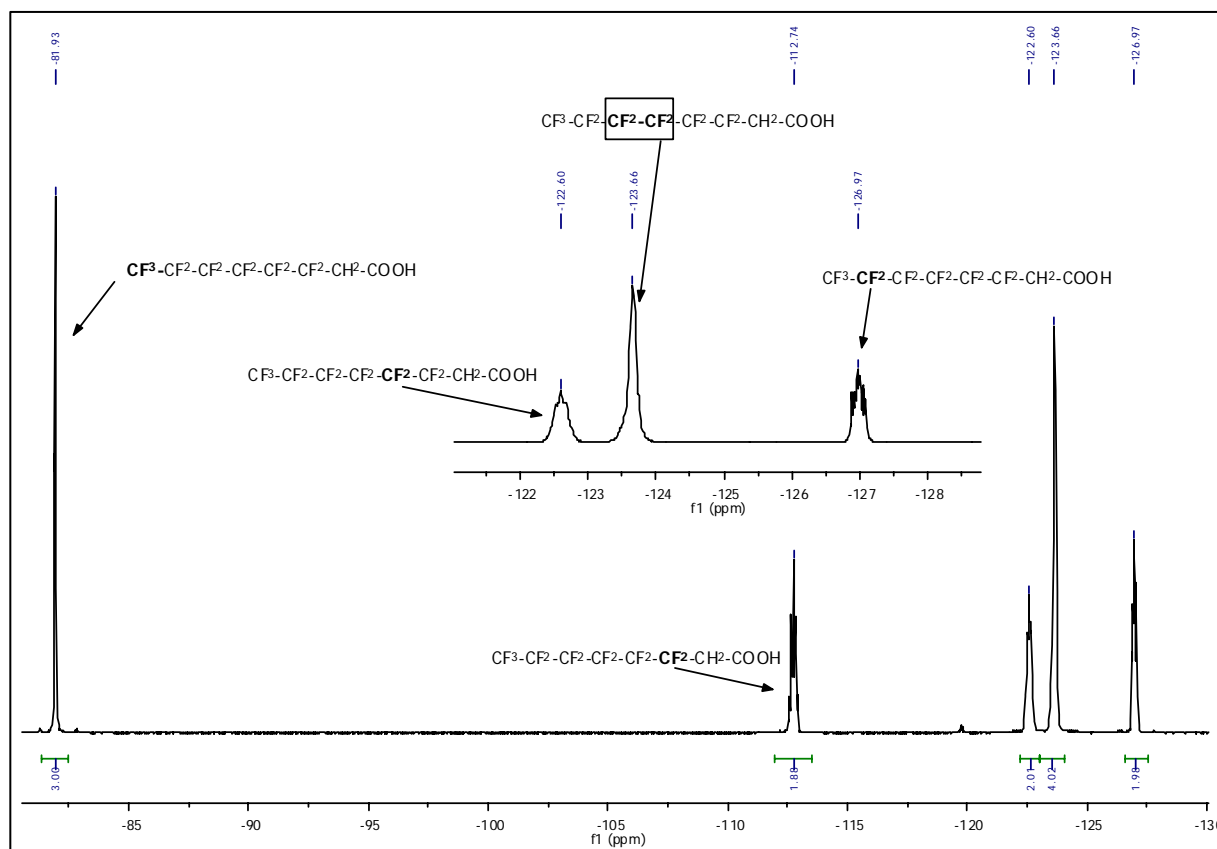
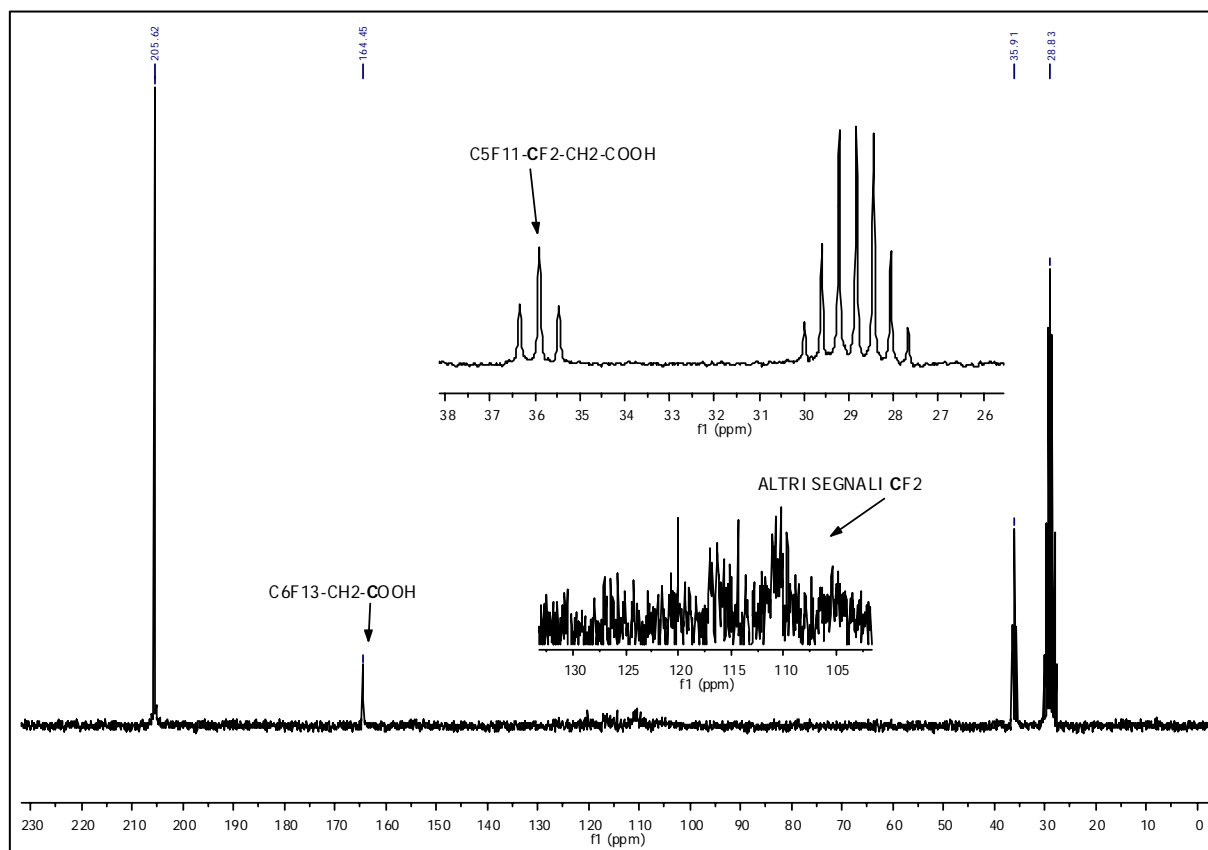


Figura 6.6 Spettro  $^{19}\text{F}$  NMR dell'acido  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{COOH}$ .

$^{19}\text{F}$  NMR dell'acido 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluoroottanoico:

$\delta$  (in acetone deuterato): -81.9 ppm ( $\text{CF}_3$ ), -126.9 ppm ( $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$ ), -123.6 ppm ( $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-COOH}$ ), -122.6 ppm ( $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-COOH}$ ), -112.7 ppm ( $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-COOH}$ )



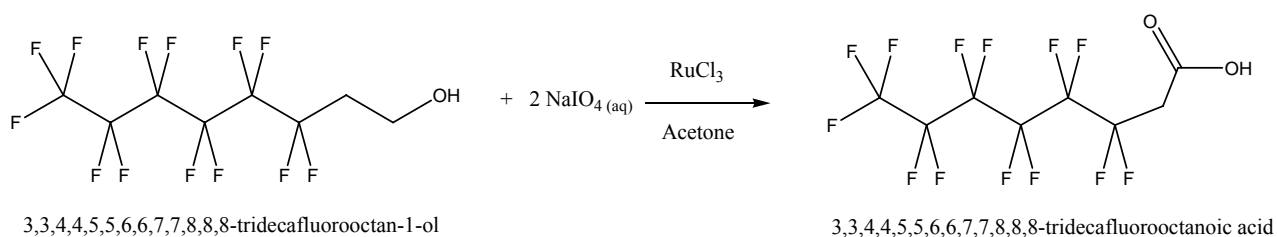


**Figura 6.7** Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR dell'acido  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{COOH}$ .

$^{13}\text{C}$  NMR dell'acido 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooottanico:

$\delta$  (in acetone deuterato): 164.4 ppm (carbonio quaternario  $\text{-COOH}$ ), 35.9 ppm ( $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ , tripletto, accoppiamento con  $\text{CF}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}} = 21.5 \text{ Hz}$ ), 100-130 ppm (carboni fluorurati rimanenti, multipletto)

## 6.2 Studio della reazione di ossidazione dell'alcool $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ con $NaIO_4$



### PROVA 1

In un pallone da 50 mL, munito di refrigerante a bolle e agitatore meccanico, sono caricati 2 g (5,49 mmoli) di alcool  $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$  e 5 mL di Acetone come solvente. Sono addizionati 2,35 g (11 mmoli) di  $NaIO_4$  solubilizzati in 15 mL di acqua. Alla massa di reazione, mantenuta a temperatura ambiente e sotto agitazione meccanica, sono aggiunti 0,05 g (0,25 mmoli) di  $RuCl_3$  come catalizzatore [35]. La reazione è stata condotta a temperatura ambiente per alcune ore e dall'analisi gas-cromatografica non si è evidenziata alcuna reazione. Quindi la reazione è stata continuata per circa 10 ore e alla temperatura di 45°C. Dall'analisi gas-cromatografica si è osservato la scomparsa del picco relativo all'alcool di partenza e la formazione di due nuovi prodotti.

Al termine della reazione si è passati al recupero del prodotto. Inizialmente si aggiunge un volume di etere etilico (~20-30 mL) pari al volume della massa di reazione. La miscela di reazione è filtrata sottovuoto tramite un filtro Buchner per togliere i residui solidi; la fase liquida eterea ottenuta è tirata a secco in rotoevaporatore recuperando così 1,21 g di materiale semisolido che, analizzato, ha fornito il gas-cromatogramma di Figura 6.8; mentre in Figura 6.9 è riportato lo spettro FT-IR.

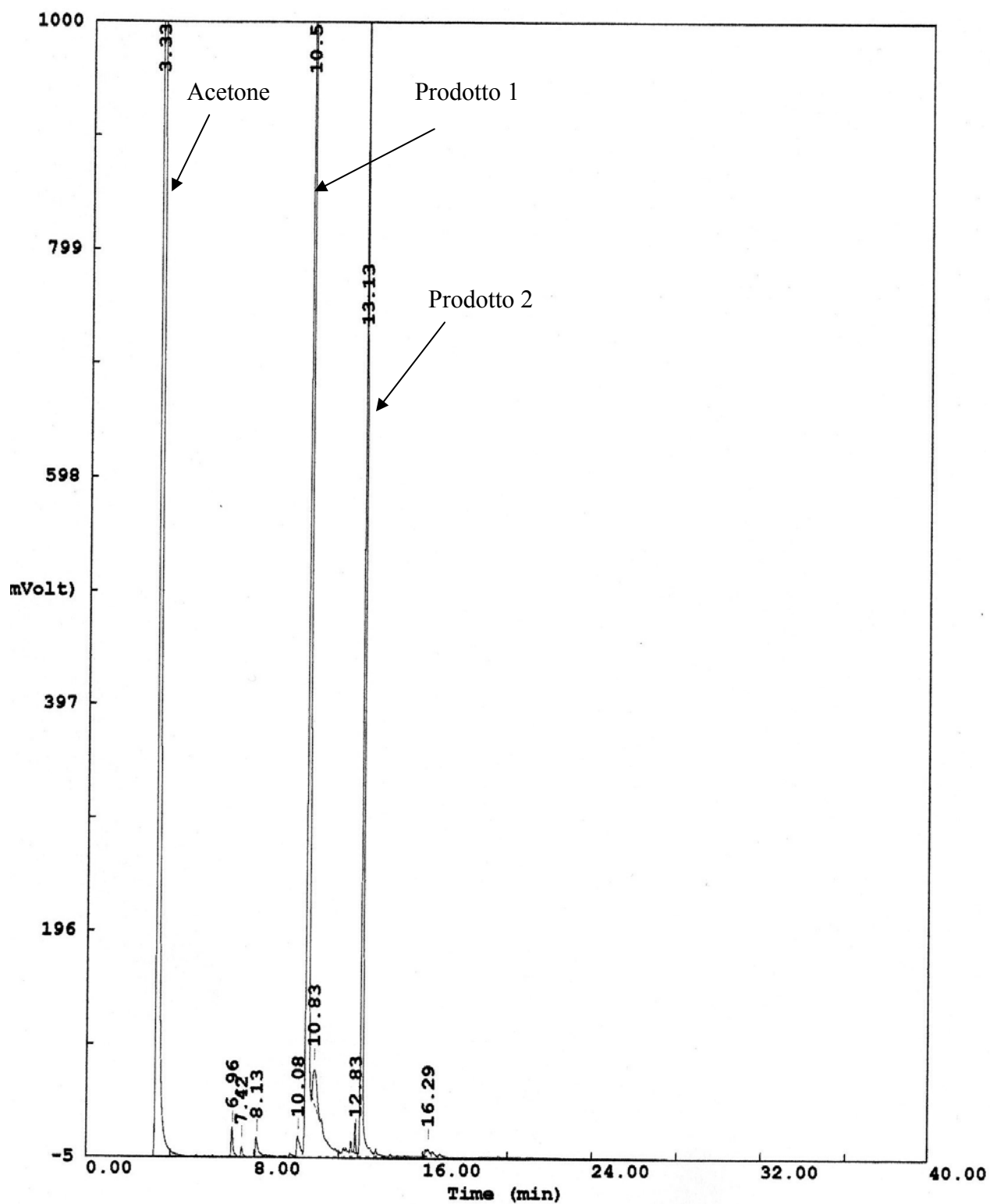
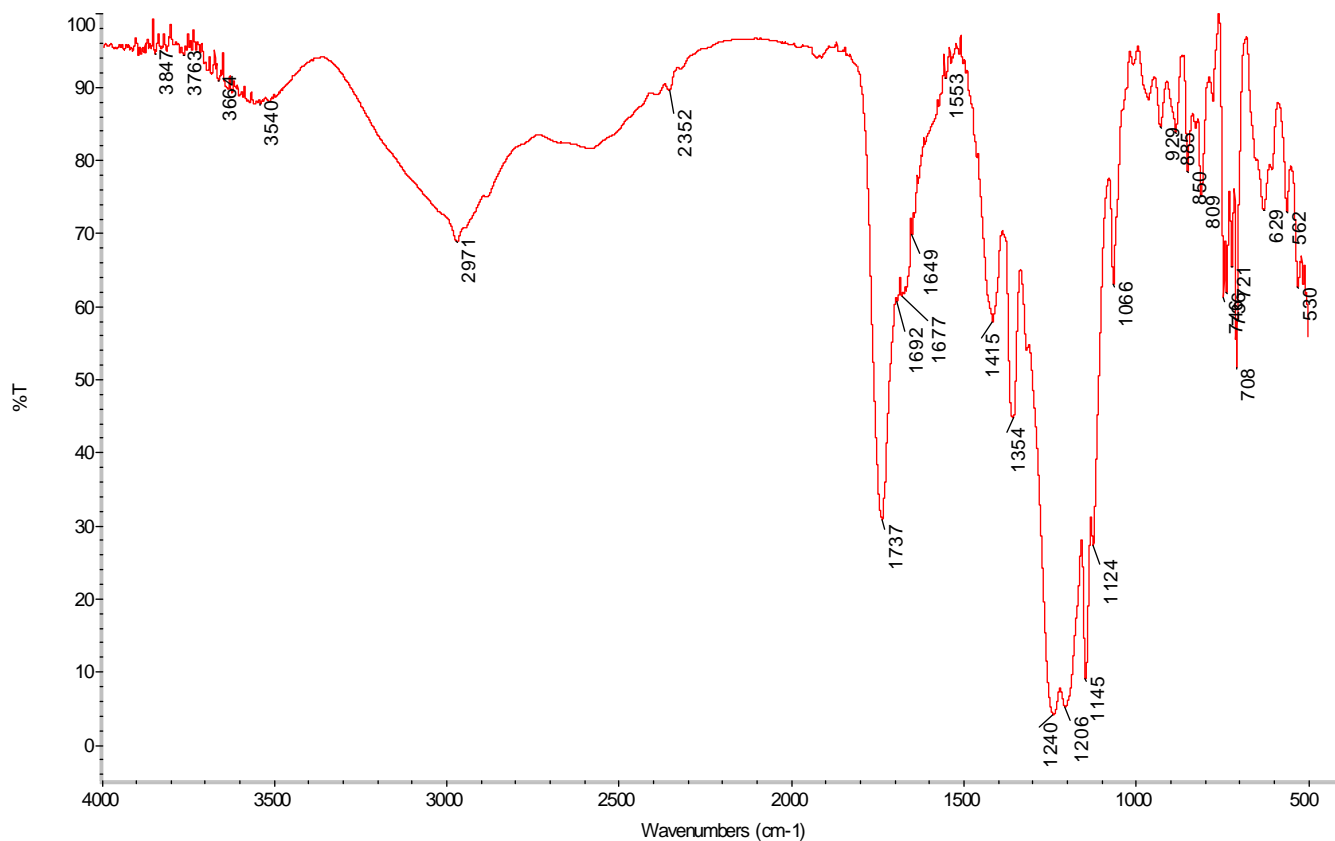


Figura 6.8 Analisi gas-cromatografica (GC) condotta su un campione di prodotto semisolido.



**Figura 6.9** SpettroFT-IR del materiale semisolido.

Come si può osservare non è presente il picco di assorbimento dell'OH dell'alcool fluorurato, mentre compaiono due assorbimenti a  $1737\text{ cm}^{-1}$  e  $1677\text{ cm}^{-1}$  dovuti al carbonile C=O.

Queste osservazioni farebbero pensare che la reazione è avvenuta con formazione di due composti, l'acido desiderato e, probabilmente, l'aldeide o un estere.

La prova viene ripetuta con le medesime quantità e condizioni operative per approfondire le osservazioni fatte.

## PROVA 2

In un pallone da 50 mL, munito di refrigerante a bolle e agitatore meccanico, sono caricati 2 g (5,5 mmoli) di alcool  $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$  e 5 mL di Acetone come solvente. Sono addizionati 2,35 g (11 mmoli) di  $NaIO_4$  solubilizzati in 15 mL di acqua. Alla massa di reazione, mantenuta a temperatura ambiente e sotto agitazione meccanica, sono aggiunti 0,05 g (0,25 mmoli) di  $RuCl_3$  come catalizzatore. Questa prova è condotta in condizioni del tutto analoghe alla precedente. Anche in questo caso sono stati recuperati 1,2 g di materiale semisolido.

Si è effettuata un'analisi GC-MS sul campione. In Figura 7.0 è riportato il gas-cromatogramma, in Figure 7.1, 7.2 sono riportate le frammentazioni e in tabelle 6.3 e 6.4 sono riportati i frammenti principali identificati.

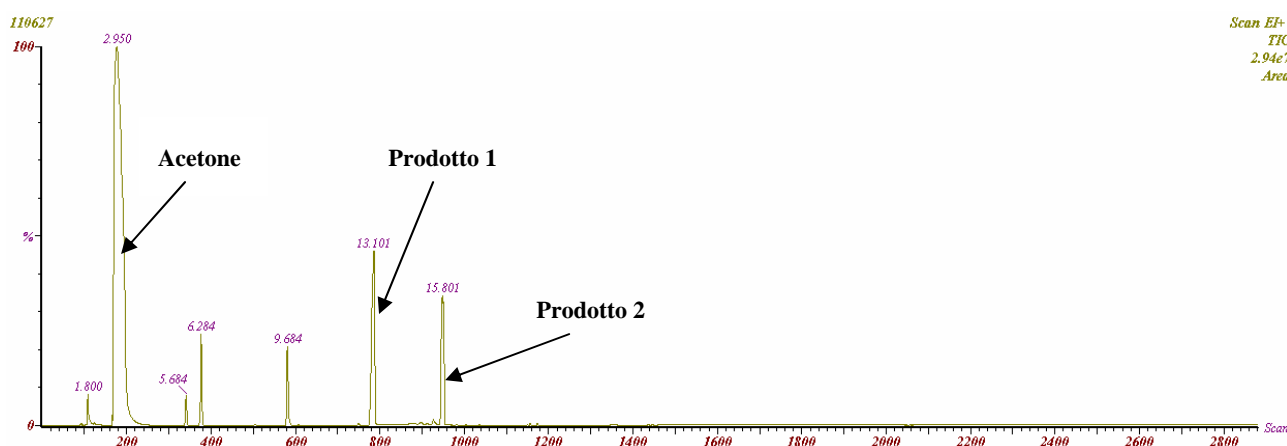


Figura 7.0 Gas-cromatogramma del prodotto ottenuto

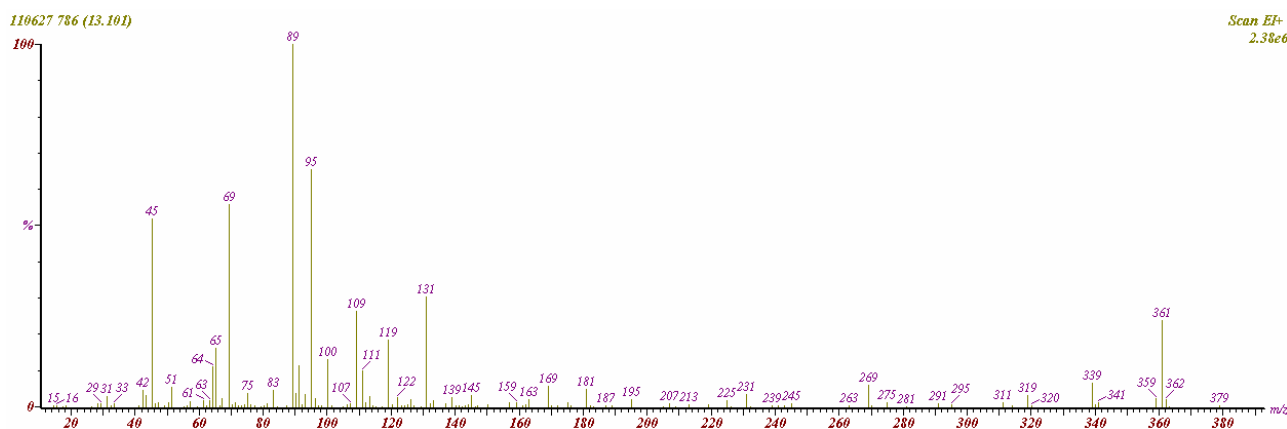


Figura 7.1 Frammentazioni dei picchi del gas-cromatogramma precedente a 13,101 min.

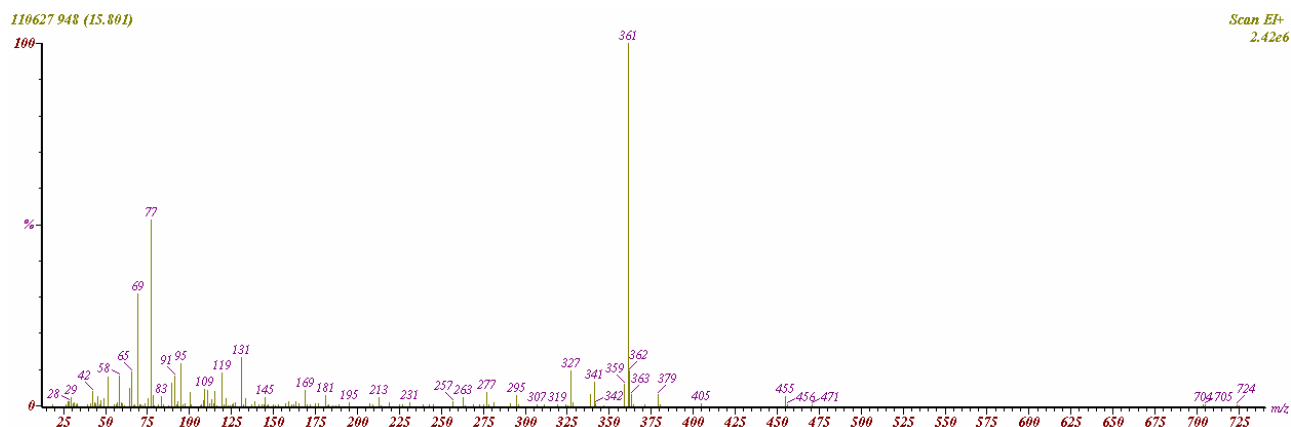


Figura 7.2 Frammentazioni dei picchi del gas-cromatogramma precedente a 15,801 min.

Tabella 6.3 Frammenti principali del composto 1.

