

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Scienze Chimiche

CORSO DI LAUREA IN CHIMICA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA

Polimerizzazione anionica di monomeri terpenici:

Nuovi elastomeri da fonti biologiche

RELATORE: Prof. Edmondo Maria Benetti

LAUREANDO: Lorenzo Stanzione

MATRICOLA: 1238941

ANNO ACCADEMICO 2021/2022

INDICE

STATEMENT..... pag 3

1. Capitolo 1: INTRODUZIONE.....pag 3

1.1 I terpeni: cosa sono.....pag 3

1.2 I terpeni: da cosa derivano.....pag 4

1.3 I terpeni: caratteristiche chimiche.....pag 5

1.4 I terpeni: ruolo e usi.....pag 5

1.5 I terpeni: differenza tra terpeni e terpenoidi.....pag 6

2. Capitolo 2: POLIMERIZZAZIONE ANIONICA.....pag 7

2.1 Generalità.....pag 7

2.2 Polimerizzazione anionica vivente.....pag 8

3. Capitolo 3: POLIMERIZZAZIONE ANIONICA DEI TERPENI.....pag 12

3.1 Esempio significativo.....pag 12

3.2 Meccanismo.....pag 13

3.3 Applicazioni.....pag 15

4. Capitolo 4: CONCLUSIONI.....pag 16

5. Capitolo 5: BIBLIOGRAFIA.....pag 19

Statement

Questa tesi descrive l'utilizzo dei terpeni come monomeri per la sintesi di polimeri termoplastici attraverso il metodo della polimerizzazione anionica. Il motivo per la quale vengono sintetizzati polimeri a partire da molecole terpeniche, risiede nel fatto che è possibile sostituire alcune molecole derivanti dal petrolio (*oil-based*) con molecole provenienti da fonti rinnovabili (*bio-based*). Lo sviluppo di materiali *bio-based* è molto importante a causa della diminuzione delle risorse fossili necessarie per la produzione di materie plastiche come le gomme a base di stirene-butadiene e per diminuire l'utilizzo di "plastica non rinnovabile" la quale è causa di inquinamento a livello globale. Per questo motivo, sia il miglioramento del riciclaggio della plastica che la sostituzione delle risorse fossili con risorse rinnovabili stanno ricevendo una continua e maggiore attenzione e vi è una ricerca per una "economia circolare".

1. CAPITOLO 1: INTRODUZIONE

1.1 I terpeni: cosa sono

I terpeni sono biomolecole (composti naturali) costituite da multipli dell'unità isoprenica (C_5H_8). Ad esempio, infatti

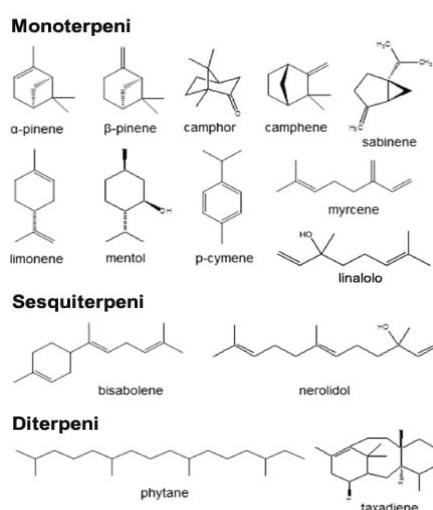
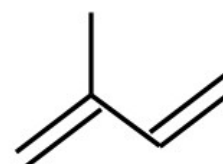


Figura 1.2

esistono monoterpeni, diterpeni, triterpeni, sesquiterpeni e così via. La maggior parte dei terpeni segue la regola dell'isoprene: sono composti da cinque atomi di carbonio con struttura isoprenica e gli isopreni sono legati tra di loro secondo il sistema testa-



Isoprene (C_5H_8)

Figura 1.1 struttura a scheletro della molecola di isoprene

Esempi di terpeni sono: il geraniolo, il mentolo, il mircene (terpene presente in maggior quantità nelle specie di Cannabis sativa, ma viene prodotto anche da trifoglio, salvia, luppolo), la canfora, il limonene, l'isoprenolo, e lo squalene.

Come detto pocanzi, sulla base del numero di unità isopreniche (C₅H₈) contenute nella molecola, si ha la seguente classificazione:

classificazione	Unità isopreniche	Numero di atomi di C
emiterpeni	1	5
monoterpeni	2	10
sesquiterpeni	3	15
diterpeni	4	20
sesterpeni	5	25
triterpeni	6	30
politerpeni	>6	>30

I terpeni sono una classe di molecole molto interessanti in quanto possono rappresentare un'alternativa alle molecole di origine fossile ma anche a biomasse ricche di idrocarburi come semi oleosi e olio di palma.ⁱ Con oltre 80.000 composti conosciuti, i terpeni rappresentano la più ampia classe di prodotti naturali.ⁱⁱ