Assegnazione	Rapporto m/z
$[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{COOH}_2]^+$	379
$[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{O}]^+$	361
$[\text{CF}_2\text{-COOH}]^+$	95
$[\text{CF}_3]^+$	69
$[\text{CO-OH}]^+$	45

Tabella 6.4 Frammenti principali del composto 2.

Assegnazione	Rapporto m/z
$[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{-CO-O-CH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3]^+$	724
$[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{-CO-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2]^+$	455
$[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{O}]^+$	361
$[\text{CF}_3]^+$	69

Come si può osservare il composto 1 formato nella reazione è l'acido desiderato, mentre il composto 2 è identificato come l'estere ottenuto per reazione tra l'acido carbossilico formato e l'alcool  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  residuo.

### PROVA 3

In un pallone da 100 mL, munito di refrigerante a bolle e agitatore meccanico, sono caricati 10 g (27,5 mmoli) di alcool  $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$  e ~25 mL di Acetone come solvente. Sono addizionati 8,0 g (37,4 mmoli) di  $NaIO_4$  solubilizzati in ~50 mL di acqua. Alla massa di reazione, mantenuta a temperatura ambiente e sotto agitazione meccanica, sono aggiunti 0,25 g (1,2 mmoli) di  $RuCl_3$  come catalizzatore. Questa prova è condotta in condizioni in cui il reagente ossidante è in difetto stechiometrico. Sono stati recuperati 6,47 g di materiale semisolido.

L'analisi FT-IR fatte sul prodotto recuperato è riportata in Figura 7.3.

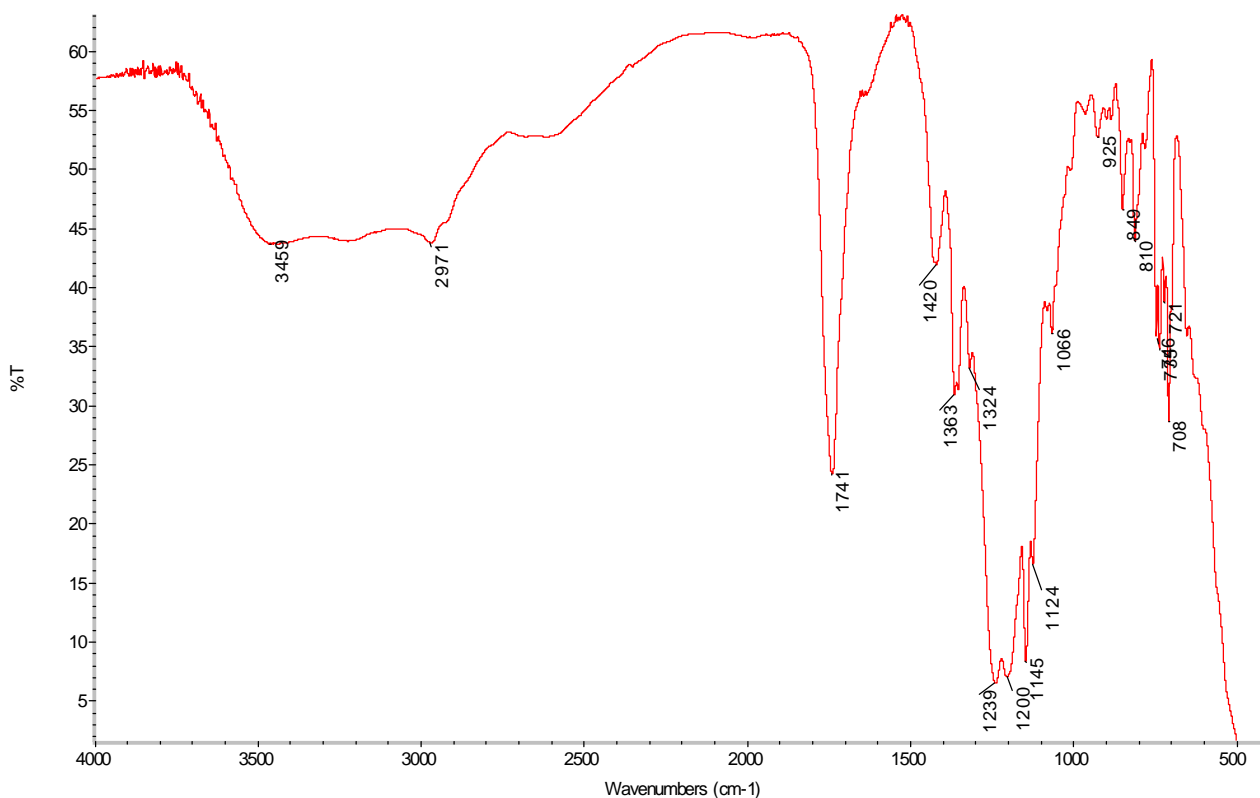


Figura 7.3 Spettro FT-IR del prodotto ottenuto.

Come si può osservare non è presente il picco di assorbimento dell'OH dell'alcool fluorurato, mentre compare un picco di assorbimento a  $1741\text{ cm}^{-1}$  dovuto al carbonile C=O.

Queste considerazioni farebbero pensare che la reazione è avvenuta con formazione, , dell'estere dell'acido desiderato. Come ulteriore conferma, vengono di seguito riportati i risultati delle analisi NMR:

$^1H$  NMR dell'estere  $C_6F_{13}CH_2COO-CH_2CH_2C_6F_{13}$ ,  $\delta$  (in acetone deuterato): 4.50 ppm (2H, tripletto,  $^3J_{HH} = 6.0\text{ Hz}$ ,  $C_6F_{13}-\underline{CH_2}-COO-CH_2-CH_2-C_6F_{13}$ ), 2.80 ppm (2H, tripletto,  $^3J_{HH} 6.0\text{ Hz}$ ,  $C_6F_{13}-CH_2-COO-\underline{CH_2}-CH_2-C_6F_{13}$ ), 2.65 ppm (2H,  $C_6F_{13}-CH_2-COO-CH_2-CH_2-C_6F_{13}$ ).

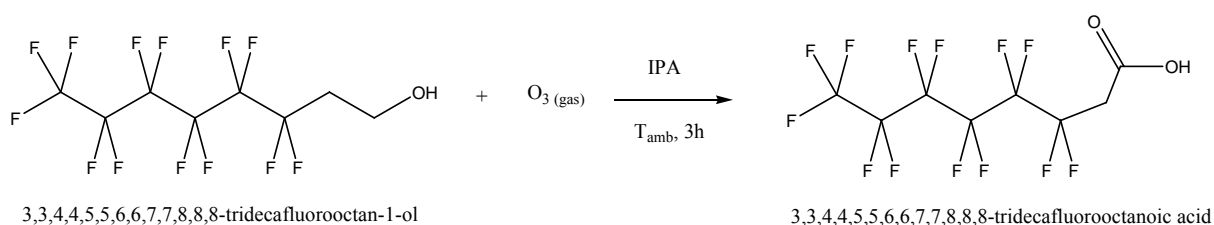
$^{19}\text{F}$  NMR dell'estere  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{COO-CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ :

$\delta$  (in acetone deuterato):  $-81.8 \text{ ppm}$  ( $\text{CF}_3$ ),  $-127.0 \text{ ppm}$  ( $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$ ),  $-123.6 \text{ ppm}$  ( $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$ ),  $-122.5 \text{ ppm}$  ( $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$ ),  $-114.5 \text{ ppm}$  ( $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR dell'estere  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{COO-CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ :

$\delta$  (in acetone deuterato):  $55.40 \text{ ppm}$  ( $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{F}_{13}$ ),  $53.7 \text{ ppm}$  ( $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{F}_{13}$ ),  $30 \text{ ppm}$  ( $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-C}_6\text{F}_{13}$ ).

## 6.2 Studio della reazione di ossidazione dell'alcool $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ con Ozono gassoso ( $\text{O}_3$ )



In un pallone si caricano 2 g ( 5,5 mmoli) di alcool  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  e 5 g di alcool isopropilico. Con un tubo capillare in vetro è alimentato l'ozono prodotto da un ozonizzatore in grado di produrre al massimo  $100 \text{ mg}\cdot\text{h}^{-1}$  di ozono. La reazione è protratta a temperatura per 3 ore.

Si effettua un'analisi GC-MS sul campione per verificare la formazione dell'acido desiderato. In Figura 7.4 è riportato il gas-cromatogramma, in Figura 7.5 sono riportate le frammentazioni del prodotto principale e in tabella 6.5 sono riportati i frammenti identificati.

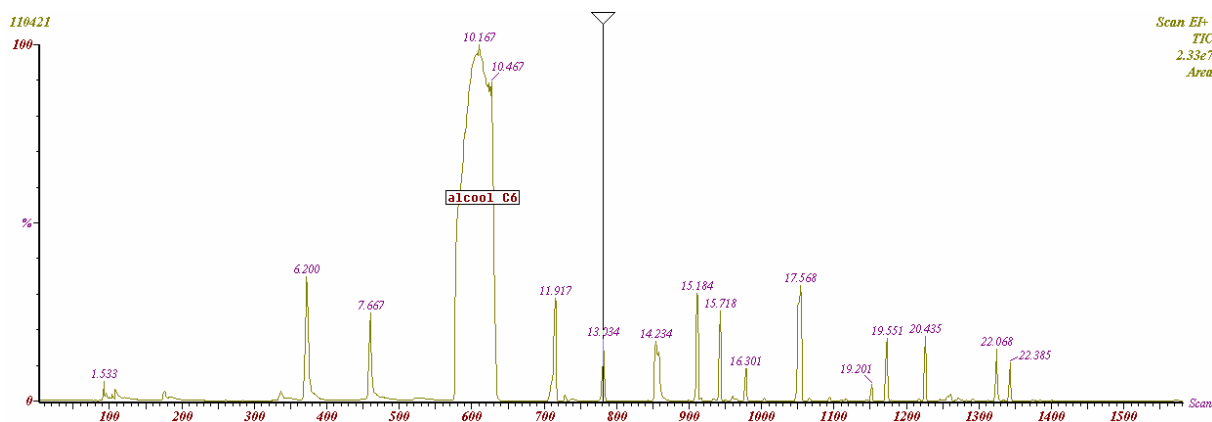
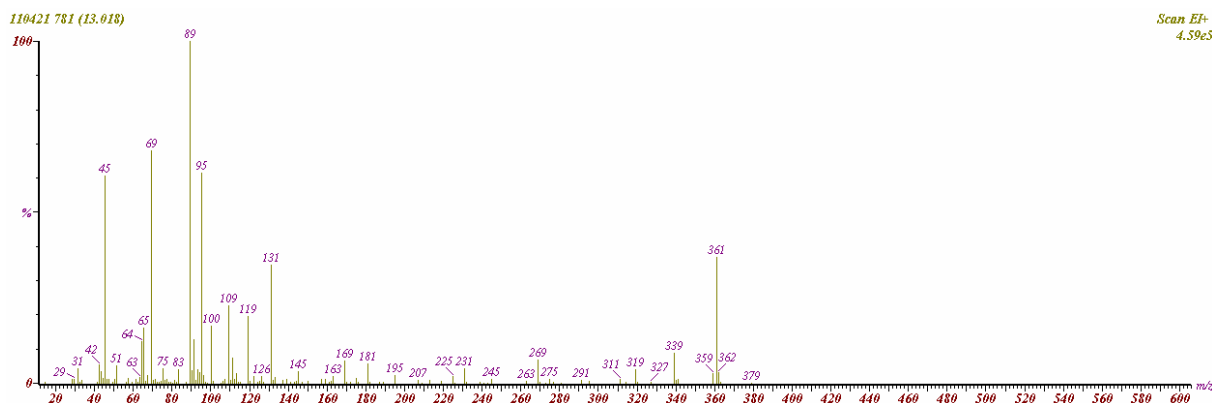


Figura 7.4 Gas-cromatogramma della massa di reazione.





**Figura 7.5** Frammentazione prodotto con tempo di ritenzione a 13,018 min.

**Tabella 6.5** Frammenti del composto con tempo di ritenzione di 13,018 min.

Assegnazione	Rapporto m/z
$[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{COOH}_2]^+$	379
$[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{O}]^+$	361
$[\text{CF}_2\text{-COOH}]^+$	95
$[\text{CF}_3]^+$	69
$[\text{CO-OH}]^+$	45

Come si può notare dalle frammentazioni della tabella 6.5, il composto principale è proprio l'acido desiderato.

### Sintesi Intermedi fluorurati da Epossidi Fluorurati

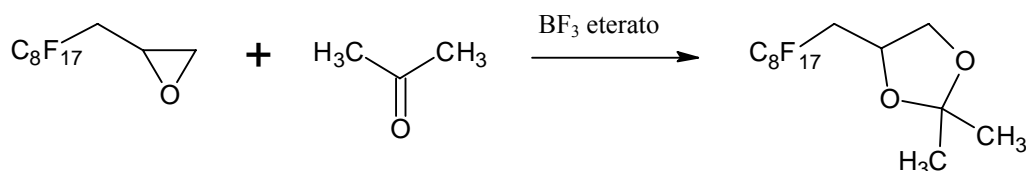
Gli epossidi fluorurati sono intermedi importanti per la sintesi di altri derivati quali tensioattivi e glicoli. Sono composti facilmente sintetizzabili per addizione di un perfluoroalchil-iodurato di formula generale  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{I}$  ad alcool allilico e successiva eliminazione di acido iodidrico con una base [36]. Nel tentativo di proporre l'utilizzo di questi composti per gli scopi della tesi e cioè proporre composti a catena fluorurata corta o sintesi innovative sono state condotte alcune prove.

### 6.3.Sintesi Glicoli Fluorurati

Questi composti di formula generale  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$  possono essere sintetizzati secondo la seguente reazione riportata in letteratura [37]:

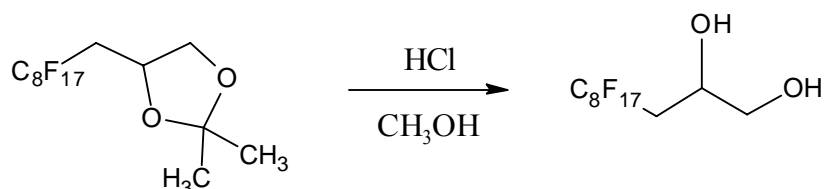
### PRIMO STEP

Nel primo step si fa reagire l'eossido  $C_8F_{17}$  con acetone e impiegando come catalizzatore il  $BF_3$  eterato.



### SECONDO STEP

Consiste nel far reagire il prodotto di addizione ottenuto nel primo step (diossolano) con HCl (37%) in metanolo. La reazione permette l'apertura dell'anello e la formazione del glicole.



Per verificare la metodologia di sintesi abbiamo condotto la prova secondo la procedura di seguito riportata.

## PROCEDURA

### PRIMO STEP

In un pallone a due colli, dotato di condensatore, agitatore magnetico e termometro si caricano 100 g di eossido  $C_8$  e 60 g di acetone anidro.

Si porta la soluzione a riflusso e si caricano 0,5 g di  $BF_3$  eterato aggiunti in tre aliquote a intervalli di 30 minuti ciascuna.

A questo punto si lascia reagire controllando, tramite analisi GC, l'avanzamento della reazione che si riterrà completata una volta che sarà scomparso il picco relativo all'eossido.

La reazione termina dopo circa 4 ore.

A reazione ultimata si procede alla rimozione dell'acetone, il prodotto caldo si presenta come un liquido giallo chiaro che, una volta raffreddato, assume l'aspetto di un solido bianco. Si ottengono 106 g di solido bianco con una resa pari al 94,7%. L'analisi GC-MS effettuata al termine della prova ha fornito i risultati riportati in Figura 7.6.

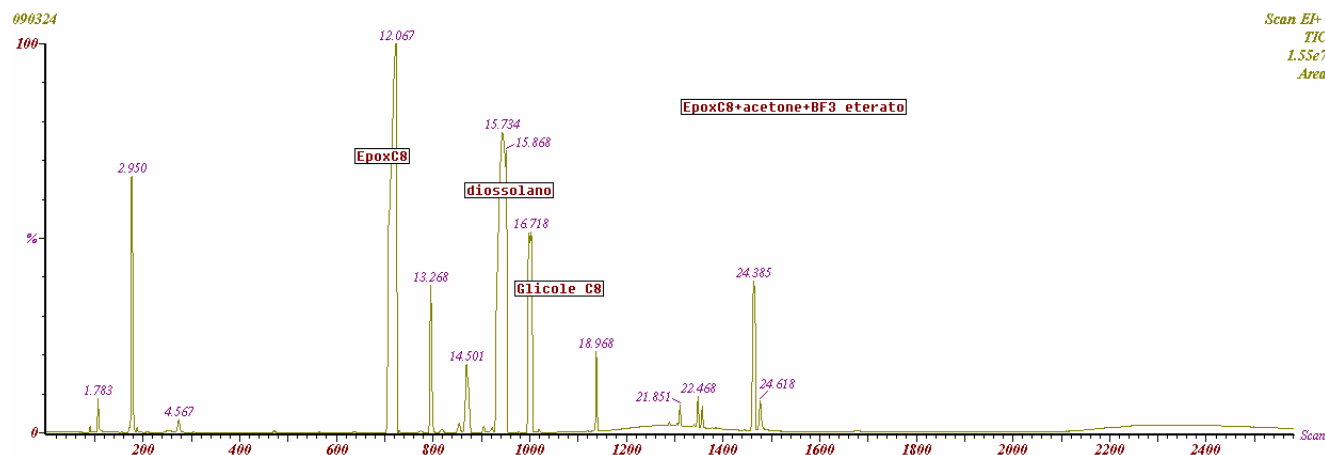


Figura 7.6 Analisi GC-MS del prodotto ottenuto.

Come si può osservare la reazione non è completata, rimane epossido non reagito però si conferma la formazione del diossolano accanto al glicole fluorurato.

### SECONDO STEP

In un pallone a due colli, dotato di condensatore, agitatore magnetico e termometro si caricano 100 g del diossolano ottenuto, 80 g di metanolo si porta a riflusso il metanolo e si aggiungono 30 g di acido cloridrico al 37%. La reazione viene lasciata andare a riflusso e dopo 2 ore si aggiungono altri 15 g di acido cloridrico. La reazione è conclusa dopo 3 ore. Si sono ottenuti 80 g di un solido bianco con una resa pari al 86%. Il prodotto ottenuto è stato analizzato mediante GC-MS; in Figura 7.7 è riportato il gas-cromatogramma, mentre nelle Figure 7.8, 7.9, 8.0.

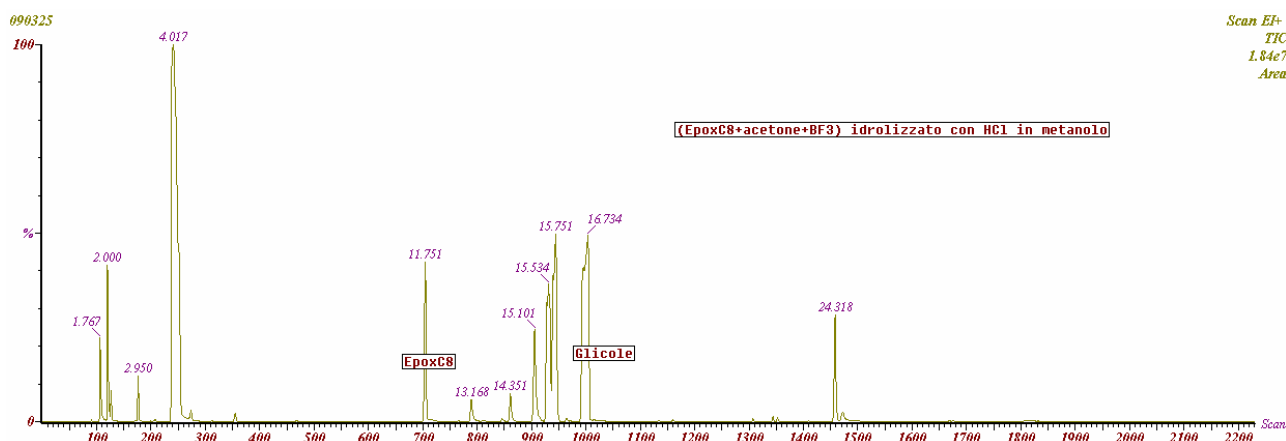


Figura 7.7 Gas-cromatogramma.

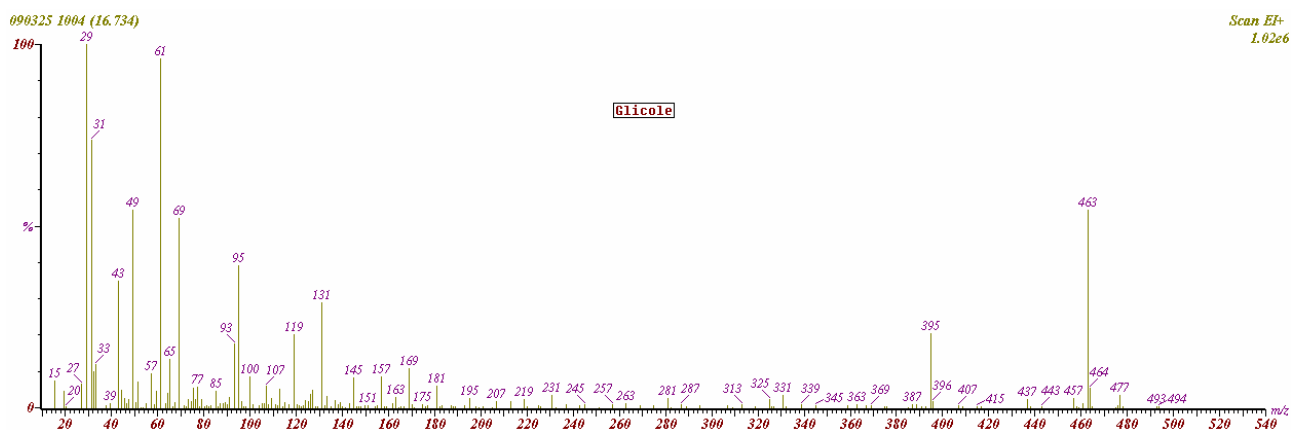


Figura 7.8 Frammentazione del picco con tempo di ritenzione a 16,734 min.

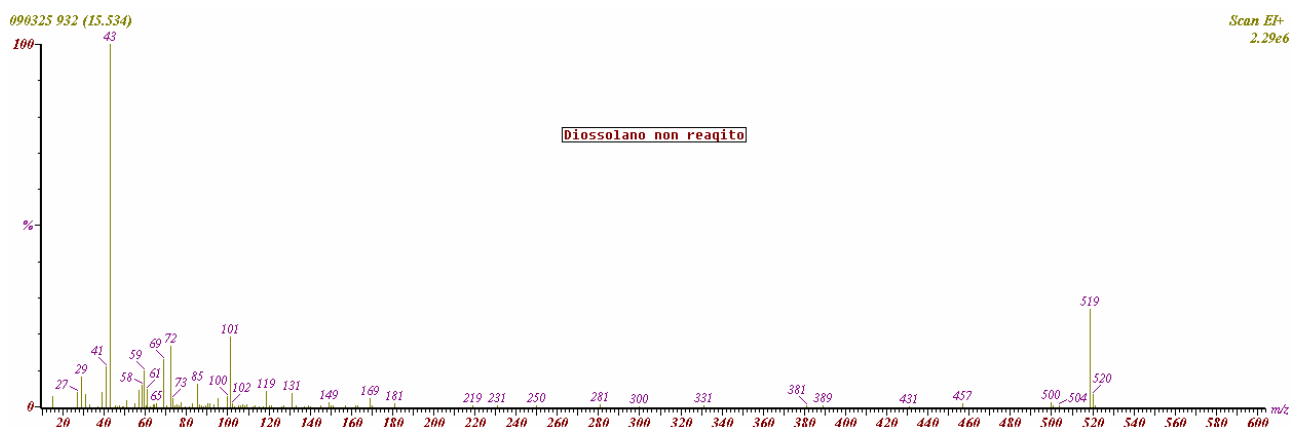


Figura 7.9 Frammentazione picco con tempo di ritenzione a 15,534 min.

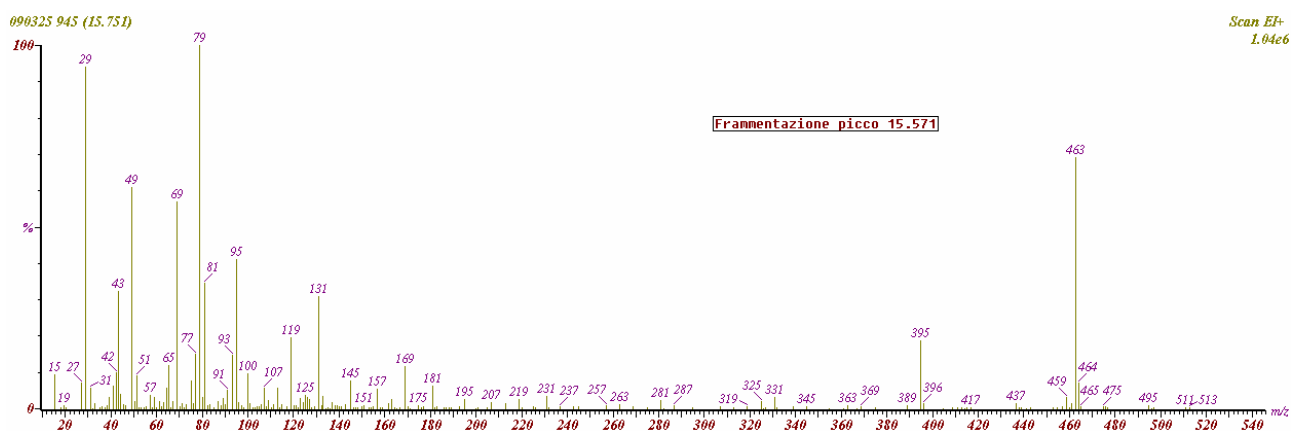


Figura 8.0 Frammentazione picco con tempo di ritenzione a 15,751 min.

Si può vedere che si forma il glicole desiderato, rimane del diossolano non reagito e compare anche un picco a 15,751 min, la cui frammentazione è giustificata se si ipotizza la formazione di un composto formato dall'aggiunta di HCl all'eossido. Relativamente alla formazione di tale composto sarà necessario un approfondimento.

Alla luce di tali osservazioni sono state fatte altre prove nel tentativo di far reagire completamente l'eossido con l'acetone e formare il diossolano in modo da avere un prodotto il più possibile puro, al fine di una quantificazione delle rese. Si è verificata l'importanza di usare del  $\text{BF}_3$  fresco e acetone anidrificato, inoltre conviene aggiungere il  $\text{BF}_3$  in piccole aliquote fino a completa scomparsa dell'eossido. Si è inoltre verificato che il glicole recuperato, se viene analizzato alla massa solubilizzato in acetone, dà dei risultati diversi da quelli che si ottengono se viene solubilizzato in MTBE. Questa osservazione ha costituito argomento di tutta una serie di prove per chiarire il problema.

In particolare si è osservato che analizzando in GC-MS un campione di glicole, ottenuto secondo la procedura riportata, si ottengono risultati diversi a seconda del solvente in cui è solubilizzato per analizzarlo. In Figura 8.1 è riportata l'analisi solubilizzando il campione in etere etilico, mentre in Figura 8.2 è riportata la stessa analisi solubilizzando il campione in acetone.

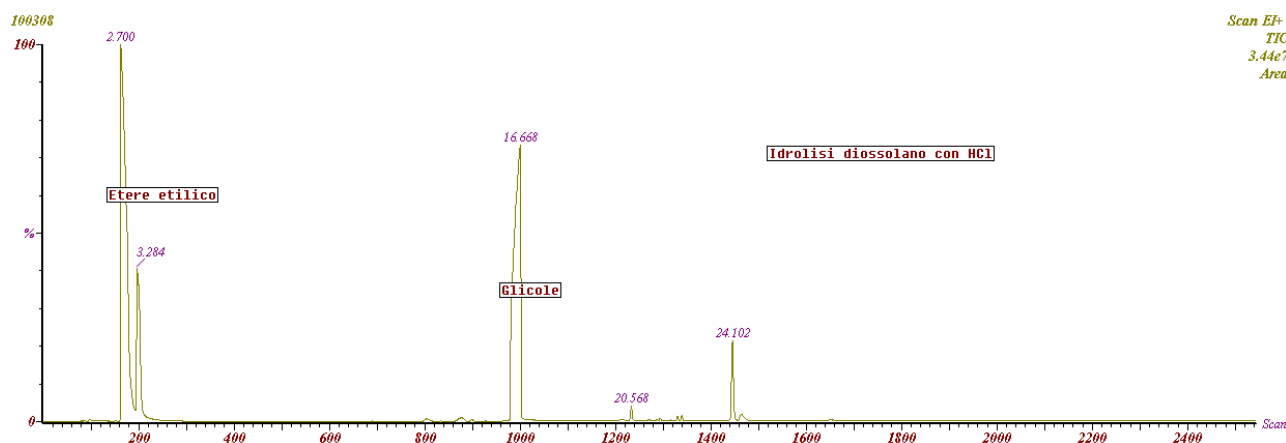


Figura 8.1 Analisi effettuata solubilizzando campione in etere etilico.

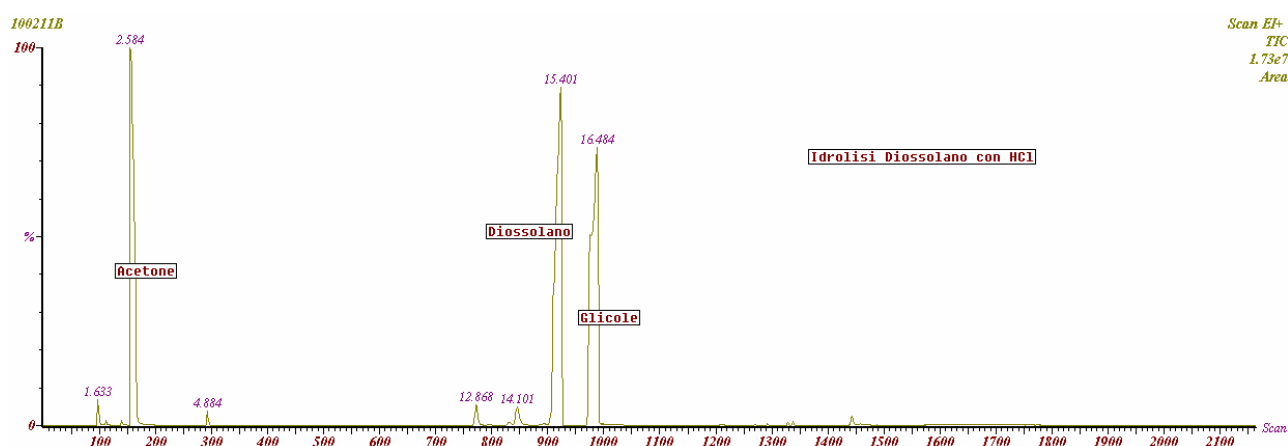


Figura 8.2 Analisi effettuata solubilizzando campione in acetone.

Come si può osservare se si analizza il campione in acetone ricompare il diossolano di partenza. La questione risultava complessa da interpretare soprattutto perché la comparsa contemporanea del diossolano e del glicole non si osservava sempre, a volte la si vedeva solo nell'analisi GC e non all'analisi GC-MS. La conclusione a cui siamo giunti è che la comparsa di due picchi dipende principalmente dalla storia del campione, quindi dai trattamenti subiti e dal tipo di solvente utilizzato. Sembra infatti che se, al termine delle prove, il prodotto di idrolisi, cioè il glicole, è solubilizzato in etere etilico e trattato con acqua e bicarbonato di sodio fino a pH leggermente basico, l'analisi successiva sarà indipendente dal solvente utilizzato. L'insieme delle osservazioni fatte ci ha consentito di proporre una procedura di sintesi che eviti di far apparire due picchi quando si analizza il glicole. Con tale procedura si è pertanto sintetizzato il glicole a catena fluorurata corta C<sub>6</sub>.

### Procedura per la sintesi del diossolano a catena corta

Nel primo step si fa reagire l'eossido C<sub>6</sub> con acetone e catalizzatore BF<sub>3</sub> eterato.

In un pallone a due colli, dotato di condensatore, agitatore magnetico e termometro si caricano 50 g di eossido C<sub>6</sub> e 40 g di acetone anidro. Una volta raggiunta la temperatura di 60 °C si aggiungono circa 0,8 g di BF<sub>3</sub> eterato in aliquote di 0,2 g distanziate di 30-40 minuti. La reazione è seguita tramite analisi gas-cromatografica. Al termine della reazione il prodotto è recuperato per semplice allontanamento del solvente; sono ottenuti 53,6 g di prodotti con una resa del 95%.

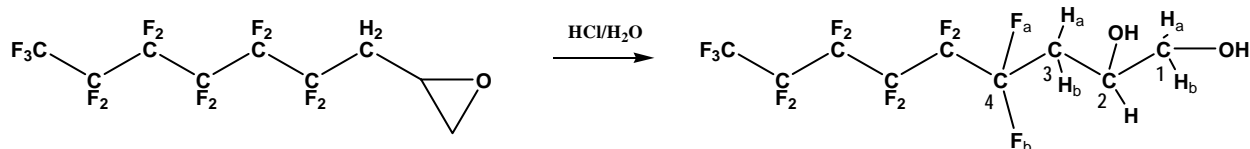
Si fa reagire il diossolano ottenuto nel primo step con HCl (37%) in metanolo. La reazione permette l'apertura dell'anello e la formazione del glicole.

In un pallone a due colli, dotato di condensatore, agitatore magnetico e termometro si caricano 53 g di diossolano, 40 g di metanolo e 15 g di HCl al 37%. La reazione viene continuata a 65 °C per 3 ore.

Conclusa la reazione si allontana il solvente e si tratta la massa con etere etilico, la fase organica è separata e trattata con una soluzione acquosa di  $\text{NaHCO}_3$ , si nota molta effervescenza dovuta al rilascio di anidride carbonica, si procede con questa operazione fino al raggiungimento di un pH leggermente basico. Si separa la fase organica che viene anidrificata con solfato sodico, il solvente è quindi allontanato ottenendo una massa solida di color bianco con un resa del 92%.

### Analisi conferma glicole

Oltre alle analisi GC-MS sono state fatte altre analisi per la conferma che il prodotto ottenuto fosse effettivamente il glicole desiderato.



2-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-tridecafluorooctil)ossirano

4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-tridecafluorononano-1,2-diolo

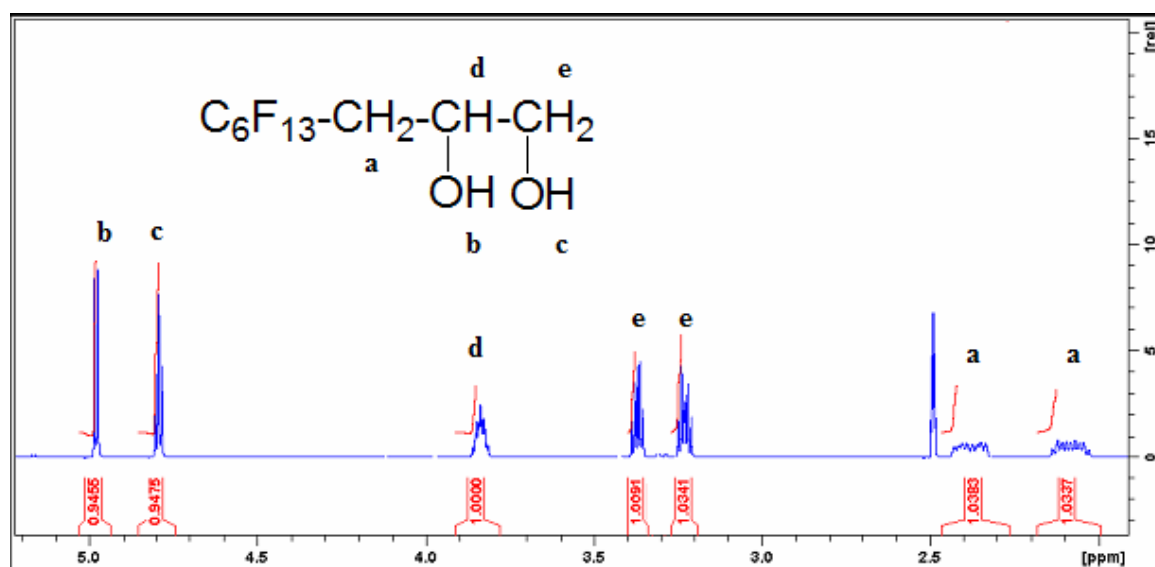


Figura 8.3 Spettro  $^1\text{H}$  NMR, in  $\text{DMSO-d}_6$  con valori degli integrali.

$^1\text{H}$  NMR del 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-tridecafluorononano-1,2-diolo:

$\delta$  (in  $\text{DMSO}$  deuturato): 4.98 ppm (1H, doppietto,  $^3J_{\text{HH}} = 4.0 \text{ Hz}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$ ), 4.79 ppm (1H, tripetto,  $^3J_{\text{HH}} = 3.6 \text{ Hz}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$ ), 3.84 ppm (1H, multipletto, -

CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>(OH)), 3.37÷3.23 ppm (2H, multipletto, -CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>(OH)), 2.36÷2.07 ppm (2H, multipletto, C<sub>6</sub>F<sub>17</sub>-CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH<sub>2</sub>(OH)).

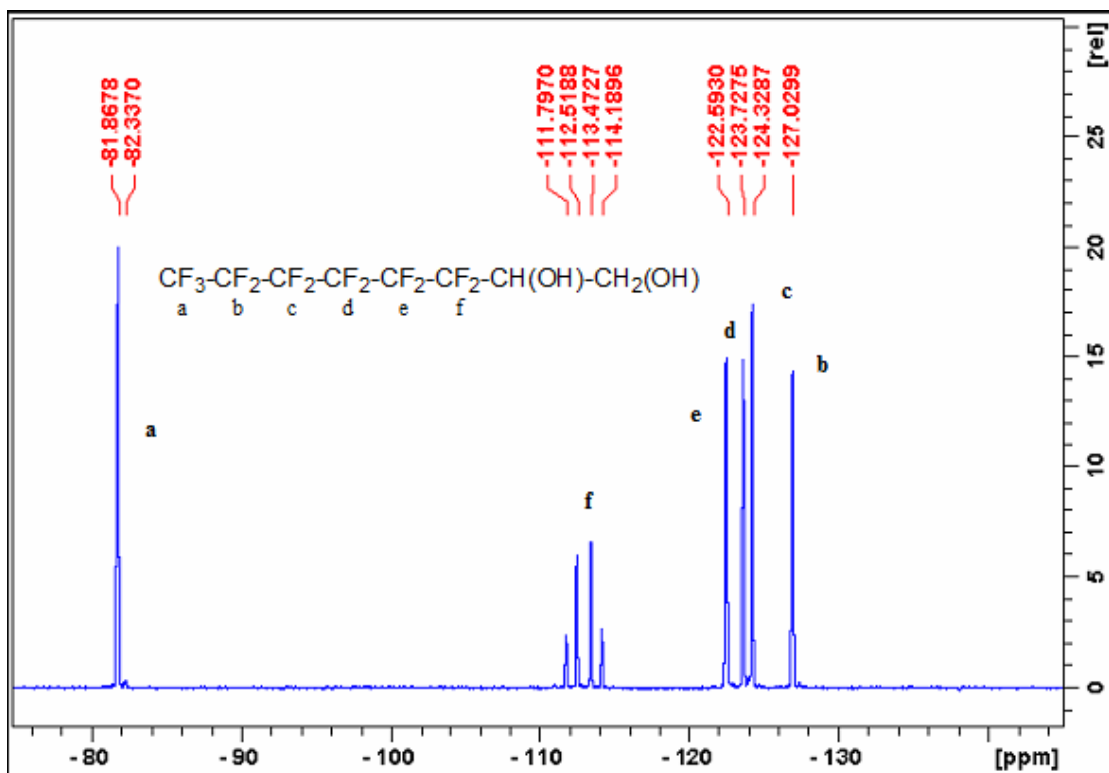


Figura.8.4 Spettro <sup>19</sup>F NMR, in DMSO-d<sub>6</sub>, con valori dei chemical shifts (δ).

<sup>19</sup>F NMR del 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-tridecafluorononano-1,2-diolo:

δ (in DMSO deuterato): -81.9 ppm (CF<sub>3</sub>), -127.1 ppm (CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-), -124.3 ppm (CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-), -123.7 ppm (CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-), -122.6 ppm (CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-), -111.8 ÷ -114. ppm (sistema AB, CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-).



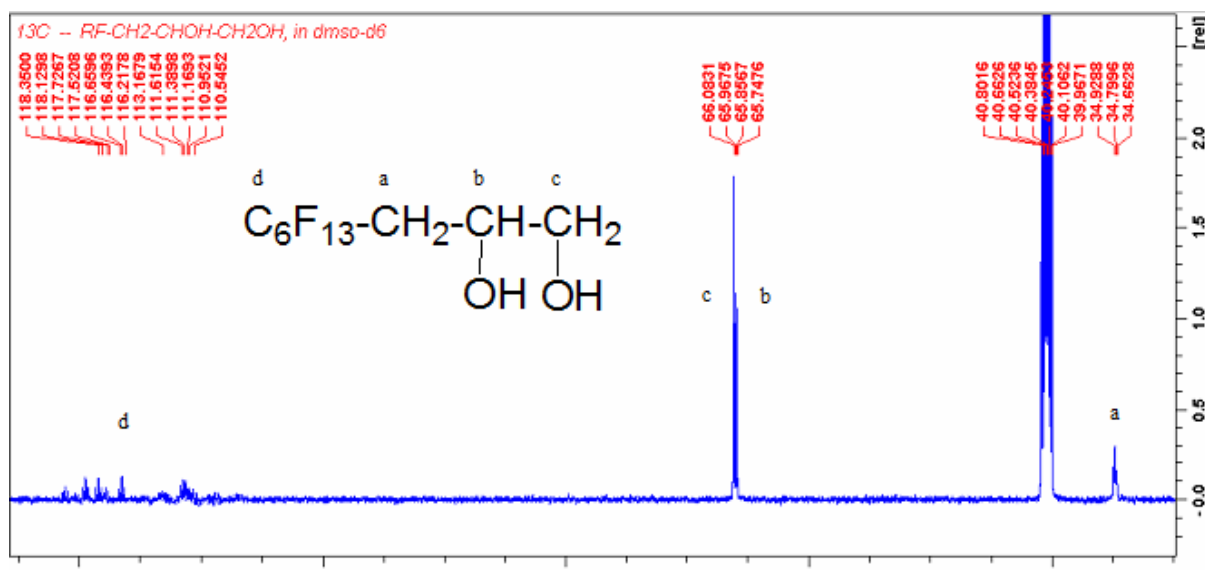


Figura 8.5 Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR, in DMSO- $d_6$ , con valori dei chemical shifts ( $\delta$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (disaccoppiamento dei nuclei  $^1\text{H}$  NMR) del 4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-tridecafluorononano-1,2-diolo:

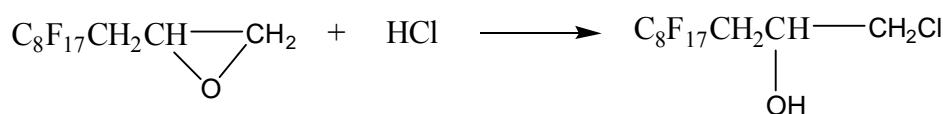
$\delta$  (in DMSO deuterato): 34.9 ppm ( $-\text{CF}_2-\underline{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$ ), 66.1 ppm ( $-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\underline{\text{C}}\text{H}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$ ), 65.9 ppm ( $(-\text{CF}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\underline{\text{C}}\text{H}_2(\text{OH}))$ ).

## 6.4 Sintesi Cloridrine fluorurate da epossidi

Durante lo studio della reazione di produzione dei glicoli è stato evidenziato che nei prodotti di reazione in alcuni casi era stato individuato un prodotto che dall'analisi GC-MS sembrava essere compatibile con il prodotto di addizione dell'acido cloridrico all'eossido fluorurato con formazione di una cloridrina. Poiché un tale composto sarebbe interessante per studiarne la reattività, abbiamo deciso di confermare le osservazioni fatte conducendo delle prove sperimentali di sintesi del prodotto. Le prove esplorative sono state condotte sull'eossido a catena lunga perché più facilmente reperibile.

### PROVA 1

La reazione che viene condotta è la seguente con ipotizzato il composto che si pensa si debba formare:



In un pallone munito di agitazione e refrigerante sono caricati 50 g di 1,2-eossi-3-perfluoroottil propano (Eossido C<sub>8</sub>), mediante un tubo capillare è fatto gorgogliare HCl

gassoso. La reazione è esotermica e la massa tende a diventare sempre più densa. All'inizio l'acido cloridrico reagisce completamente, mentre verso la fine della reazione si nota una notevole fuoriuscita di HCl dal condensatore: a questo punto la reazione si considera conclusa. L'alimentazione dell'acido cloridrico è avvenuta in circa 2 ore per controllare la temperatura, che è stata fatta salire al massimo fino a 60°C. Al termine della prova la massa di reazione, raffreddando, è solidificata; sono presenti 51 g di solido con una resa del 95%. Il prodotto è solubile in acetone, per la sua caratterizzazione sono state fatte analisi GC-MS e NMR.

In Figura 8.6 è riportata l'analisi GC-MS mentre in Figura 8.7 è riportata la frammentazione del prodotto principale.

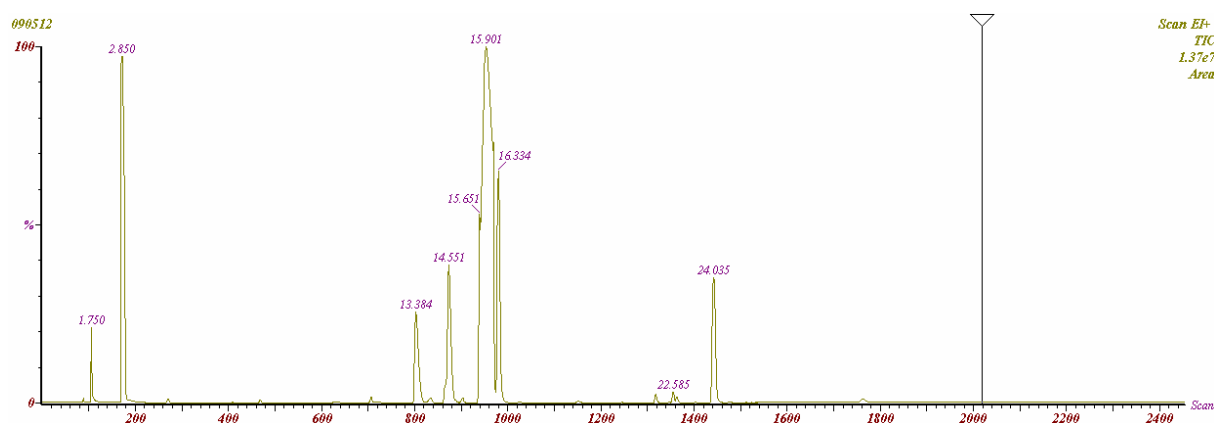


Figura 8.6 Gas-cromatogramma addizione HCl ad Epossido C<sub>8</sub>.

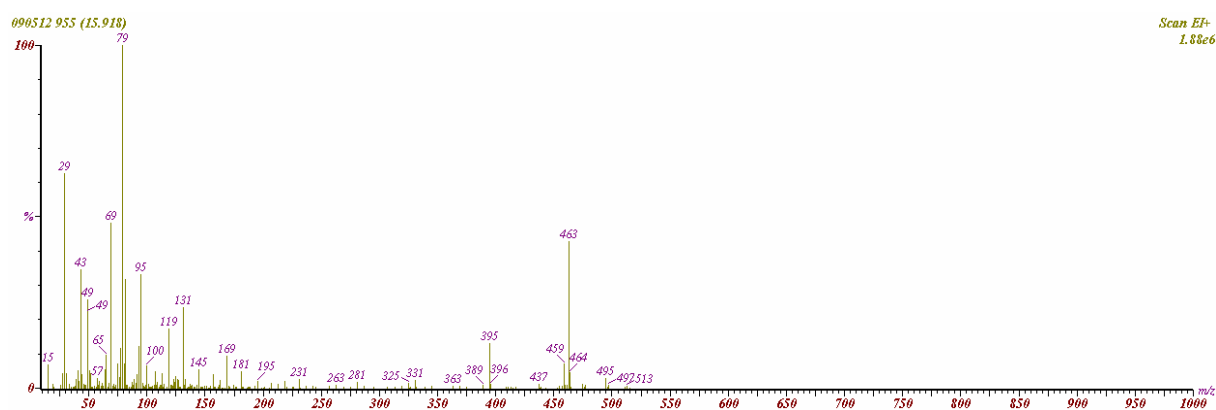


Figura 8.7 Frammentazione del prodotto principale.

Tabella 6.6 Frammenti principali del prodotto ottenuto.

Assegnazione	Rapporto m/z
$[\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}]^+$	513
$[\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]^+$	463
$[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}]^+$	131
$[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}]^+$	95
$[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}]^+$	79
$[\text{CF}_3]^+$	69

Dalle analisi NMR sono stati ottenuti i risultati riportati in Figure 8.8, 8.9, 9.0.