1.2 I terpeni: da cosa derivano

I terpeni sono prodotti da molte piante, soprattutto conifere (ad esempio abeti, pini e cipressi) e da alcuni insetti e sono i componenti principali delle resine e degli oli essenziali vegetali. Solitamente i terpeni sono il motivo dei profumi e dei sapori di questi oli (specialmente quelli al 100% naturali), e conferiscono effetti benefici a quest'ultimi. Nel caso l'aroma fosse forte e persistente, come nel caso delle piante

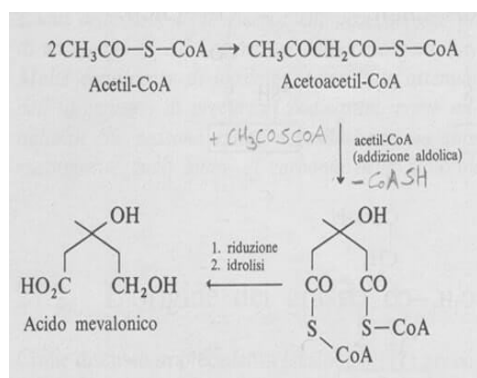


Figura 1.3 schema di reazione della formazione dell'acido mevalonico

aromatiche, significa che i terpeni sono molto vari e/o presenti in grosse quantità nella pianta o nell'animale in questione. Dall'analisi chimica degli oli essenziali è stato riscontrato che i terpeni sono alcune delle centinaia di sostanze presenti negli oli stessi. Grazie a degli studi oggi sappiamo che i terpeni in realtà non derivano in natura dall'isoprene,

il quale non è mai stato isolato dalle piante. Il reale precursore è l'acido mevalonico il quale deriva dall'acetil-CoA (figura 1.3).

1.3 I terpeni: caratteristiche chimiche

I terpeni sono molecole insature (contenenti doppi legami) ramificate o cicliche che vengono estratte dalla resina prodotta dalle conifere.ⁱ I terpeni sono caratterizzati da una serie di proprietà comuni: possono essere liquidi o solidi, ma sempre facilmente volatili e distillabili in corrente di vapore. L'odore che presentano queste molecole è legato alla loro volatilità. Generalmente sono insolubili in acqua e quelli solidi sono untuosi al tatto. I terpeni sono una classe di molecole molto interessante in quanto possono rappresentare un'alternativa futura alle molecole di origine fossile ma anche, come accennato prima, a biomasse ricche di idrocarburi come semi oleosi e olio di palma.

1.4 I terpeni: ruolo e usi

Il ruolo primario dei terpeni è proteggere le piante da batteri, funghi e parassiti. Sono anche importanti per respingere i predatori (ad esempio gli insetti) i quali vengono, infatti, respinti dall'odore penetrante della pianta. Simultaneamente, i terpeni hanno anche la funzione di attirare quelle specie di insetti utili all'impollinazione inviando una serie di messaggi, alcuni

mettendo in guardia i predatori mentre altri per l'appunto con lo scopo di attirare gli impollinatori e gli alleati naturali.ⁱⁱⁱ Infine, i terpeni possiedono molte proprietà benefiche, non esclusivamente per l'organismo umano ma ovviamente anche per la pianta

TERPENI	EFFETTI	SI TROVA ANCHE IN	BENEFICI MEDICINALI
MYRCENE	Sedante, rilassante, incrementa gli effetti psicoattivi del THC	Mango, timo, agrumi, citronella, foglie di alloro	Antisettico, antibatterico, antifungico, anti-infiammatorio
CARIOFILLENE	Non vi sono effetti fisici notabili	Piccante, chiodo di garofano, luppolo, basilico, origano	Antiossidante, anti-infiammatorio, spasticità muscolare, dolore, insonnia
LINALOLO	Sedante, calmante	Lavanda, agrumi, alloro, betulla, ramo della rosa	Insonnia, stress, depressione, ansia, dolore, convulsioni
PINENE	Migliora la memoria e la vigilanza	Aghi di pino, conifere, salvia	Anti-infiammatorio, broncodilatatore
HUMELENE	Elimina l'appetito	Luppolo, coriandolo	Anti-infiammatorio, antibatterico, dolore
LIMONENE	Migliora l'animo, allevia stress	Corteccia di agrumi, ginepro, menta	Antidepressivo, ansiolitico, reflusso gastrico, antifungico

Figura 1.4 tabella descrittiva degli effetti e benefici medicinali di alcuni terpeni

stessa. Essendo antinfiammatori, si prendono cura della pianta quando è danneggiata e la aiutano a guarire, curando le ferite e rinvigorendo le sue difese immunitarie. Una volta estratti, i terpeni possono essere utilizzati in diversi ambiti, la maggior parte per scopo aromatico ma non solo. Nello specifico, l'applicabilità di questi composti naturali è estesa ai seguenti principali settori: industriale, farmaceutico, cosmetico, alimentare e personale (ad esempio per la produzione di aromi concentrati per le sigarette elettroniche). I terpeni naturali possono però essere utilizzati come monomeri