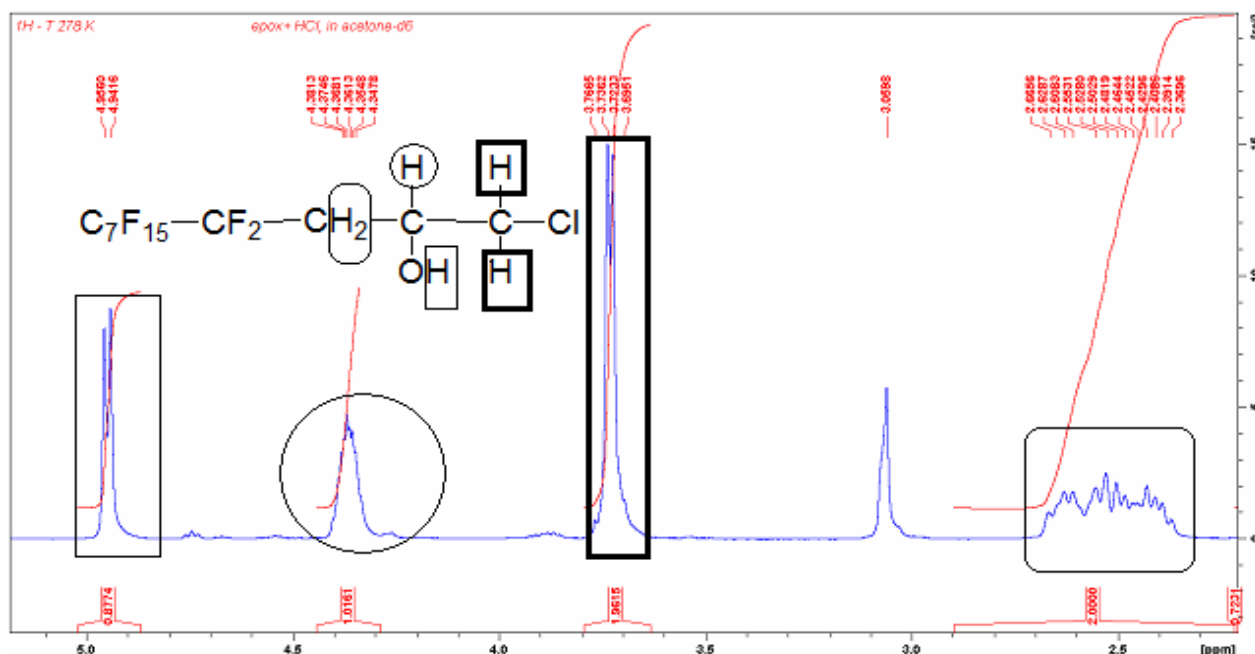
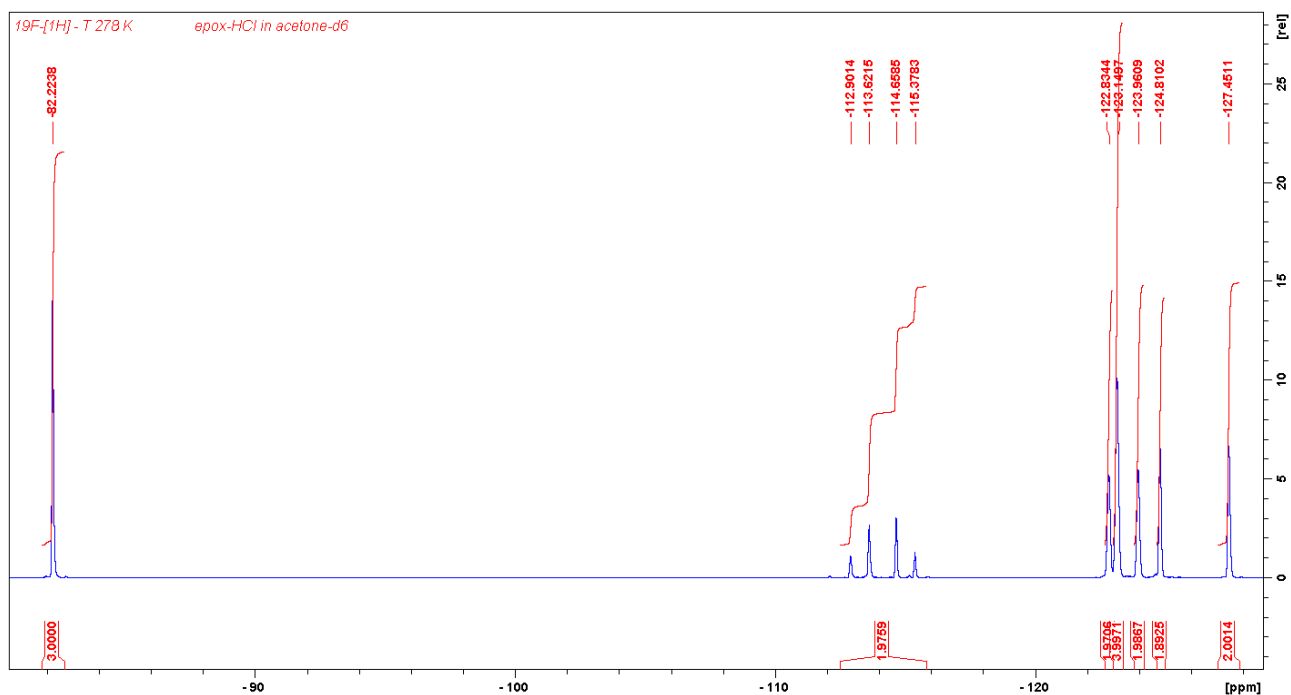


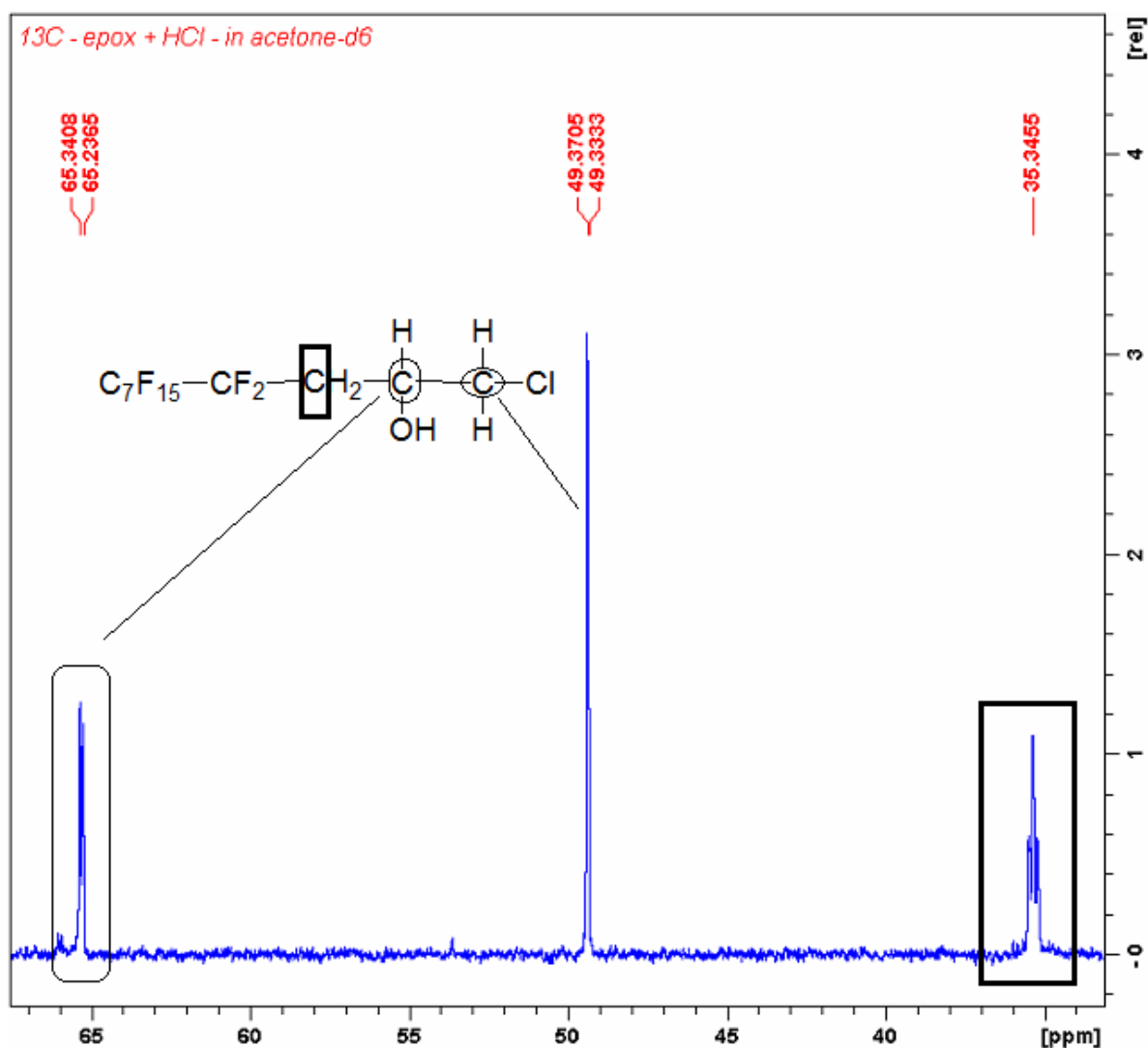
Figura 8.8 Spettro  $^1\text{H}$  NMR, in acetone- $d_6$ , con valori dei chemical shifts ( $\delta$ ) e degli integrali.

$^1\text{H}$  NMR dell'1-cloro-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptafluoroundecan-2-olo:  
 $\delta$  (in acetone deuterato): 4.95 ppm (1H, doppietto,  $^3J_{\text{HH}} = 5.7$  Hz,  $-\text{OH}$ ), 4.37 ppm (1H, multipletto,  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-Cl}$ ), 3.73 ppm (2H, multipletto,  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-Cl}$ ), 2.37 ÷ 2.66 ppm (2H, multipletto,  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-Cl}$ ).



**Figura 8.9** Spettro  $^{19}\text{F}$  NMR, in acetone- $d_6$ , con valori dei chemical shifts ( $\delta$ ) e degli integrali.

$^{19}\text{F}$  NMR dell' 1-cloro-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptadecafluoroundecan-2-olo  
 $\delta$  (in acetone deuterato): -82.2 ppm ( $\text{CF}_3$ ), -127.5 ppm ( $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$ ), -124.8 ppm ( $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$ ), -124.0 ppm ( $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$ ), -123.2 ppm ( $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$ ), -122.8 ppm ( $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$ ), -114.1 ppm (sistema AB,  $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$ ).



**Figura 9.0** Spettro <sup>13</sup>C NMR, in acetone-d6, con valori dei chemical shifts ( $\delta$ ).

<sup>13</sup>C NMR (disaccoppiamento dei nuclei <sup>1</sup>H NMR)

dell'1-cloro-4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,11,11,11-heptafluoroundecan-2-olo:

$\delta$  (in acetone deuterato): 35.4 ppm (-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH-Cl), 49.3 ppm (tripletto <sup>2</sup>J<sub>CF</sub> = 5.6 Hz, C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>-CF<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH-Cl), 65.2 ppm (-CH<sub>2</sub>-CH(OH)-CH-Cl).

Le analisi fatte confermano che, per addizione di acido cloridrico anidro ad un epossido fluorurato, si forma una cloridrina.

### PROVA 2

Con questa prova si è voluto sintetizzare la cloridrina dall'eossido con catena fluorurata di quattro atomi di carbonio (Eossido C<sub>4</sub>).

In un pallone con agitazione, refrigerante e termometro sono alimentati 20 g (72 mmoli) di Eossido.C<sub>4</sub> solubilizzati in 30 g di metanolo. Si fa avvenire la reazione in metanolo per

meglio controllare la temperatura. Alla soluzione sono alimentati, in 30 minuti, tramite un tubo capillare, 4 g (109 mmoli) di HCl gassoso. La temperatura della massa di reazione aumenta fino a 64°C, punto di ebollizione del metanolo. La reazione è mantenuta in agitazione fino a raffreddamento della massa. Dalla soluzione ottenuta è allontanato il metanolo; sono recuperati 15 g di prodotto con una resa del 70%, la resa ottenuta è da considerarsi un valore minimo poiché possono esserci perdite per trascinamento dell'epossido che ha un punto di ebollizione inferiore a quello con otto atomi di carbonio fluorurati. In Figura 9.1 è riportato il gas-cromatogramma, mentre in Figura 9.2 sono riportate le frammentazioni del picco principale.

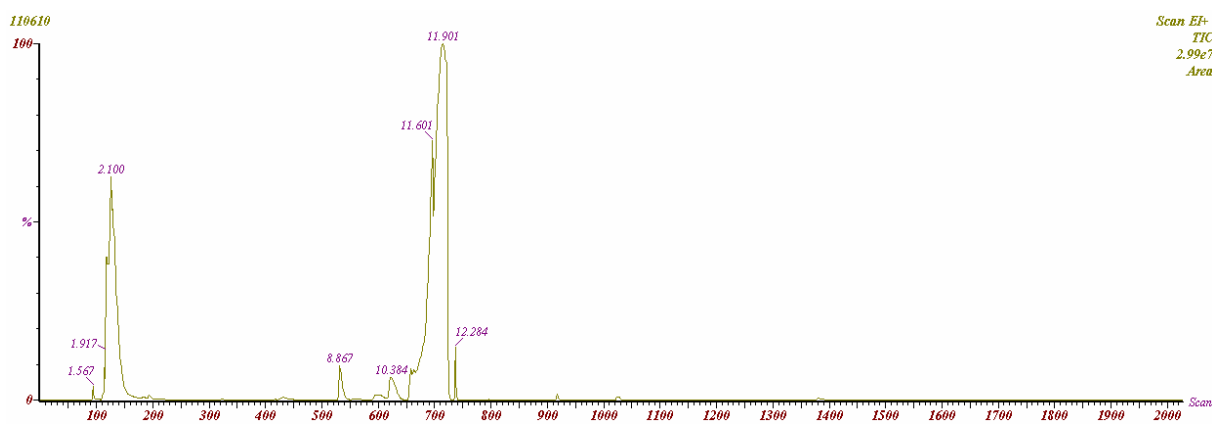


Figura 9.1 Gas-cromatogramma del prodotto di reazione tra l'epossido C<sub>4</sub> con HCl gassoso.

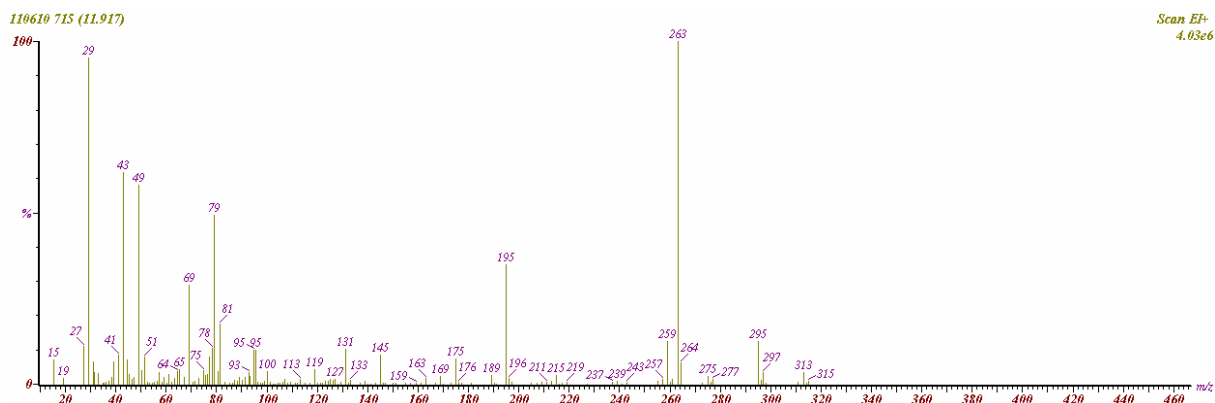


Figura 9.2 Frammentazione del prodotto principale.

Tabella 6.6 Frammenti principali del prodotto ottenuto.

Assegnazione	Rapporto m/z
$[\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}]^+$	313
$[\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]^+$	263
$[\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}]^+$	131
$[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}]^+$	95
$[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}]^+$	79
$[\text{CF}_3]^+$	69

Come si può vedere il prodotto formato è quello desiderato ed è caratterizzato da un buona purezza.

### PROVA 3

Con questa prova si è voluto sintetizzare la cloridrina dall'epossido con catena fluorurata di sei atomi di carbonio (Epossido  $\text{C}_6$ ).

In un pallone con agitazione, refrigerante e termometro sono alimentati 50 g (133 mmoli) di Epossido. $\text{C}_6$ , solubilizzati in 50 g di metanolo. Si fa avvenire la reazione in metanolo per meglio controllare la temperatura. Alla soluzione sono alimentati, in 30 minuti, tramite un tubo capillare, 8 g (219 mmoli) di HCl gassoso. La temperatura della massa di reazione aumenta fino a 64°C, punto di ebollizione del metanolo. La reazione è mantenuta in agitazione fino a raffreddamento della massa. Dalla soluzione ottenuta è allontanato il metanolo; sono recuperati 48 g di prodotto con una resa del 90%. In questo caso le perdite sono inferiori perché l'Epossido  $\text{C}_6$  bolle a temperatura più alta di quello con 4 atomi di carbonio fluorurato. Il prodotto è stato analizzato mediante analisi GC-MS e in Figura 9.3 si riporta la frammentazione del prodotto principale.

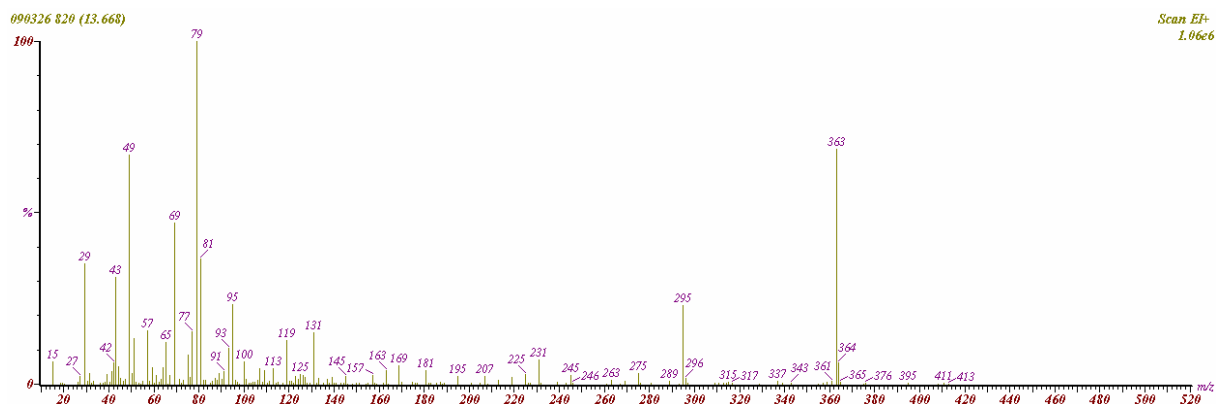


Figura 9.3 Frammentazione del prodotto principale.

**Tabella 6.7** Frammenti principali del prodotto ottenuto.

Assegnazione	Rapporto m/z
$[C_6F_{13}CH_2CH(OH)CH_2Cl]^+$	413
$[C_6F_{13}CH_2CH(OH)]^+$	363
$[CF_3CF_2CF]^+$	131
$[CH_2CH(OH)CH_2Cl]^+$	95
$[CH_2CH_2CH_2Cl]^+$	79
$[CF_3]^+$	69

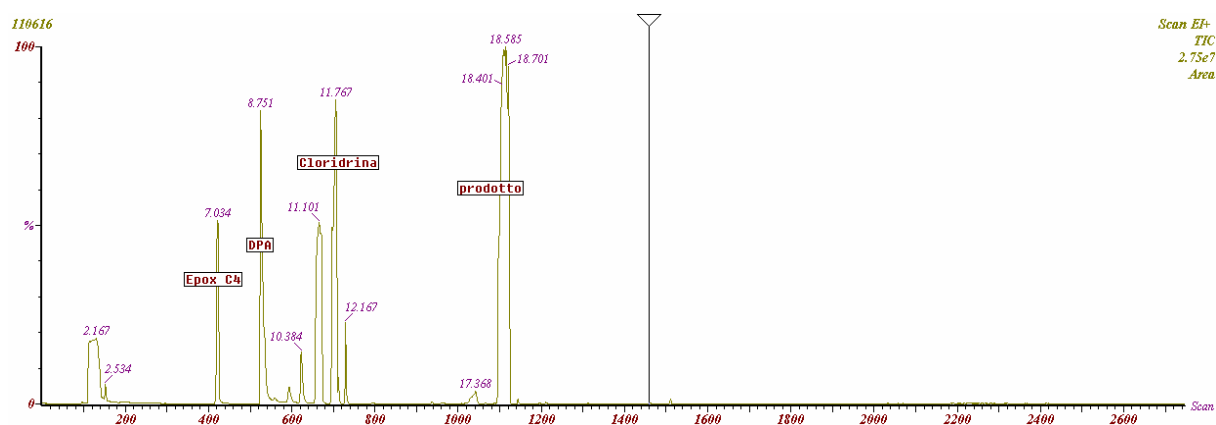
L'analisi conferma la formazione del prodotto desiderato.

### 6.4.1 Reattività delle cloridrine fluorurate

Le cloridrine fluorurate ottenute sono dei reattivi interessanti per possibili applicazioni; si è ritenuto pertanto di esplorare la loro reattività. Allo scopo sono state condotte alcune reazioni che vengono di seguito illustrate.

#### PROVA 1

In un pallone sono posti 2 g (6 mmoli) di cloridrina dell'Epossido C<sub>4</sub> e 12 g di acqua; la massa è stata mantenuta all'ebollizione dell'acqua per 2 ore. Dall'analisi gas-cromatografica non si nota alcun cambiamento, quindi possiamo concludere che dalla cloridrina non si forma il glicole corrispondente per trattamento con acqua. Sono stati quindi aggiunti 2,5 g (25 mmoli) di dipropilammina e la reazione è stata continuata per 3 ore a riflusso. Il prodotto di reazione è stato recuperato per estrazione con etere etilico, dopo evaporazione del solvente sono stati recuperati 1,5 g di residuo. In Figura 9.4 è riportata l'analisi GC-MS del prodotto ottenuto e in Figura 9.5 la frammentazione.



**Figura 9.4** Gas-cromatogramma del prodotto della reazione.



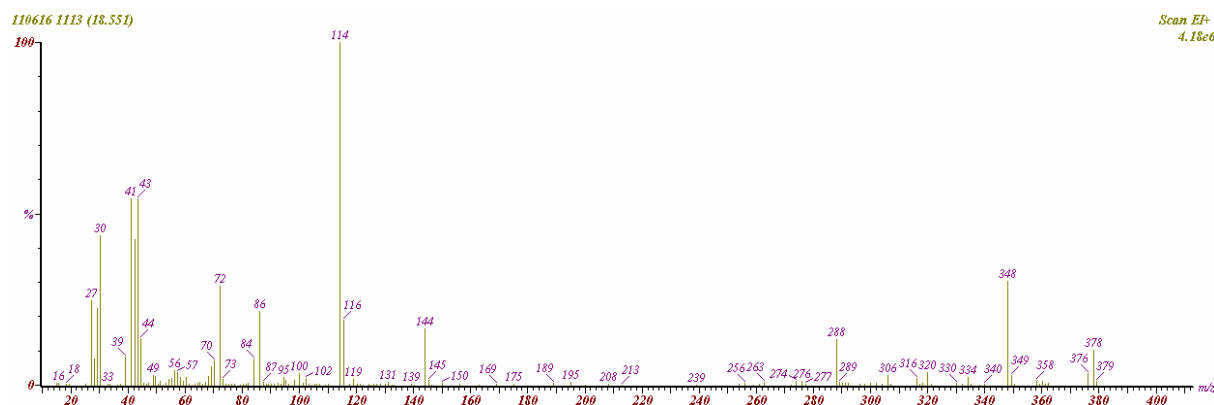


Figura 9.5 Frammentazione del prodotto principale.

Tabella 6.8 Frammenti principali del prodotto ottenuto.

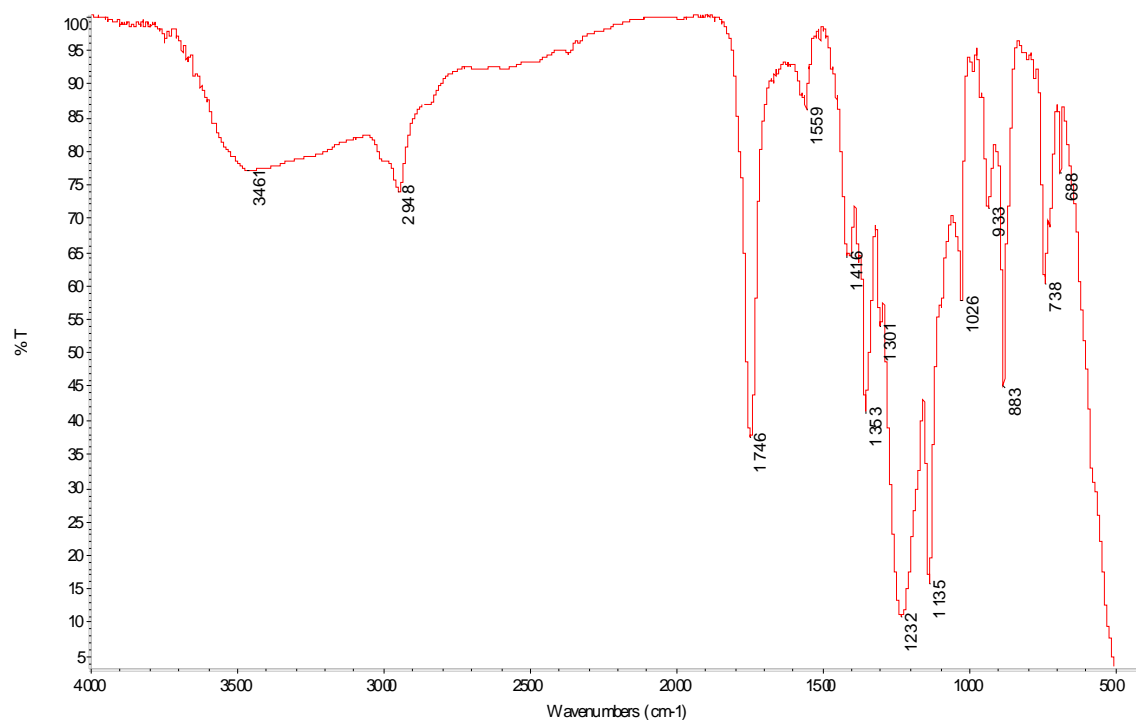
Assegnazione	Rapporto m/z
$[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]^+$	378
$[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{CH}_2]^+$	348
$[\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2]^+$	144
$[(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2]^+$	114
$[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]^+$	43

L'analisi evidenzia che si è formata un'ammina terziaria con, legati all'azoto 2, gruppi propilici e un gruppo contenente la catena fluorurata. La molecola ottenuta è interessante perché è un tensioattivo e inoltre si può quaternizzare, ottenendo altre molecole tensioattive. Si osserva inoltre la formazione di una piccola quantità di epossido  $\text{C}_4$ , cioè il prodotto di partenza per la formazione della cloridrina; ciò è comprensibile perché in ambiente basico si elimina HCl dalla cloridrina con formazione dell'eossido.

## PROVA 2

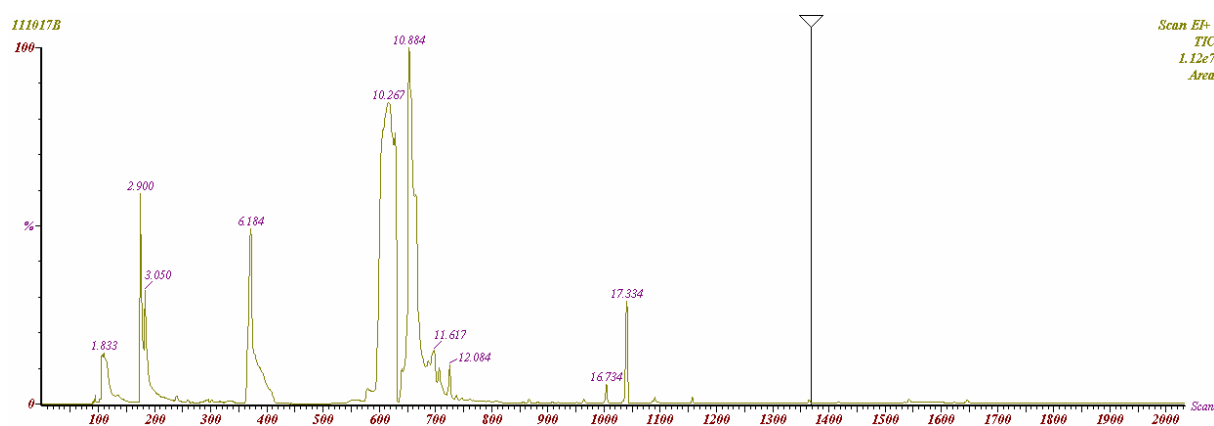
Anche con la cloridrina dell'Eossido  $\text{C}_4$  si è voluto studiare l'ossidazione con  $\text{NaIO}_4$ . Allo scopo in un pallone munito di agitazione sono caricati 6,34 g (32 mmoli) di  $\text{NaIO}_4$  in 75 mL di acqua, 20 mL di acetonitrile, 5g (16 mmoli) di cloridrina dell'Eossido. $\text{C}_4$  e 0,146 g di  $\text{RuCl}_3$  come catalizzatore. La reazione è condotta a temperatura ambiente per 2 ore, quindi 6 ore a 35°C. La massa di reazione è filtrata per allontanare le parti solide e la soluzione ottenuta è trattata con etere etilico. L'etere etilico è allontanato per evaporazione, si ottengono 3,5 g di materiale, che è analizzato mediante analisi IR, riportata in Figura 9.6.

In Figura 9.7 è riportato il gas-cromatogramma e in Figura 9.8 le frammentazioni dei prodotti principali.



**Figura 9.6** Spettro FT-IR del prodotto di ossidazione della cloridrina C<sub>4</sub>.

Come si può notare dallo spettro FT-IR della Figura 9.6, compare un picco di assorbimento a  $1746\text{ cm}^{-1}$  dovuto allo stretching del carbonile C=O. Inoltre compaiono due assorbimenti a  $1232\text{ cm}^{-1}$  ed a  $1135\text{ cm}^{-1}$ , picchi caratteristici di una catena fluorurata. Da queste considerazioni si deduce che il composto principale di ossidazione della cloridrina C<sub>4</sub> è proprio l'acido fluorurato desiderato.



**Figura 9.7** Gas-cromatogramma del materiale ottenuto.

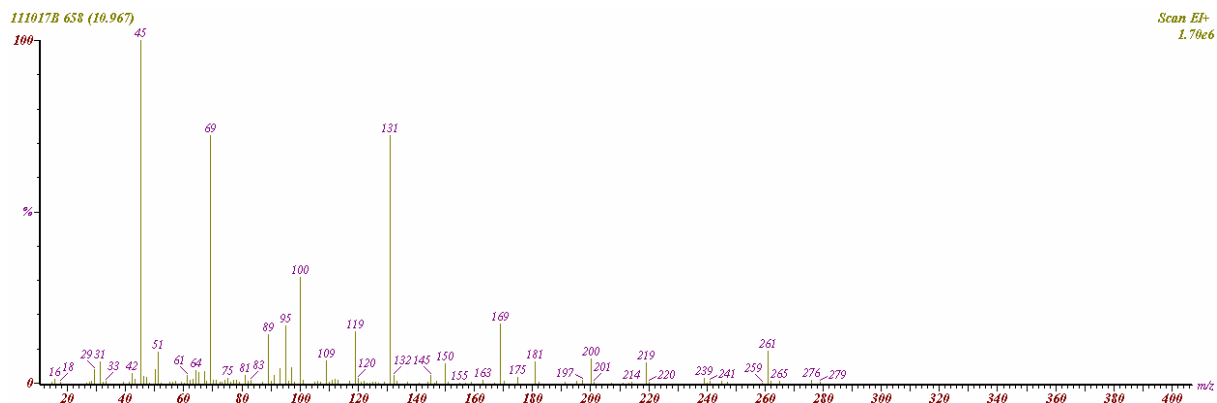


Figura 9.8 Frammentazione del prodotto a 10,967 minuti

Tabella 6.9 Frammenti principali del prodotto ottenuto.

Assegnazione	Rapporto m/z
$[C_4F_9CH_2COOH_2]^+$	279
$[C_4F_9CH_2CO]^+$	261
$[C_4F_9]^+$	169
$[CF_3]^+$	69
$[COOH]^+$	45

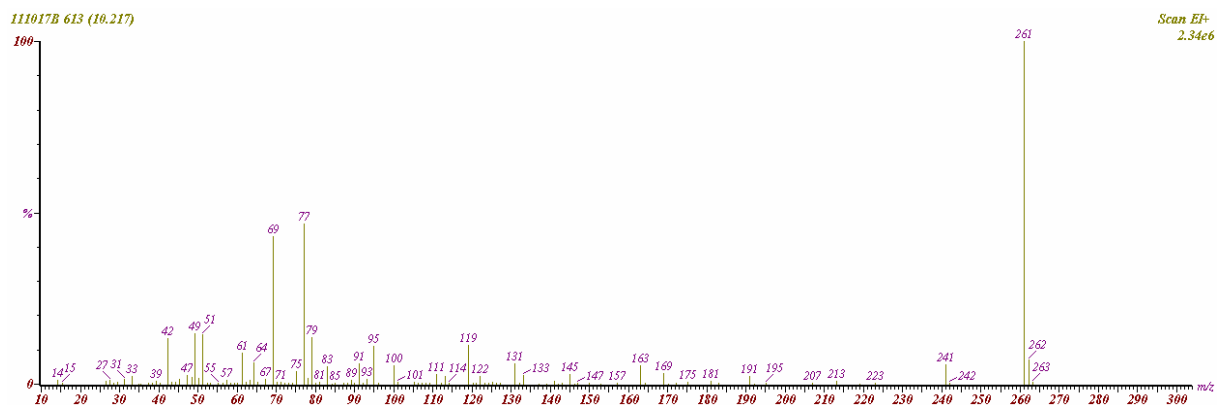


Figura 9.9 Frammentazione del picco a 10,267 minuti.

**Tabella 7.0** Frammenti principali del prodotto ottenuto.

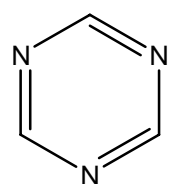
Assegnazione	Rapporto m/z
$[\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CO}]^+$	261
$[\text{C}_4\text{F}_9]^+$	169
$[\text{CF}_3]^+$	69
$[\text{CF}_2\text{H}]^+$	51

L'analisi GC-MS evidenzia che dalla reazione si è formato l'acido  $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{COOH}$  ma in maggiore quantità sembra si sia formata l'aldeide  $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{H}$ . La prova evidenzia che le cloridrine sintetizzate potrebbero essere un buon reattivo per sintesi di acidi fluorurati a catena corta.

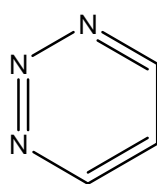
## 6.5 Sintesi delle triazine fluorurate (dagli alcoli C4 e C6)

### 6.5.1 Chimica delle triazine[38]

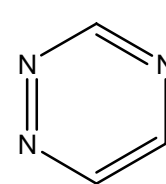
Le triazine sono composti eterociclici aromatici a sei atomi di formula generale  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$ ; ne esistono tre forme isomeriche che differiscono tra di loro per la posizione degli atomi di azoto:



1,3,5-triazine



1,2,3-triazine



1,2,4-triazine

Nonostante le triazine siano composti aromatici, l'energia di risonanza è molto minore rispetto a quella del benzene, pertanto la sostituzione nucleofila aromatica è favorita rispetto alla sostituzione elettrofila aromatica. Dei tre isomeri, l'[1,3,5]triazina è di uso più comune.

I derivati dell'[1,3,5]triazina hanno trovato applicazioni in chimica analitica come agenti complessanti per la determinazione di vari ioni metallici, in elettrochimica come sistemi redox multi-step [39] e come componenti di pesticidi ed erbicidi in agricoltura [40].

Negli ultimi anni, c'è stato un crescente interesse nei confronti di questi composti. Lo scheletro dell'[1,3,5]-triazina, simile a quello di purina e pirimidina, ha dimostrato notevole

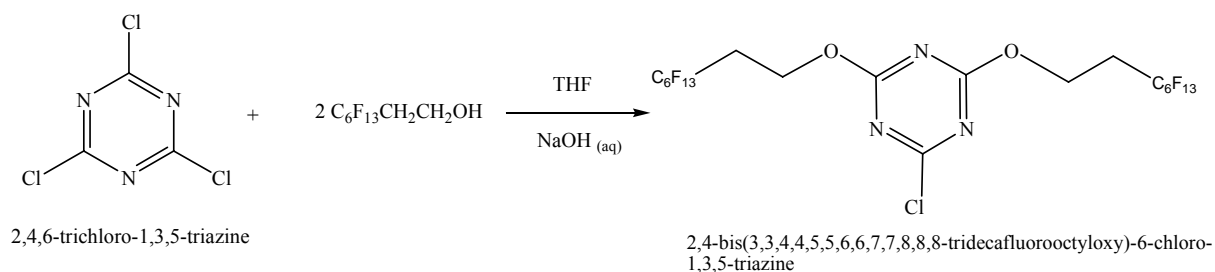
attività biologica [41]; per questo motivo è stato utilizzato allo scopo di ottenere nuove molecole potenzialmente utili in campo farmaceutico [42].

Ampio è l'uso della 2,4,6-tricloro-[1,3,5]triazina, conosciuto anche come cloruro di cianurile, materiale di partenza commercialmente disponibile a basso costo, dotato di elevata reattività e che offre la possibilità di trifunzionalizzazione, sostituendo con nucleofili gli atomi di cloro della molecola in modo controllato e sequenziale.

La sintesi selettiva di derivati mono-, di- e trisostituiti segue la regola di Moffat [43], secondo cui la sostituzione di uno, due o tre atomi di cloro avviene in funzione della temperatura, cui viene condotta la reazione.

L'aggiunta selettiva sequenziale di nucleofili, in particolare, la prima sostituzione è esotermica, pertanto è necessario raffreddare la miscela di reazione a 0°C; la sostituzione del secondo atomo di cloro avviene a temperatura ambiente, mentre la terza posizione viene funzionalizzata al di sopra dei 65°C. La resa di ogni sostituzione spesso è superiore al 95% e derivati trisostituiti in modo simmetrico possono essere ottenuti in un unico step [44].

### 6.5.2 Reazione di sintesi tra cloruro di cianurile e $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$



#### PROVA 1

In un pallone munito di termometro, condensatore ed agitazione sono caricati 26 g (71,4 mmoli) di  $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ , 6,6 g (36 mmoli) di cloruro di cianurile e 30 g di tetraidrofurano. Alla soluzione mantenuta a freddo con un bagno di acqua e ghiaccio è aggiunta, in 30 minuti, una soluzione di 2,96 g (71,5 mmoli) di NaOH in 30 g di acqua.

Dopo 30 minuti dal termine dell'alimentazione, il bagno di raffreddamento è stato tolto e la massa di reazione è stata lasciata sotto agitazione per 8 ore a temperatura ambiente. La massa di reazione, che presenta del solido bianco, è filtrata; sono recuperati 18 g di solido, solubile in acetone, con una resa del 60%. Il prodotto ottenuto è stato caratterizzato mediante analisi GC-MS. In Figura 10.0 è riportato il gas-cromatogramma ottenuto allo spettrometro di massa e in Figura 10.1 è riportata la frammentazione dei prodotti principali.

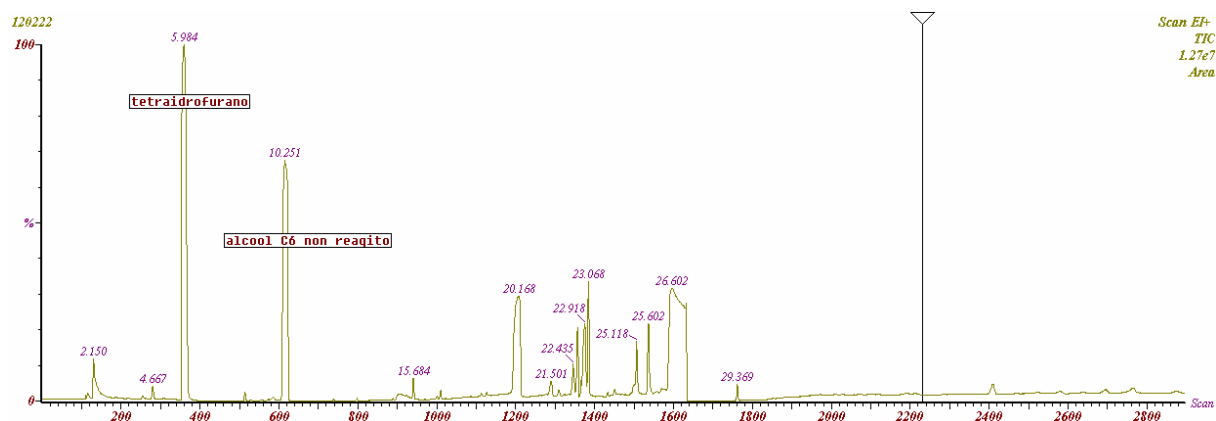


Figura 10.0 Cromatogramma della massa di reazione.

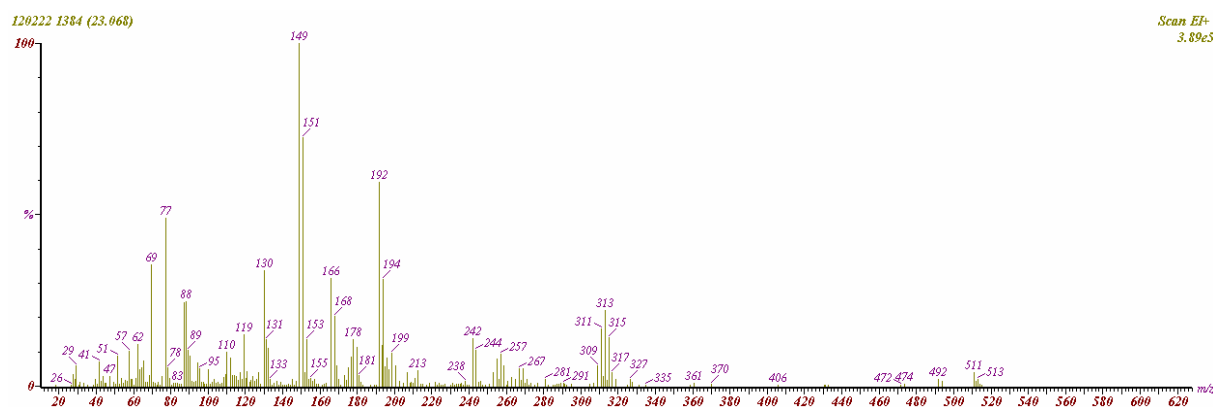


Figura 10.1 Frammentazione del prodotto con tempo ritenzione a 23,068 min.

Tabella 7.1 Frammenti principali del prodotto ottenuto.

Assegnazione	Rapporto m/z
$[\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ON}_3\text{C}_3\text{Cl}_2\text{H}]^+$	513
$[\text{C}_2\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ON}_3\text{C}_3\text{Cl}_2\text{H}]^+$	313
$[\text{Cl}_2\text{C}_3\text{N}_3\text{OCH}_2\text{CHCF}_2]^+$	242
$[\text{Cl}_2\text{C}_3\text{N}_3\text{OCH}_2\text{CH}]^+$	192
$[\text{Cl}_2\text{C}_3\text{N}_3]^+$	149
$[\text{CF}_3]^+$	69

I frammenti identificati sono compatibili con un composto ottenuto dalla sostituzione di un atomo di cloro del cloruro di cianurile con il gruppo  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ .

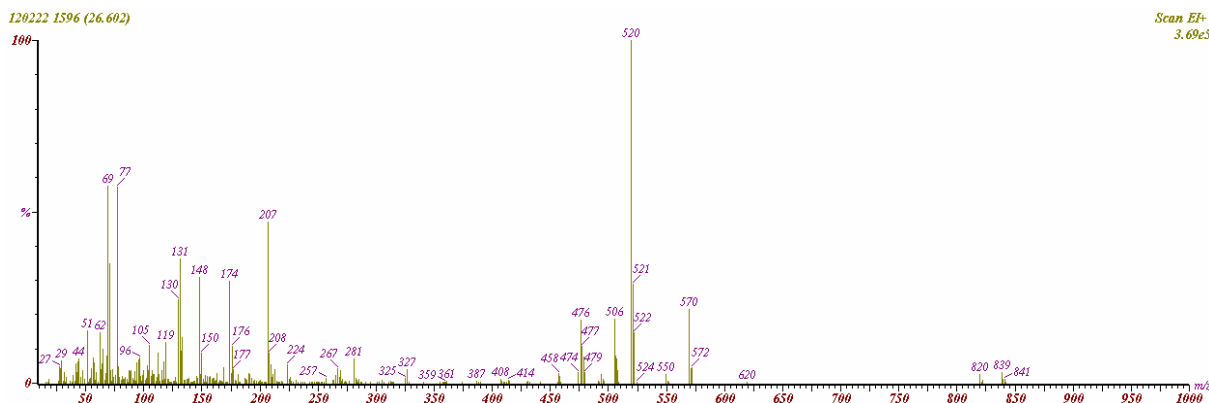


Figura 10.2 Frammentazione del prodotto con tempo di ritenzione a 26,602 min.

Tabella 7.2 Frammenti principali del prodotto ottenuto.

Assegnazione	Rapporto m/z
$[(C_6F_{13}CH_2CH_2O)_2N_3C_3Cl]^+$	839
$[C_6F_{13}CH_2CH_2ON_3C_3OCH_2CH_2CF_2CF_2(Cl)]^+$	570
$[C_6F_{13}CH_2CH_2ON_3C_3OCH_2CH_2(Cl)]^+$	520
$[CF_2CH_2CH_2ON_3C_3Cl]^+$	207
$[CF_2CF_2CF]^+$	131
$[CF_3]^+$	69

I frammenti identificati sono compatibili con un composto ottenuto dalla sostituzione di 2 atomi di cloro del cloruro di cianurile con 2 gruppi  $C_6F_{13}CH_2CH_2O-$ , cioè il composto che ci si aspettava di ottenere visto il rapporto molare con cui i reagenti erano stati caricati.

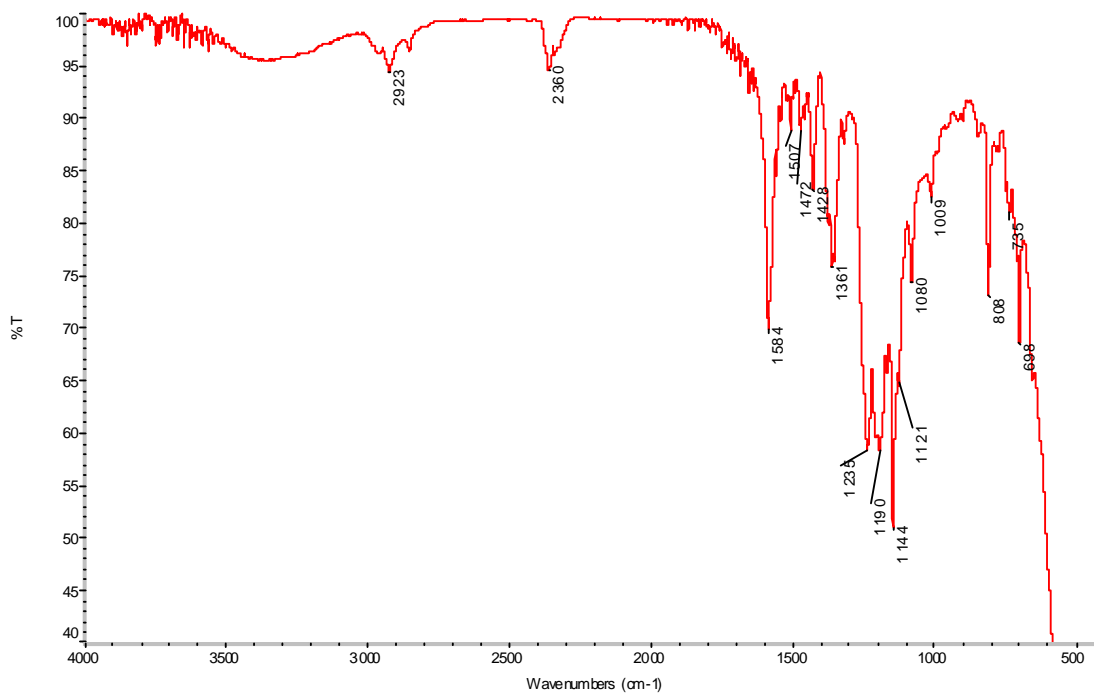
Alla luce di questa prova, cioè la possibilità di sostituire gli atomi di cloro del cloruro di cianurile, si è ritenuto di condurre la reazione in modo da sostituire i tre atomi di cloro del cloruro di cianurile con tre gruppi alcossidici.

## PROVA 2

In un pallone munito di termometro, condensatore ed agitazione sono caricati 40 g (110 mmoli) di  $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$ , 6,6 g (36 mmoli) di cloruro di cianurile e 30 g di tetraidrofurano. Alla soluzione, mantenuta a freddo con un bagno di acqua e ghiaccio, è aggiunta in 30 minuti una soluzione di 4,8 g (120 mmoli) di NaOH in 30 g di acqua.

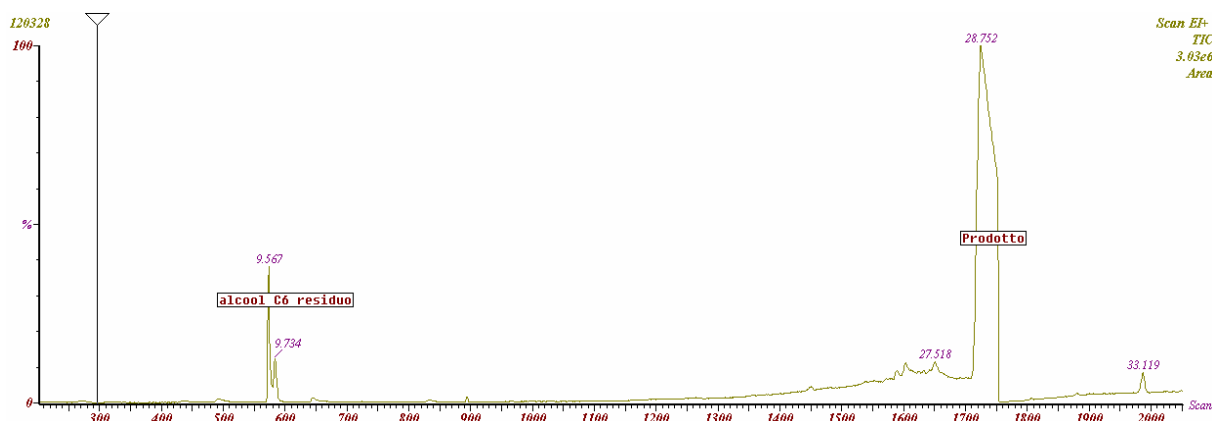
Dopo 30 minuti dal termine dell'alimentazione il bagno di raffreddamento è stato tolto e la massa di reazione è stata lasciata sotto agitazione per 8 ore a temperatura ambiente, quindi a 35°C per altre 8 ore. La reazione è stata seguita mediante analisi gas-cromatografica. La reazione è considerata conclusa quando non diminuisce ulteriormente il picco relativo all'alcool, che era presente in leggero eccesso rispetto al cloruro di cianurile. La massa di reazione, che presenta del solido bianco, è filtrata; sono recuperati 37 g di solido, solubile in

acetone, con una resa dell'88%. Il prodotto ottenuto è stato caratterizzato mediante analisi FT-IR, NMR e GC-MS. In Figura 10.3 è riportato lo spettro infrarosso, mentre in Figura 10.4 è riportato il gas-cromatogramma ottenuto allo spettrometro di massa e in Figura 10.5 è riportata la frammentazione del prodotto principale con tempo di ritenzione a 28,802 minuti.



**Figura 10.3** Spettro FT-IR dell'addotto Alcool C6+Cloruro di Cianurile.

Dallo spettro FT-IR si osserva che il cloruro di cianurile ha sicuramente reagito. Infatti sono presenti i doppi legami dell'anello della triazina e le catene fluorurate si sono legate all'anello.



**Figura 10.4** Gas-cromatogramma della massa di reazione.



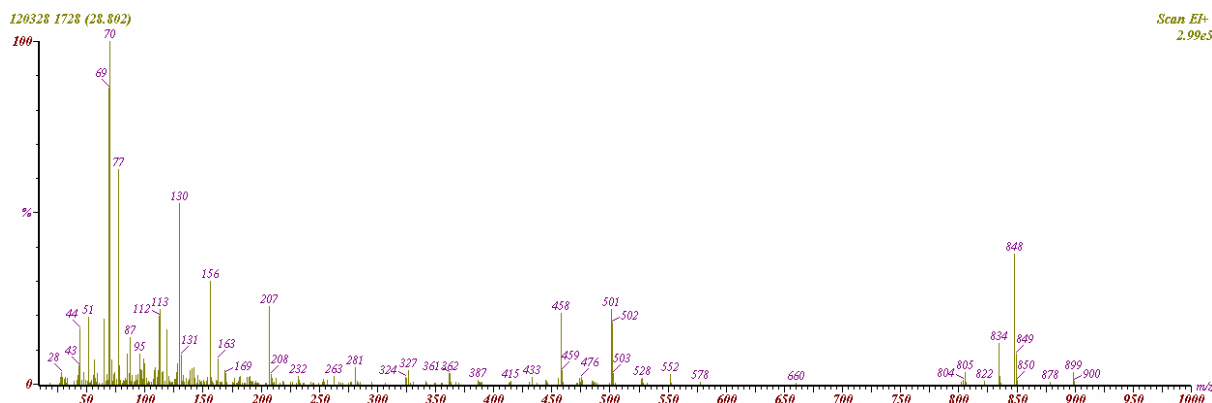


Figura 10.5 Frammentazione prodotto principale.

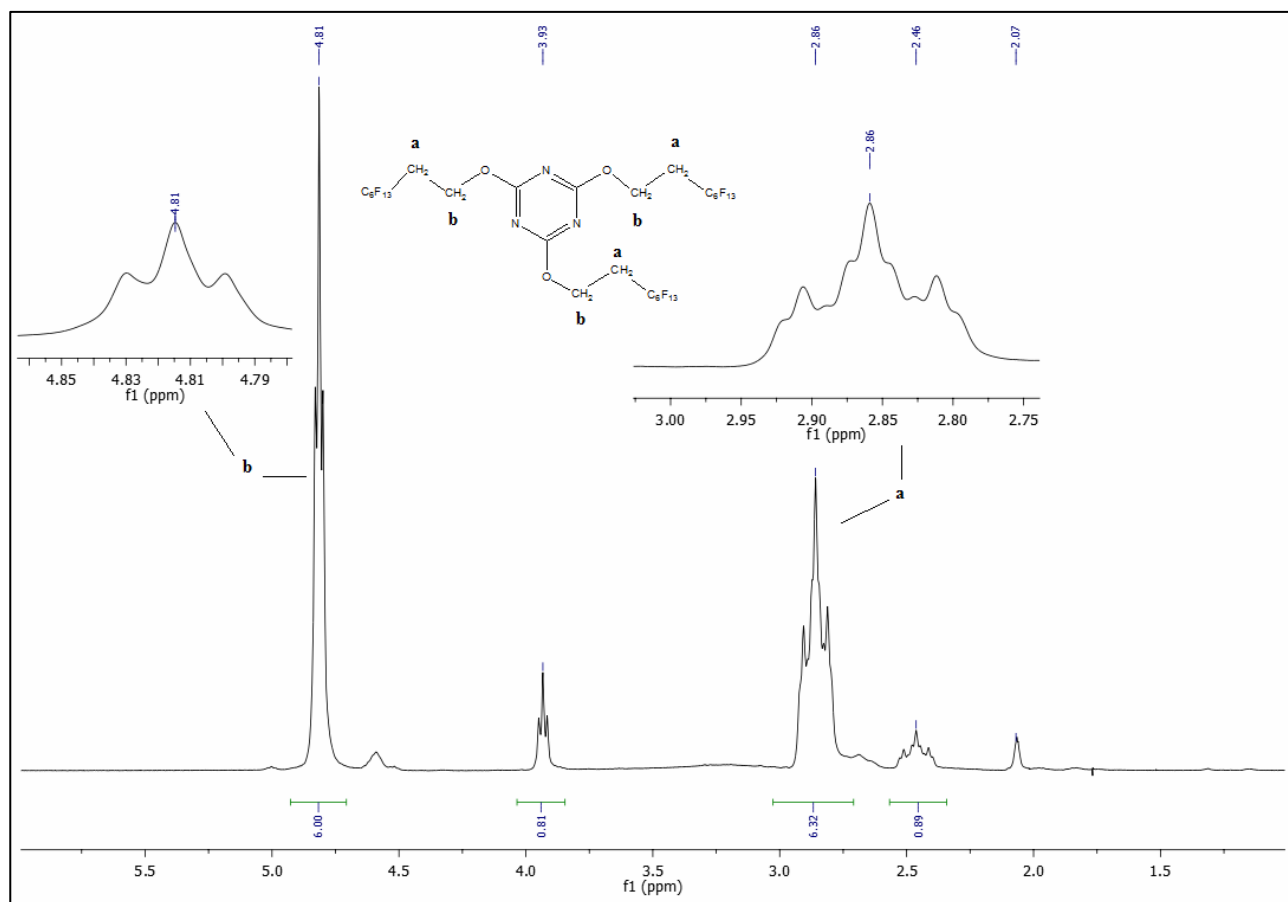
Il prodotto dovrebbe avere un peso molecolare di 1167  $kg/kmol$ , lo spettrometro di massa usato ha come limite il peso molecolare di 1000 unità, quindi non si può vedere il frammento corrispondente allo ione molecolare, ma solo i frammenti di peso inferiore.

Tabella 7.3 Frammenti principali del prodotto ottenuto.

Assegnazione	Rapporto m/z
$[(C_6F_{13}CH_2CH_2O)_2N_3C_3OCH_2CH_2]^+$	848
$[(C_6F_{13}CH_2CH_2O)_2N_3C_3OCH_2]^+$	834
$[C_6F_{13}CH_2CH_2ON_3C_3(OCH_2)_2]^+$	501
$[C_6F_{13}CH_2CH_2ON_3C_3OH]^+$	458
$[CF_3]^+$	69

I frammenti identificati sono compatibili con la formazione del prodotto di completa sostituzione degli atomi di cloro con tre gruppi  $C_6F_{13}CH_2CH_2O-$ , è presente dell'alcool  $C_6$  non reagito ma ciò è dovuto al fatto che la prova è stata condotta con il 2% in eccesso di alcool. Il prodotto è stato purificato solubilizzandolo completamente in acetone e lasciandolo ricristallizzare per lenta evaporazione del solvente. Sul prodotto puro così ottenuto sono state effettuate le misure di tensione superficiale.

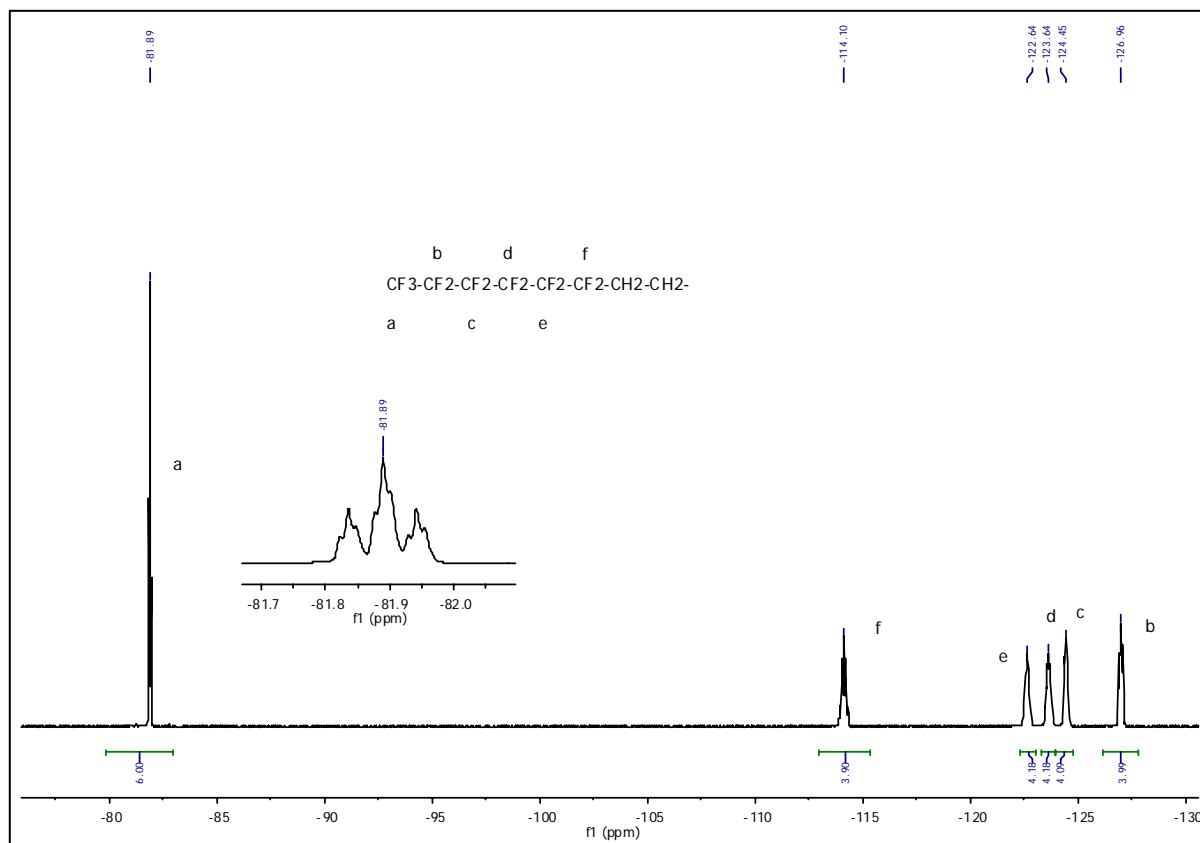
Inoltre si è effettuata la misura della temperatura di fusione del composto ( $T_{fus} = 57 \div 60$  °C)



**Figura 10.6** Spettro  $^1\text{H}$  NMR, in acetone- $d_6$ , con valori dei chemical shifts ( $\delta$ ) e degli integrali.

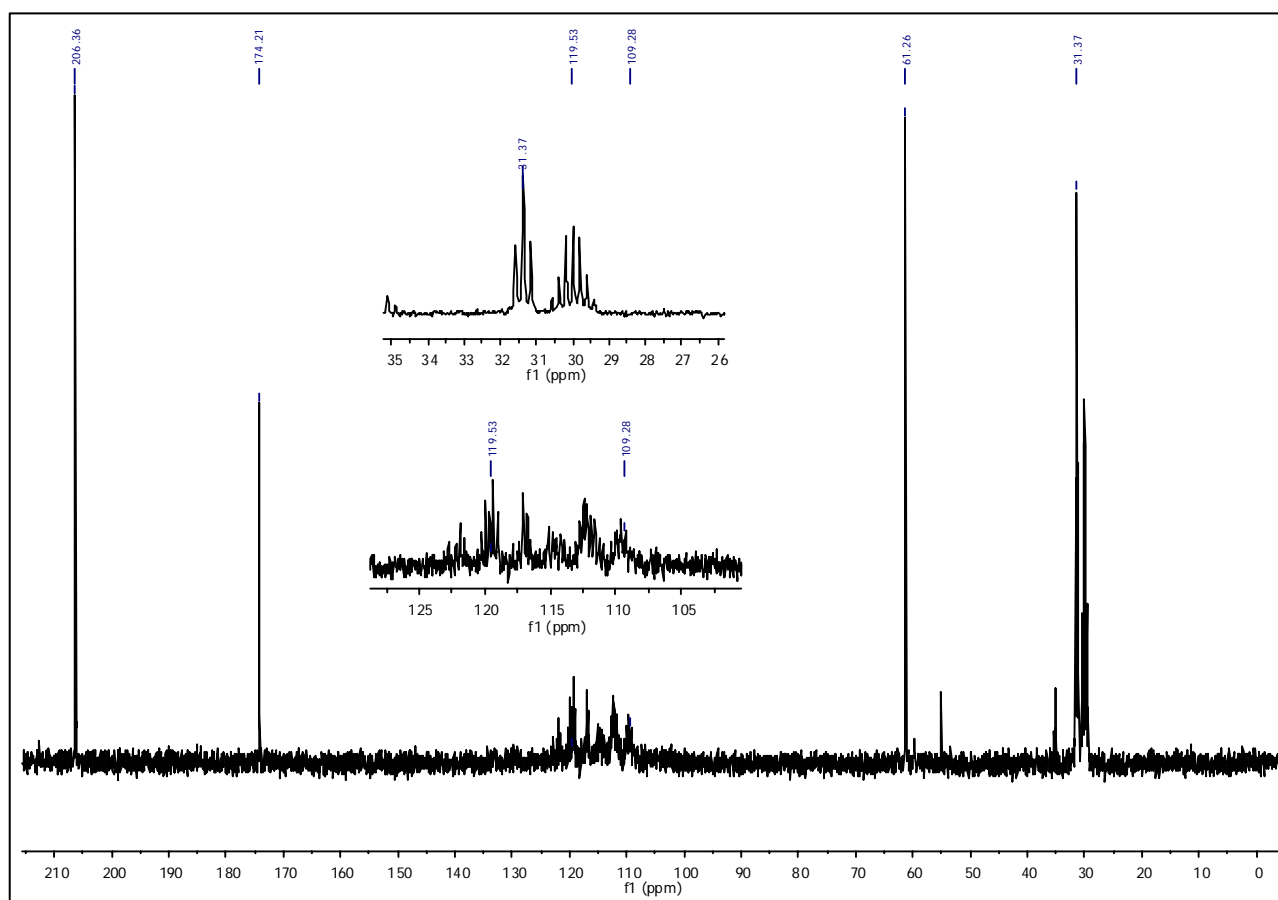
$^1\text{H}$  NMR della 2,4,6-tris(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyloxy)-1,3,5-triazina:

$\delta$  (in acetone deuterato): 4.81 ppm (6H, tripletto,  $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\text{-O}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz), 2.86 ppm (6H, tripletto di tripletti,  $-\underline{\text{C}}\underline{\text{H}}_2\text{-CF}_2-$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz +  $^3J_{\text{HF}} = 19.3$  Hz).



**Figura 10.7** Spettro  $^{19}\text{F}$  NMR, in acetone  $d_6$ , con valori dei chemical shifts ( $\delta$ ) e degli integrali.

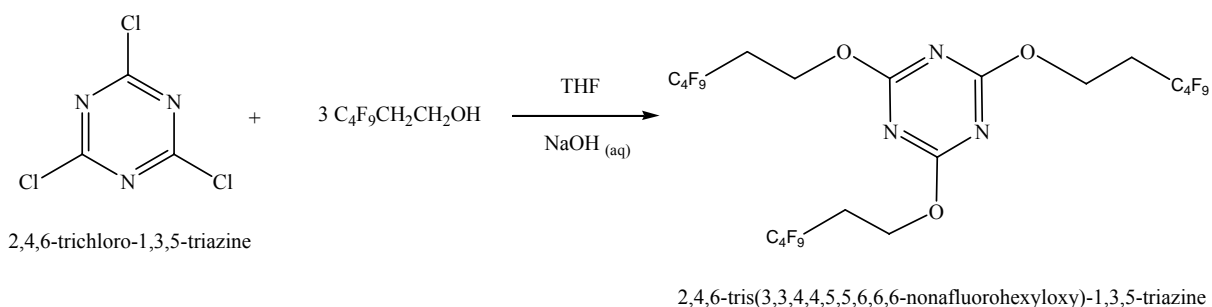
$^{19}\text{F}$  NMR della 2,4,6-tris(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyloxy)-1,3,5-triazina:  
 $\delta$  (in acetone deuterato): -81.9 ppm (3CF<sub>3</sub>, tripletto  $^3J_{\text{FF}} = 9.8$  Hz), -126.9 ppm (multipletto, CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-), -123.6 ppm (multipletto, CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-), -122.6 ppm (multipletto, CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-), -124.4 ppm (multipletto, CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-), -114.1 ppm (CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-)



**Figura 10.8** Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR, in acetone  $d_6$ , con valori dei chemical shifts ( $\delta$ ) e degli integrali

$^{13}\text{C}$  NMR della 2,4,6-tris(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctyloxy)-1,3,5-triazina:  
 $\delta$  (in acetone deuterato): 31.37 ppm (tripletto  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CF}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}} = 10.6$  Hz), 61.26 ppm (singoletto,  $\underline{\text{C}}\text{N}$ ), 119.9 ppm-109.6 ppm (multipletto,  $\underline{\text{C}}\text{F}$ ).

### 6.5.3 Reazione di sintesi tra cloruro di cianurile e $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$



In un pallone munito di termometro, condensatore ed agitazione sono caricati 29 g (110 mmoli) di  $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , 6,6 g (36 mmoli) di cloruro di cianurile e 30 g di tetraidrofurano.

Alla soluzione, mantenuta a freddo con un bagno di acqua e ghiaccio, è aggiunta in 30 minuti una soluzione di 4,8 g (120 *mmoli*) di NaOH in 30 g di acqua.

Dopo 30 minuti dal termine dell'alimentazione, il bagno di raffreddamento è stato tolto e la massa di reazione è stata lasciata sotto agitazione per 8 ore a temperatura ambiente, quindi a 35°C per altre 8 ore. La reazione è stata seguita mediante analisi gas-cromatografica. La reazione è considerata conclusa quando non diminuisce ulteriormente il picco relativo all'alcool che era presente in leggero eccesso rispetto al cloruro di cianurile. La massa di reazione, che presenta del solido bianco, è filtrata; sono recuperati 27,5 g di solido, solubile in acetone, con una resa dell'88%. Il prodotto ottenuto è stato caratterizzato mediante analisi IR, NMR e GC-MS. In figura 10.9 è riportato lo spettro infrarosso, mentre in Figura 11.0 è riportato il gas-cromatogramma ottenuto allo spettrometro di massa e in Figura 11.1 è riportata la frammentazione del prodotto principale.

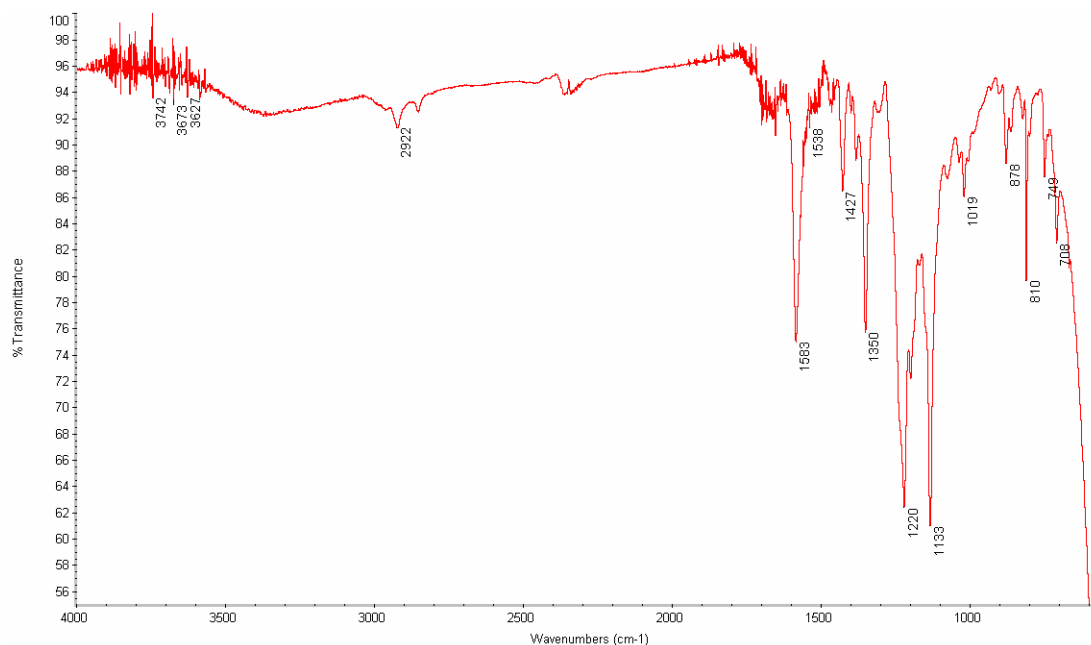


Figura 10.9 Spettro FT-IR della triazina  $C_4$  fluorurata.

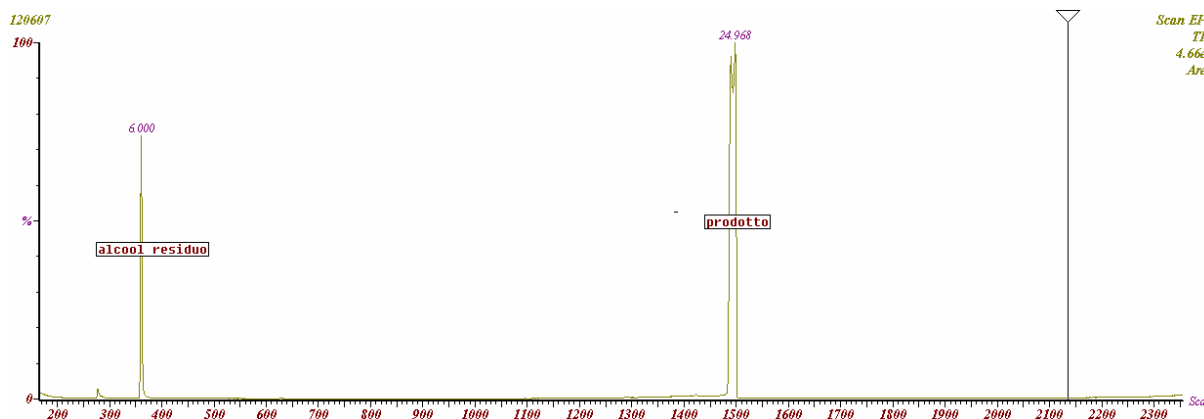
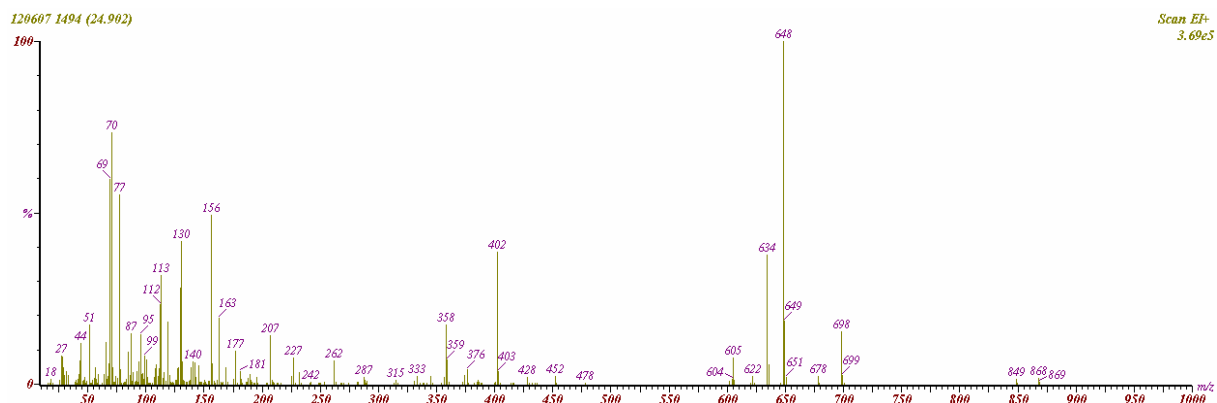


Figura 11.0 Gas-cromatogramma della massa di reazione.

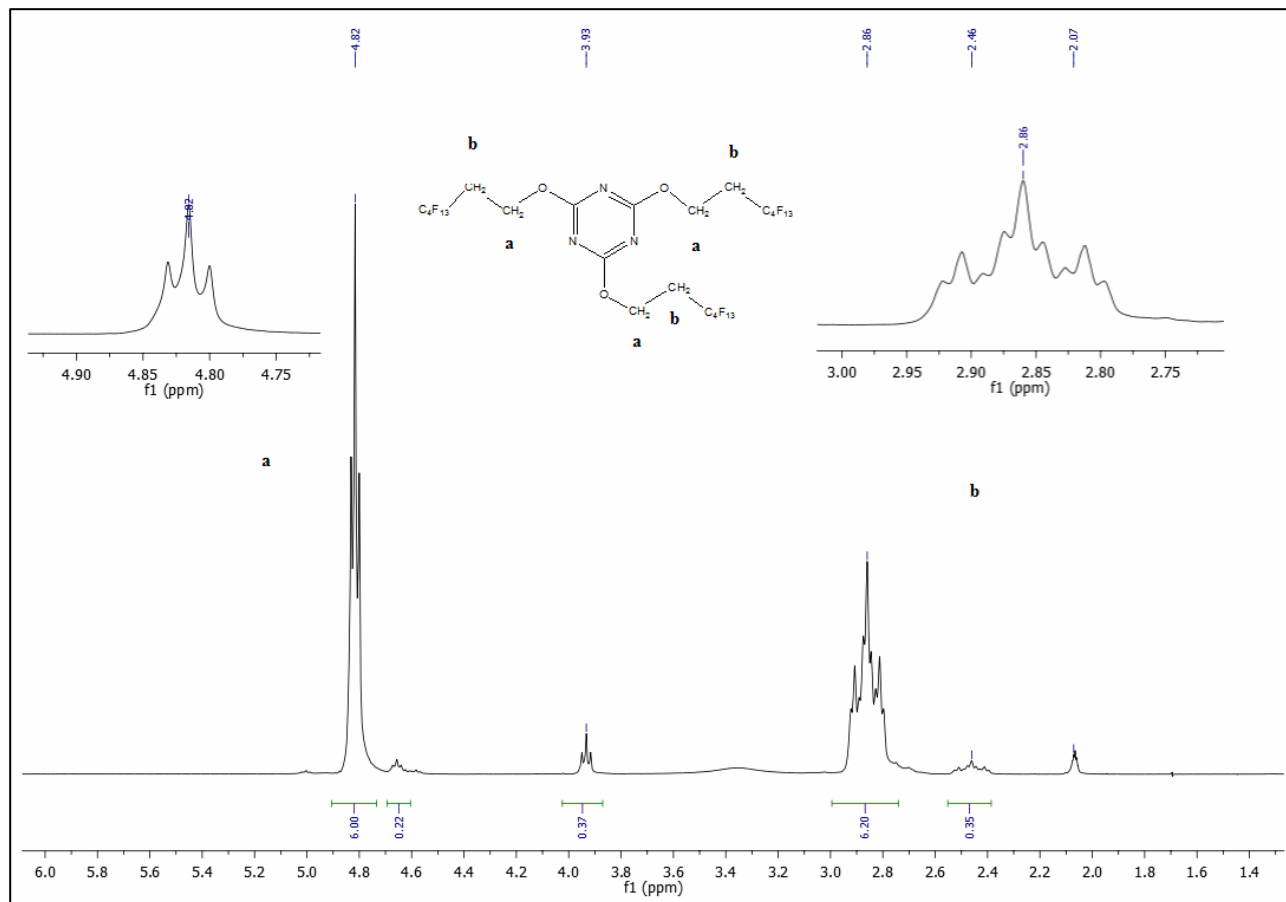

**Figura 11.1** Frammentazione prodotto principale

**Tabella 7.4** Frammenti principali del prodotto ottenuto.

Assegnazione	Rapporto m/z
$[(C_4F_9CH_2CH_2O)_3N_3C_3H]^+$	868
$[(C_4F_9CH_2CH_2O)_2N_3C_3OCH_2CH_2]^+$	648
$[(C_4F_9CH_2CH_2O)_2N_3C_3OCH_2]^+$	634
$[C_4F_9CH_2CH_2ON_3C_3(OCH_2)_2H]^+$	402
$[C_4F_9CH_2CH_2ON_3C_3OH]^+$	358
$[CF_3]^+$	69

I frammenti identificati sono compatibili con la formazione del prodotto di completa sostituzione degli atomi di cloro con tre gruppi  $C_4F_9CH_2CH_2O-$ , è presente dell'alcool  $C_4$  non reagito ma ciò è dovuto al fatto che la prova è stata condotta con il 2% in eccesso di alcool. Il prodotto è stato purificato solubilizzandolo completamente in acetone e lasciandolo ricristallizzare per lenta evaporazione del solvente. Sul prodotto puro così ottenuto sono state effettuate le misure di tensione superficiale.

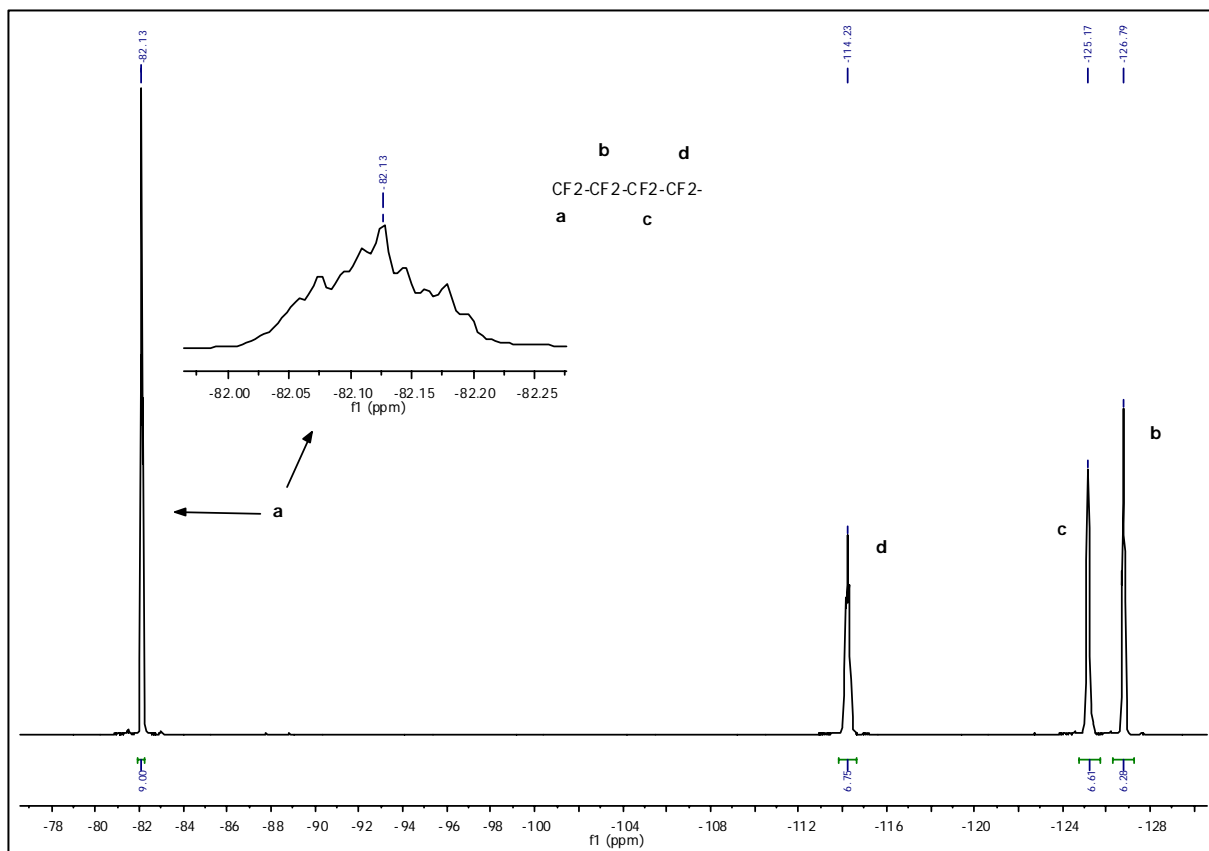
Inoltre si è effettuata la misura della temperatura di fusione del composto ( $T_{fus} = 42 \div 45 \text{ }^\circ\text{C}$ )



**Figura 11.2** Spettro  $^1\text{H}$  NMR, in acetone  $d_6$ , con valori dei chemical shifts ( $\delta$ ) e degli integrali.

$^1\text{H}$  NMR della 2,4,6-tris(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyloxy)-1,3,5-triazina:

$\delta$  (in acetone deuterato): 4.81 ppm (6H, tripletto,  $-\underline{\text{CH}}_2\text{-O}$ ,  $^3J_{\text{HH}} = 6.2$  Hz), 2.86 ppm (6H, tripletto di tripletti,  $-\underline{\text{CH}}_2\text{-CF}_2-$ ,  $^3J_{\text{HH}}=6.2$  Hz +  $^3J_{\text{HF}} = 19.3$  Hz).

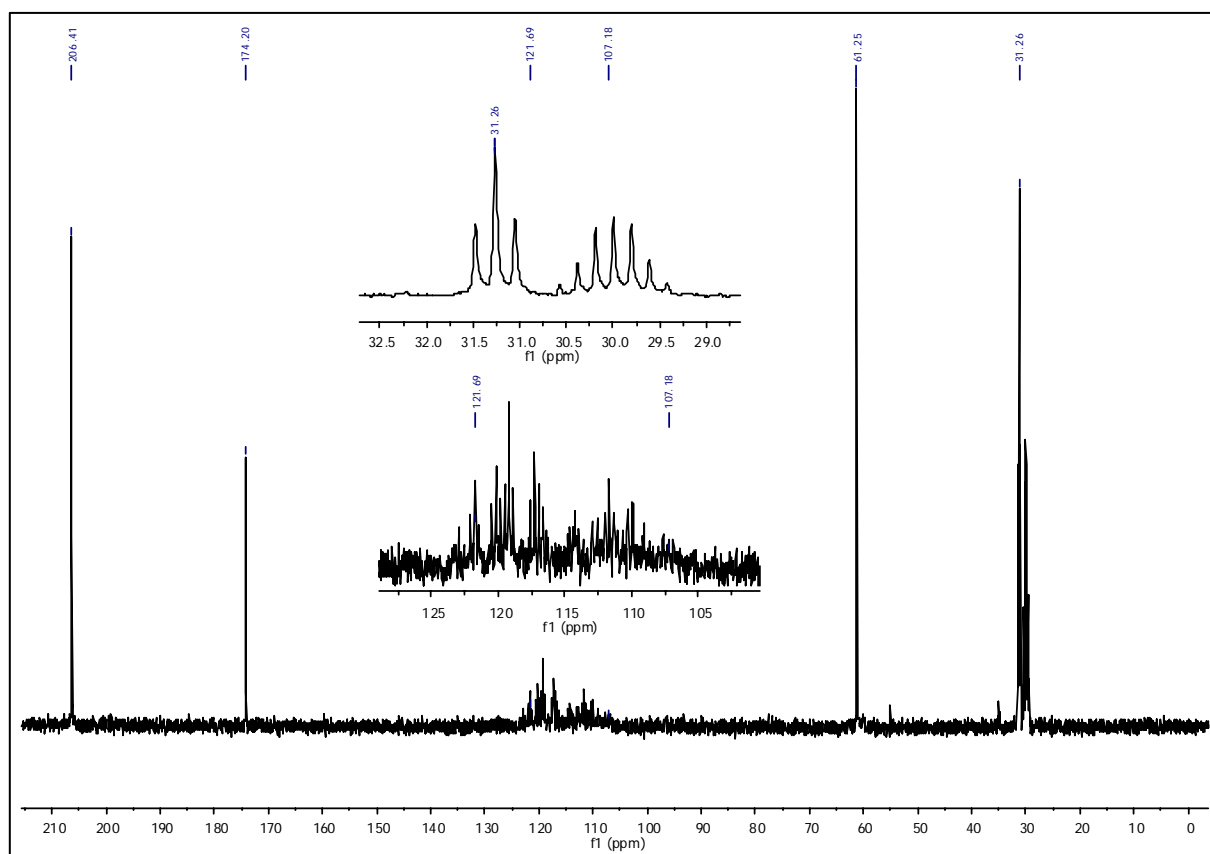


**Figura 11.3** Spettro  $^{19}\text{F}$  NMR, in acetone  $d_6$ , con valori dei chemical shifts ( $\delta$ ) e degli integrali.

$^{19}\text{F}$  NMR della 2,4,6-tris(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyloxy)-1,3,5-triazina:

$\delta$  (in acetone deuterato): -81.1 ppm ( $3\text{CF}_3$ , tripletto  $^3J_{\text{FF}} = 9.8$  Hz), -126.8 ppm (multipletto,  $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$ ), -125.2 ppm (multipletto,  $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$ ), -114.2 ppm (multipletto,  $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\text{-}$ ).





**Figura 11.4** Spettro  $^{13}\text{C}$  NMR, in acetone  $d_6$ , con valori dei chemical shifts ( $\delta$ ) e degli integrali.

$^{13}\text{C}$  NMR della 2,4,6-tris(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexyloxy)-1,3,5-triazina:

$\delta$  (in acetone deuterato): 31.26 ppm (tripletto  $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CF}_2$ ,  $^2J_{\text{CF}} = 10.6$  Hz), 61.25 ppm (singoletto,  $\underline{\text{C}}\text{N}$ ), 119.9 ppm-109.6 ppm (multipletto,  $\underline{\text{C}}\text{F}$ ).

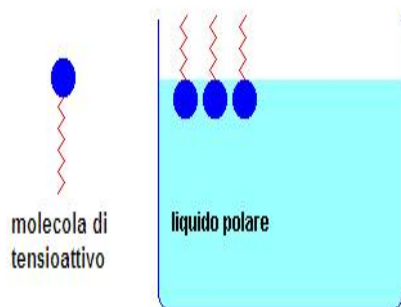


# Capitolo 7

## Caratterizzazione Superficiale Dei Composti Sintetizzati

### 7.1 Sale di ammonio dell'acido $C_6F_{13}CH_2COOH$

#### 7.1.1 Caratteristiche superficiali dei tensioattivi



**Figura 7.0** Disposizione delle molecole di un tensioattivo in soluzione.

Il comportamento di un tensioattivo è dettato dalla sua natura amfifilica.

Esso è costituito da un gruppo funzionale idrofilo, solubile in acqua, e da uno idrofobico compatibile con la fase organica. Quando le molecole di tensioattivo vengono sciolte in acqua, esse si dispongono all'interfaccia acqua-aria e si orientano con la parte idrofila verso le molecole d'acqua, e con la parte idrofobica verso la superficie. Di conseguenza la concentrazione della sostanza tensioattiva sarà maggiore sulla superficie rispetto all'interno della

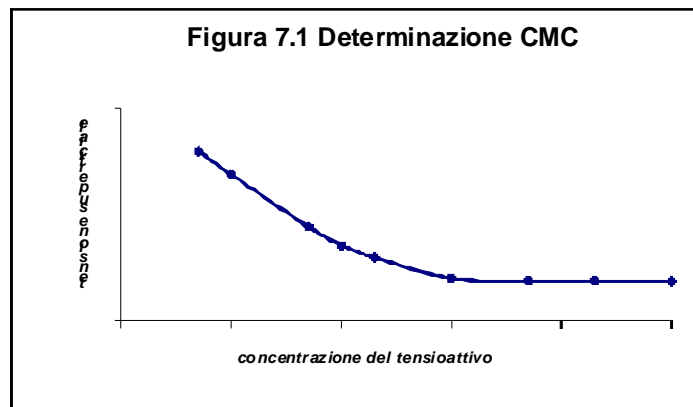
soluzione. Le molecole esercitano un'azione di attrazione e coordinazione dell'acqua verso i gruppi idrofili, mentre le code idrofobe coordinano all'interfaccia eventuali sostanze organiche. Tale condizione è dettata da implicazioni di natura termodinamica: una molecola di tensioattivo, infatti, disciolta in acqua è circondata da molecole d'acqua, le quali, in corrispondenza della catena idrofobica del tensioattivo, sono costrette ad organizzarsi in maniera molto rigida data la loro reciproca incompatibilità. La soluzione più conveniente per il tensioattivo è, quindi, quella di orientare la catena idrofobica verso l'aria, lontana da interazioni con l'acqua; la testa polare resta invece convenientemente immersa nell'acqua. Da

ciò si deduce che vi è un trasferimento spontaneo delle molecole di tensioattivo all'interfaccia aria-acqua. Tale processo risulta termodinamicamente favorito in quanto implica:

1.) aumento dell'entropia del sistema: se le molecole d'acqua non sono vincolate ad essere fortemente strutturate all'intorno della catena idrofobica, il numero delle configurazioni a loro disposizione aumenta, perciò  $\Delta S_{\text{sist}} > 0$ .

2.) diminuzione dell'entalpia del sistema: costa meno lavoro portare all'interfaccia la catena idrocarburica del tensioattivo (con tensione interfacciale molto bassa, circa  $5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) rispetto ad una molecola d'acqua (tensione interfacciale  $72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ). Quindi  $\Delta H_{\text{sist}} < 0$ .

Perciò l'energia libera del processo risulta complessivamente minore di zero e di conseguenza il processo è spontaneo. Da qui si rileva l'importanza dell'uso di un tensioattivo nell'abbassare la tensione superficiale di una soluzione acquosa.



Si potrebbe pensare che all'aumentare della concentrazione del tensioattivo in una massa fissa d'acqua, la tensione superficiale della soluzione diminuisca progressivamente. Sperimentalmente è possibile dimostrare che l'andamento della tensione superficiale della soluzione con la concentrazione del tensioattivo segue l'andamento evidenziato in Figura 7.1. Il segmento rettilineo, alla sinistra del plateau viene descritto dalla legge di Gibbs:

$$d\gamma = -2.303RT \cdot \Gamma d(\log C) \quad (7.1)$$

L'espressione mette in evidenza come all'aumentare della concentrazione di tensioattivo corrisponda una diminuzione della tensione superficiale della soluzione. La pendenza del tratto rettilineo è pari ad una grandezza che viene denominata "eccedenza superficiale" del tensioattivo, indicata con  $\Gamma$ .

Una volta raggiunta una particolare concentrazione, che è diversa per ogni tensioattivo, la curva si appiattisce su un valore asintotico della tensione superficiale. La concentrazione a cui avviene questo fenomeno viene denominata *concentrazione micellare critica* (c.m.c.).

In corrispondenza di questo punto avviene un profondo cambiamento dal punto di vista termodinamico nel sistema tensioattivo: per concentrazione inferiore alla c.m.c., il fenomeno spontaneo è l'accumulo del tensioattivo all'interfaccia aria-acqua; quando la concentrazione supera la c.m.c. la soluzione termodinamicamente più conveniente per il sistema è quella di formare micelle.

La micella è un aggregato di equilibrio di dimensioni colloidali ( $1\div 1000\text{ nm}$ ) in cui le molecole di tensioattivo che la costituiscono, sono fortemente strutturate in modo da minimizzare gli effetti entalpici dell'ambiente circostante. La forza repulsiva tra le parti polari e quella attrattiva tra le code idrofobiche sono i fattori che determinano l'esistenza e la struttura di tali aggregati macromolecolari.

In relazione alla definizione di tensione superficiale alla c.m.c. vengono date due importanti definizioni atte a valutare le prestazioni di un tensioattivo:

*efficienza*: la concentrazione del tensioattivo all'equilibrio richiesta per far diminuire la tensione superficiale del solvente (di solito acqua) di  $20\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ .

*efficacia*: massima riduzione di tensione interfacciale ottenibile con il tensioattivo, indipendentemente dalla concentrazione utilizzata.

### 7.1.2 Misure di tensione superficiale

La neutralizzazione dell'acido  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{COOH}$  con idrossido di ammonio ha portato alla formazione del relativo sale di ammonio.

Per il composto la concentrazione micellare critica (c.m.c.) e l'efficacia sono state determinate attraverso misure di tensione superficiale con tensiometro ad anello di Noüy (vedi Figura 5.4). Il valore particolarmente basso di c.m.c. (0.084 M) è in accordo con i valori tipici dei tensioattivi dotati di una catena fluorurata. Tuttavia la c.m.c. (0.084M) è 2,4 volte superiore rispetto a quella del sale di ammonio dell'acido perfluoroottanoico  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^-\text{NH}_4^+$  (0.036M). Questo risultato è indice della minore attività superficiale del  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{COONH}_4^+$  e, quindi, della minore tendenza a formare micelle rispetto al  $(\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^-\text{NH}_4^+)$ . Questo risultato dipende dalla minore lunghezza della catena per fluorurata. La minore attività superficiale del  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{COONH}_4^+$  è evidenziata, in Figura 7.2, anche dalla sua maggiore tensione superficiale ( $34.2\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) rispetto al  $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COO}^-\text{NH}_4^+$  ( $18.5\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ).

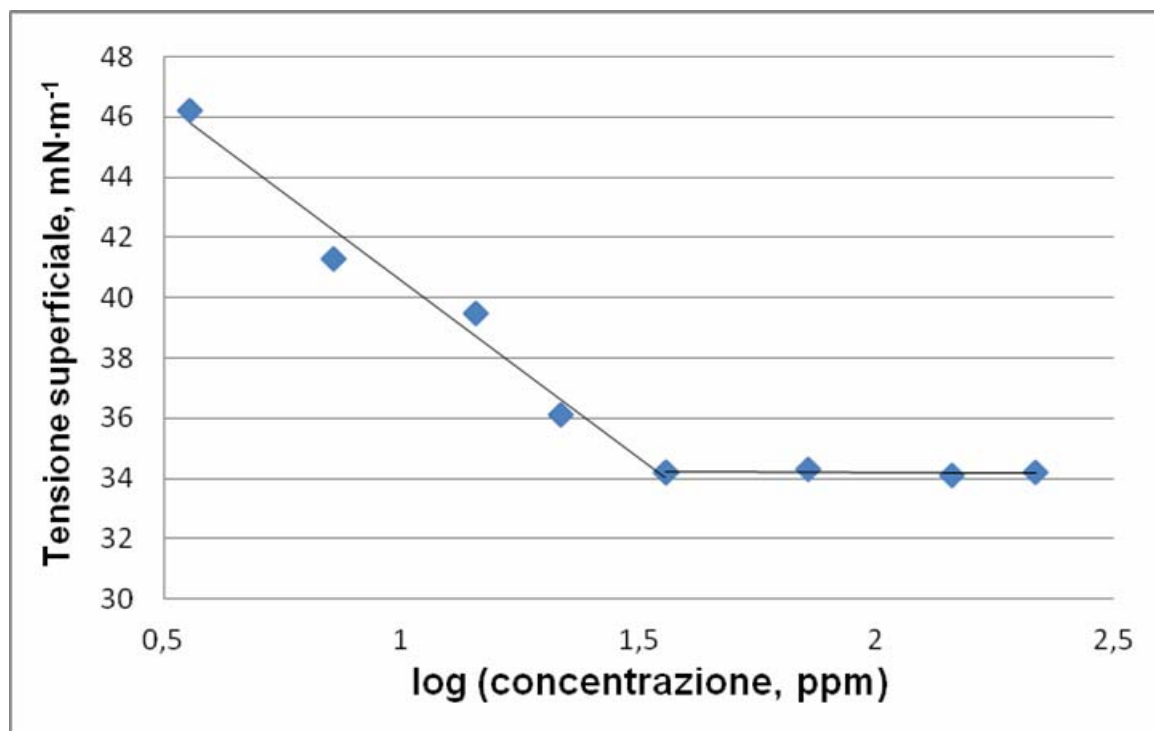


Figura 7.2 Concentrazione micellare critica del  $C_6F_{13}CH_2COONH_4^+$

## 7.2 Prodotto di sintesi tra cloruro di cianurile ed alcoli fluorurati

### 7.2.1 Caratteristiche superficiali delle superfici

I prodotti di reazione degli alcoli  $C_4F_9CH_2CH_2OH$  e  $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$  ed il cloruro di cianurile hanno rivelato proprietà superficiali molto promettenti mostrando distintamente le caratteristiche delle superfici superidrofobiche (angoli di contatto  $> 130^\circ$ ).

La diversa lunghezza della catena perfluorurata ha confermato l'importanza di questo parametro nel determinare le proprietà superficiali dei composti stessi.

Hare e Shafrin per primi hanno dimostrato che il valore della tensione superficiale critica di monostrati di acidi carbossilici perfluorurati dipendeva dalla lunghezza della catena stessa. Passando dall'acido perfluorobutirrico all'acido perfluorolaurilico la tensione superficiale passa da  $9 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  a  $6 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ . Questo effetto è stato originariamente attribuito ad un migliore allineamento delle catene perfluorurate lunghe, le quali, quindi, presentavano una superiore concentrazione di gruppi trifluorometilici superficiali.

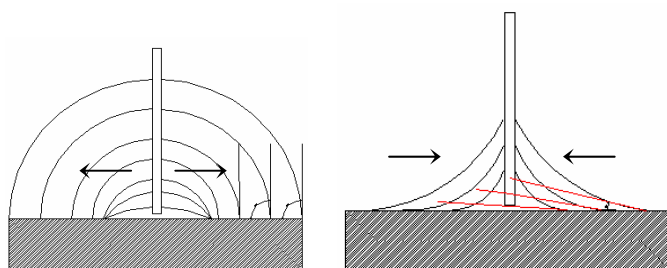
Un'altra conferma dell'importanza della lunghezza della catena laterale fluorurata, per avere stabili proprietà superficiali, è data dall'analisi della variazione temporale dell'angolo di

contatto in funzione del tempo di contatto con acqua. Esistono infatti due diversi modi di definire l'angolo di contatto tra un liquido ed un solido: l'*angolo di contatto statico* e l'*angolo di contatto dinamico*.

L'angolo di contatto statico viene determinato quando tutte le fasi partecipanti alla misurazione (liquido-test, aria, solido) hanno raggiunto una condizione di equilibrio statico e le interfasi non sono più in movimento. Il valore dell'angolo di contatto statico è funzione del tempo. In funzione del liquido utilizzato, l'angolo di contatto può variare in pochi secondi, oppure in minuti. Le cause di questa variazione possono essere la parziale dissoluzione del solido nel liquido, l'alterazione della composizione del liquido oppure fenomeni di sedimentazione. Inoltre i valori dell'angolo di contatto statico sembrano dipendere in maniera rilevante dalla storia recente del substrato solido.

Se questi parametri non vengono computati in maniera adeguata durante le misurazioni la riproducibilità del metodo può essere molto bassa. Per ovviare a questi inconvenienti è stata proposta la tecnica dell'angolo di contatto dinamico. Questa misura si divide nella valutazione degli angoli di contatto in avanzamento ed in recessione. L'angolo di contatto in avanzamento si crea quando la linea delle interfasi avanza su nuova superficie solida. L'angolo di contatto in recessione, invece, si riferisce alla condizione di ritiro dell'interfase lungo una superficie già precedentemente bagnata. Gli angoli di contatto così determinati individuano un range di valori di cui l'angolo in avanzamento rappresenta il valore massimo mentre quello in recessione rappresenta il valore minimo. La differenza tra angolo di contatto in avanzamento e quello in recessione viene chiamata *isteresi dell'angolo di contatto*. Si può quindi affermare che l'isteresi rappresenta il range di valori dell'angolo di contatto stabile per un certo sistema solido-liquido. Molti studi sono stati rivolti all'interpretazione microscopica dell'isteresi. Si pensa che nelle superfici disomogenee esistano dei domini che rappresentano una barriera energetica al libero movimento della linea interfacciale. Nel caso di disomogeneità chimiche questi domini rappresentano zone in grado di esercitare interazioni interfacciali di diversa entità rispetto alle zone circostanti. Il risultato è un angolo di contatto variabile a seconda della porzione di superficie considerata.

Ad esempio se dell'acqua bagna una superficie, i domini idrofobici ostacolano l'estensione dell'interfaccia quando il liquido avanza (angolo di contatto in avanzamento) causando un aumento dell'angolo di contatto. Quando il liquido recede (angolo di contatto in recessione) i domini idrofilici tendono a trattenere acqua comportando un rallentamento del movimento di ritiro dell'interfaccia e, quindi, una diminuzione dell'angolo di contatto. L'isteresi dell'angolo



**Figura 7.3** Angolo di contatto in avanzamento (a); angolo di contatto in recessione (b).

di contatto può essere dovuta anche ad eterogeneità fisiche della superficie, quali ad esempio la rugosità superficiale. E' da tenere tuttavia in considerazione un altro importante fattore: la ri-orientazione molecolare.

Quando un liquido polare, come l'acqua, bagna la superficie di un polimero, le parti polari delle molecole costituenti il polimero sono in grado di riarrangiarsi e ricostruirsi, permettendo una certa penetrazione del solvente e facilitando un' ulteriore migrazione di gruppi polari alla superficie. Queste considerazioni risultano estremamente importanti nel caso degli acrilati fluorurati che rappresentano la maggioranza dei fluoropolimeri per il trattamento superficiale. La presenza del gruppo estereo sarebbe in grado di influenzare negativamente le performances delle finiture superficiali, dopo che queste sono state esposte all'ambiente. La continua variazione di pendenza della superficie crea delle barriere energetiche all'avanzamento del liquido. E' stata comunque ampiamente dimostrata l'assoluta inadeguatezza dell'angolo di contatto statico nella valutazione delle performances superficiali dei rivestimenti fluorurati, poiché risulta essere un parametro non univocamente correlato al grado di protezione superficiale raggiunto.

### 7.2.2 Misure di tensione superficiale

Per entrambi i prodotti sintetizzati sono state eseguite delle misure di angolo di contatto statico e dinamico.

Liquido test	Angolo di contatto	Tensione superficiale ( $mN \cdot m^{-1}$ )		
		Totale	Dispersa	Polare
Acqua	104.3±1.26	14.11±1.56	4.68±1.01	9.43±0.55
Diiodometano	97.4±2.11			

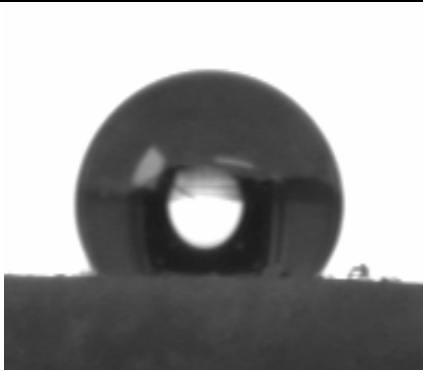
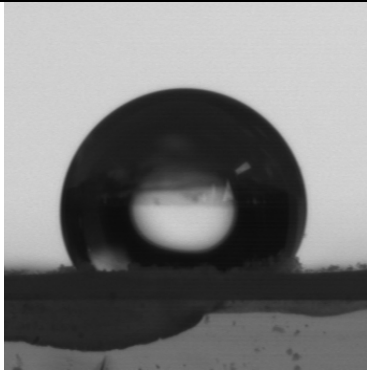
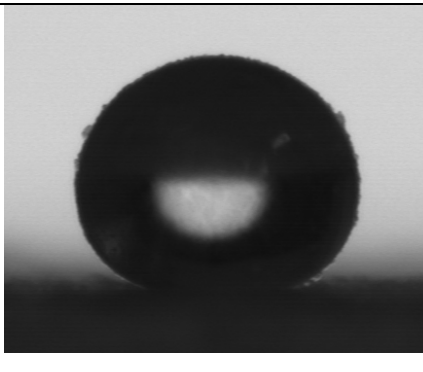
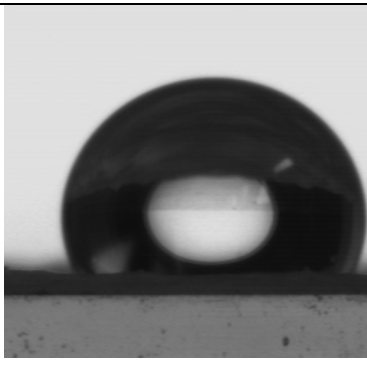
**Tabella 7.1** Tensione superficiale statica per prodotto di reazione tra alcol  $C_4$  e cloruro di cianurile.

Liquido test	Angolo di contatto	Tensione superficiale ( $mN \cdot m^{-1}$ )		
		Totale	Dispersa	Polare
Acqua	136.4±1.41	3.29±1.23	3.11±0.89	0.18±0.34
Diiodometano	118.5±2.88			

**Tabella 7.2** Tensione superficiale statica per prodotto di reazione tra alcol  $C_6$  e cloruro di cianurile.



I dati riportati in Tabella 7.1 e le immagini riportate in Figura 7.4 evidenziano che per entrambi i prodotti i valori di angolo di contatto con acqua e diiodometano sono estremamente elevati. In particolare il prodotto di reazione dell'alcool  $C_6$  con cloruro di cianurile evidenzia delle caratteristiche tipiche dei materiali super-idrofobici avendo un angolo di contatto con acqua superiore a  $130^\circ$ . In particolare per questo composto non è stato possibile effettuare misure dell'angolo di contatto in avanzamento e regressione (determinazioni in dinamico) evidenziando un valore di isteresi dell'angolo di contatto praticamente nullo. Questo dato evidenzia l'impossibilità pratica, da parte dell'acqua, di indurre una seppur minima riorganizzazione superficiale delle molecole.

<b>a) prodotto di reazione tra alcol <math>C_4</math> e cloruro di cianurile</b>	
	
Angolo di contatto con acqua	Angolo di contatto con diiodometano
<b>b) prodotto di reazione tra alcol <math>C_6</math> e cloruro di cianurile</b>	
	
Angolo di contatto con acqua	Angolo di contatto con diiodometano

**Figura 7.4** Misure di angolo di contatto: a) addotto alcool  $C_4$  + cloruro di cianurile; b) addotto alcool  $C_6$  + cloruro di cianurile.



# CONCLUSIONI

Il lavoro intrapreso con questa tesi ha avuto origine dalla necessità di disporre di molecole fluorurate con lunghezza di catena fluorurata inferiore a otto atomi. E' ormai da anni che numerosi studi hanno dimostrato l'impatto ambientale dei composti fluorurati a lunga catena. Le sperimentazioni fatte hanno fornito un'interessante serie di risultati. E' stata ottimizzata la sintesi di un glicole con catena fluorurata di sei atomi di carbonio a partire dal corrispondente epossido fluorurato. Questi composti sono interessanti per la sintesi di derivati acrilici da impiegare, per esempio, come vernici a bassa tensione superficiale. Durante la sintesi dei glicoli era stato individuato un composto formato per apertura dell'anello epossidico da parte dell'acido cloridrico. Si è quindi ritenuto interessante studiare questa reazione visto che il prodotto ottenibile, cioè la cloridrina, poteva essere una molecola interessante. Le prove effettuate hanno consentito di ottenere, con rese elevate, la cloridrina per reazione tra un epossido fluorurato e HCl gassoso. I composti ottenuti a catena fluorurata di 6 e 4 atomi di carbonio sono stati completamente caratterizzati mediante analisi GC-MS e NMR. Lo studio della reattività di tali composti ha evidenziato che dalla cloridrina è possibile ottenere, per reazione con ammine secondarie, i corrispondenti prodotti di addizione, cioè ammine terziarie con 1 catena fluorurata legata. Questi composti sono utilizzabili come tensioattivi non ionici e, per reazione di quaternizzazione, possono fornire tensioattivi cationici. La cloridrina con 4 atomi di carbonio fluorurati è stata trattata con  $\text{NaIO}_4$  in presenza di cloruro di rutenio come catalizzatore e si è dimostrato che si forma l'acido  $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{COOH}$ . Per quanto riguarda la sintesi di acidi fluorurati a catena corta si è esplorata la possibilità di produrli per ossidazione dei corrispondenti alcoli telomerici fluorurati. L'ossidazione dell'alcool fluorurato è realizzabile, con buone rese, con permanganato di potassio in acido solforico. L'acido  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{COOH}$  ottenuto è stato caratterizzato. Sono state condotte prove anche con altri reattivi. Purtroppo le prove di ossidazione con  $\text{H}_2\text{O}_2$  non hanno fornito risultati, invece alcuni interessanti risultati sono stati ottenuti per ossidazione con  $\text{NaIO}_4$ . E' stato studiato anche l'impiego di ozono come agente ossidante e si è verificato che dall'alcool fluorurato si ottiene il corrispondente acido ma in piccola quantità; lo studio andrebbe approfondito per ottimizzare la sintesi ed individuare eventuali catalizzatori da utilizzare. L'acido  $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{COOH}$  è stato salificato con idrossido di ammonio e, del sale ottenuto, è stata misurata la capacità tensioattiva in acqua ed è stata determinata la concentrazione micellare critica. La capacità tensioattiva è inferiore a quella del perfluorooctanoato di ammonio, il sale utilizzato nella polimerizzazione del Teflon<sup>®</sup> e che dal 2015 sarà bandito per motivi ambientali, ma comunque interessante.

Per quanto riguarda lo studio di nuove molecole fluorurate, importanti risultati sono stati ottenuti facendo reagire il cloruro di cianurile con alcoli fluorurati. Sono stati ottenuti due composti rispettivamente dall'alcool fluorurato C<sub>6</sub> e C<sub>4</sub>, i composti sono stati completamente caratterizzati mediante analisi GC-MS e NMR. In particolare il composto ottenuto per sostituzione dei tre atomi di cloro del cloruro di cianurile con tre gruppi alcossidici con catena fluorurata C<sub>6</sub> si è dimostrato possedere un valore di tensione superficiale estremamente basso 3,29 *mN•m<sup>-1</sup>*. Un simile valore di tensione superficiale rende il composto interessante come agente lubrificante.

Il lavoro svolto fornisce una panoramica non certamente esaustiva dell'argomento, ma che può essere la base per alcuni necessari approfondimenti sul vasto argomento dello studio e caratterizzazione di composti fluorurati a catena corta.

# Bibliografia

- [1] Zaggia A. (2006). Sintesi e caratterizzazione di molecole e di polimeri fluorurati per il trattamento di superfici. *Tesi di dottorato di ricerca in Ingegneria Chimica XIX ciclo*, DPCI, Università degli studi di Padova.
- [2] M. Knell, *U.S. Patent 4058573*, (1977)
- [3] U. Schwenk, I. Koenig, A. Streitberger, *U.S. Patent 4219681*, (1990)
- [4] T. Hayashi, M. Matsuo, *U.S. Patent 4001309*, (1977)
- [5] A.M. Lovelace, D.A. Rausch, W. Postelnek, *American Chemical Society, Monograph series*, 1958, cap. 4, p. 137-154, Reinhold Publishing Corporation, New York.
- [6] W.F. Swaner, du Pont de Nemours, *U.S. Patent 3468964*, (1969).
- [7] L.Foullletier, J.P. Lalu (Atochem), *Fr Patent 1532284*, (1968).
- [8] L.Foullletier, J.P. Lalu (Atochem), *Ger Offen. 2004195*, (1970).
- [9] L.Foullletier, J.P. Lalu (Atochem), *Fr Patent 1604039*, (1970).
- [10] R.I. Day du Pont de Nemours, *U.S. Patent 3283012*, (1966).
- [11] S. Beneficie-Malouet, H. Blancou, P. Calas et A. Commeyras, *J. Of Fluorine Chem*, 1987
- [12] F. Nardin *Tesi di laurea*, a.a. 2001-2002, pp. 50-51.
- [13] G.V. Tiers, *FR1469423*, (1967).
- [14] R.E. Banks. D.W.A. Sharp, J.C. Tatlow, *Fluorine. The First Hundred Years* (1886-1986), Elsevier Sequoia, 1986, p.101

- [15] Ceretta F. (2008-2009). Tensioattivi fluorurati: sintesi, caratterizzazione, influenza della catena fluorurata sulle proprietà superficiali. *Tesi di Laurea Specialistica in Ingegneria Chimica Per Lo Sviluppo Sostenibile*, DPCI, Università degli studi di Padova.
- [16] L.A. Wall, *Fluoropolymers, High Polymers*, Vol. XXV, Ed. Wiley-Interscience (1972)
- [17] R.E. Banks, B.E. Smart, J.C. Tatlow. *Organofluorine Chemistry: principles and commercial applications*.
- [18] P.J. Thomford, *26-week capsule toxicity Study with Perfluorooctanoic Acid Potassium Salts (PFOS, T-6295) in Cynomolgus Monkeys*, Volume I and II, 1-821.
- [19] M.M. Schultz, D.F. Barofsky, J.A. Field, *Env. Eng. Sci.*, 20, 487-501
- [20] M. Ylinen, H. Hanhijarvi, P. Peura and O. Ramo, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 14, 713-717.
- [21] J.P. Giesey, K. Kannan, J. Koistinen, T. Evans, *Environmental Science and Technologies*, 35 (2001).
- [22] M.L. Hanson, J. Small, P.K. Sibley, T.M. Boudreau et al., *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 49, 307-316 (2005).
- [23] F. Wania and D. McKay, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 390A-396A.
- [24] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1999b), *Perfluorooctane sulfonate: current summary of human sera, health and toxicology data*. Docket AR226-0548.
- [25] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2000a), *Perfluorooctyl sulfonates: proposed significant new use rule*. Fed. Reg., 65, 62319-62333.
- [26] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2000b), *Sulfonated perfluorochemicals in the environment: sources, dispersion, fate and effects*. Docket AR226-0550.
- [27] U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (2002), *Draft of hazard assessment of perfluorooctanoic acid and its salts*. Docket AR226-1079.

- [28] F.M. Hekster, P. de Voogt, Report RIKZ/2002.043, *Perfluoroalkylated substances, aquatic environmental assessment*, University of Amsterdam (2002).
- [29] ENVIRONMENTAL DIRECTORATE, *Co-operation on existing chemicals: hazard assessment of perfluorooctanoate sulfonate (PFOS) and its salts*, ENV/JM/RD(2002)17/FINAL.
- [30] Sito web: <http://www.epa.gov/oppt/pfoa/pubs/pfoainfo.html>  
(ultimo accesso: 24/07/2012)
- [31] E.G. Shafrin and W.A. Zisman, *J. Phys. Chem.*, 64, 519 (1960)
- [32] W.A. Zisman, *Relation of equilibrium contact angle to liquid and solid constitution*, in *Advances in Chemistry*, n°43. Am. Chem. Soc., Washington, D.C., 1964, p.332
- [33] Krüss FM40 Easy Drop Shape Analysis, Manuale dello strumento.
- [34] L. CONTE, *Processi Chimici Innovativi – Tensione Superficiale*, dispense del corso, Università degli Studi di Padova, Facoltà di Ingegneria Chimica a.a. 2008-2009
- [35] NAIR, Haridassan, K;(US). BELL, Sandra, L.:(US) PCT/US2007/019721, WO2008/033335 *Process for preparing fluorinated acids* (brevetto).
- [36] Vezzaro S. (2005-2006). Modifica delle caratteristiche superficiali di vernici mediante additivi acrilici fluorurati: influenza della lunghezza della catena fluorurata. *Tesi di Laurea in Ingegneria Chimica*, DPCI, Università degli studi di Padova.
- [37] *Journal of Fluorine Chemistry*, 84, (1997), pp. 53-61.
- [38] GARAU F. (2005-2006). Sintesi di leganti polinucleanti derivati da sistemi pirazolici. *Tesi di Laurea Specialistica in Chimica*, Dip.to di Scienze Chimiche, Università degli studi di Padova.
- [39] de la Hoz, A.; Díaz-Ortiz, A.; Elguero, J.; Martínez, L. J.; Moreno, A. ; Sánchez-Migallón, A. (2001) *Tetrahedron*, 57, 4397
- [40] Lyapchenko, N.; Eitner, C.; Schroeder, G.; Brzezinski, B. (2004) *J. Mol. Struct.*, 690, 45.

[41] Khersonsky, S. M.; Chang, Y. T. (2004) *Comb. Chem.*, 6, 474.

[42] Giacomelli, G.; Porcheddu, A.; Luca, L. D. (2004) *Curr. Org. Chem.*, 8, 1497.

[43] Cuthbertson, W. W.; Moffat, J. S. (1948) *J. Chem. Soc.*, 561.

[44] Gamez, P.; Reedijk, J. (2006) *Eur. J. Inorg. Chem.*, 29.



# Ringraziamenti

Con questa tesi sperimentale, davvero molto impegnativa e molto bella, concludo un lungo percorso intrapreso circa 2 anni fa, grazie al quale mi ha permesso di comprendere fino in fondo e, quindi, di “toccare con mano” tanti principi e teorie studiati finora nei vari corsi del curriculum di Ingegneria Chimica.

Tutto ciò l’ho potuto sperimentare con grande serenità e piacere perché i miei Genitori hanno sempre creduto nelle mie capacità e mi hanno sempre supportato nei momenti di difficoltà, sia durante gli esami che durante tutto il periodo di tesi.

Un particolare ringraziamento lo devo alla mia fidanzata Tiziana: grazie a lei sono riuscito a dare un senso alla mia vita e a credere di più nelle mie capacità. La sua fiducia nella mia futura professione mi ha reso più forte e capace di affrontare qualsiasi situazione difficile.

Per quanto riguarda l’esperienza vissuta nei laboratori del Dipartimento di Ingegneria Industriale a Legnaro, devo molto al Prof. Lino CONTE il quale mi ha permesso di approfondire ed applicare una parte importante della Chimica Organica Industriale che, per me, era nuova: la Chimica del Fluoro. Grazie ai Suoi preziosi consigli e “segreti del mestiere” ho imparato molte nozioni sulle tecniche analitiche strumentali che in nessun libro di chimica ho mai trovato.

Nei miei confronti il Prof. CONTE è sempre stato disponibilissimo, gentilissimo e mi ha aiutato molto nella stesura di questo lavoro sperimentale.

Per non dimenticare della sua eccellente équipe di collaboratori, l’Ing. Alessandro ZAGGIA e l’Ing. Flavio CERETTA con i quali ho stretto un bellissimo rapporto di team e, soprattutto, instaurato una nuova bellissima amicizia. Ringrazio entrambi per tutte le volte che siamo andati a pranzare da “Mr. Sorriso”, un’esperienza indimenticabile!!!

Concludo nel porgere i miei ultimi ringraziamenti a due persone speciali: la gentilissima Prof.ssa Roberta BERTANI, per la pazienza e parsimonia che ha sempre avuto nei miei confronti nel spiegarmi la tecnica della Risonanza Magnetica Nucleare (NMR) e nelle interpretazioni degli spettri NMR; la seconda persona è il Prof. Alfonso VENZO, vero esperto ed “enciclopedia vivente” sull’ NMR e sull’informatica..