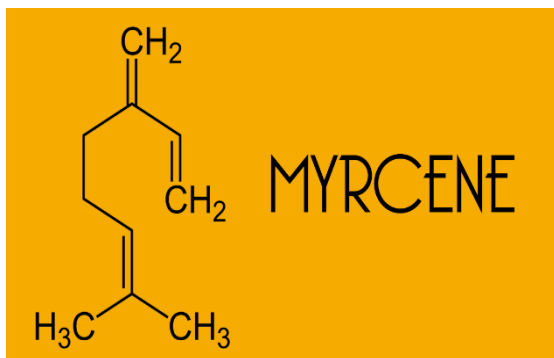


Figura 1.5 illustrazione della struttura della molecola terpenica del mircene

per la sintesi di nuovi materiali elastomerici (applicazione la quale verrà spiegata in seguito). Un esempio è l'utilizzo del β -mircene (7-metil-3-metilen-1,6-ottadiene), egli è un dimero naturale ed è un monomero versatile con reattività simile ad altri idrocarburi insaturi a base di petrolio che sono già stati utilizzati nelle gomme sintetiche commerciali.

Definizione elastomero:

Per elastomero s'intende un polimero allo stato gommoso nel quale sono presenti legami che ne rafforzano la struttura, esaltandone le prestazioni meccaniche. Pertanto, con il generico termine di elastomero si indicano le sostanze naturali o sintetiche che hanno le proprietà chimico-fisiche tipiche della gomma naturale, la più peculiare delle quali è la capacità di subire grosse deformazioni elastiche, possono cioè essere allungati diverse volte per spostamenti finiti riassumendo la propria dimensione una volta ricreata una situazione di riposo.

1.5 I terpeni: differenza tra terpeni e terpenoidi

Non bisogna confondere i terpeni con i terpenoidi che sono due cose ben distinte. I terpeni sono idrocarburi naturali basati su combinazioni dell'unità di isoprene; invece, i terpenoidi sono una classe modificata di terpeni con diversi gruppi funzionali ed hanno

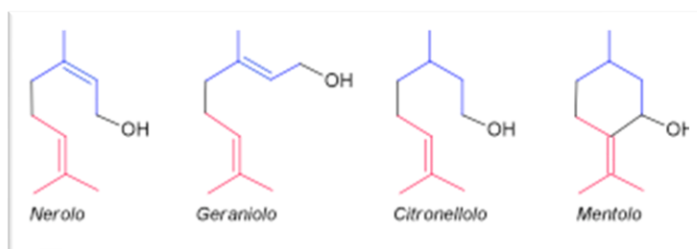


Figura 1.6 struttura a scheletro di alcuni terpenoidi

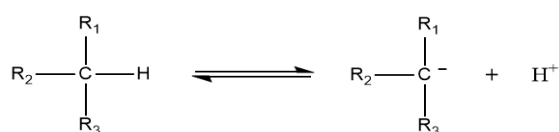
proprietà differenti a seconda della loro struttura biochimica. Quindi riassumendo, quando i terpeni vengono modificati mediante reazioni tali da portare alla formazione di gruppi funzionali contenenti atomi diversi dal carbonio come ad esempio gruppi idrossilici, carbonilici o contenenti azoto, vengono chiamati terpenoidi.

2. CAPITOLO 2: POLIMERIZZAZIONE ANIONICA

2.1 Generalità

La polimerizzazione anionica è un metodo robusto sfruttato per la polimerizzazione di vari monomeri inclusi i dieni (ad es. isoprene e butadiene), ed è il metodo più utilizzato di polimerizzazione vivente commercializzato e adoperato negli ultimi 50 anni. Oggi, la polimerizzazione anionica viene utilizzata per la produzione di oltre tre milioni di tonnellate di polimeri annualmente, compresi polibutadiene, poliisoprene, copolimero stirene-butadiene (gomma SBR) e molti altri.

La polimerizzazione anionica è definita come polimerizzazione a catena in cui i centri attivi per la propagazione sono anioni. Questi possono presentarsi sotto forma di ioni liberi, ioni accoppiati o specie aggregate. Il termine "anione" viene considerato come un atomo o un gruppo di atomi con una carica negativa e una coppia di elettroni non condivisa. Gli anioni possono essere considerati le basi coniugate dei corrispondenti acidi di Bronsted, come mostrato in figura 2.1.



Un aspetto unico della polimerizzazione anionica è che le specie reattive di propagazione

figura 2.1 raffigurazione dell'acido coniugato a sinistra della freccia di reazione e della base coniugata a destra della freccia di reazione

non sono intermedi transitori. La polimerizzazione anionica vivente viene utilizzata con successo per la produzione di elastomeri ad alte prestazioni in copolimeri a blocchi (polimeri formati da due o più monomeri diversi legati tra loro mediante legame carbonio-carbonio) AB e ABA di dieni e stirene, polimeri terminali funzionali e forme idrogenate associate. Il successo della polimerizzazione anionica vivente supera di gran lunga quello della polimerizzazione radicale vivente in tutte le sue forme combinate.^{iv}

2.2 Polimerizzazione anionica vivente

Uno dei più importanti progressi della scienza e della tecnologia della polimerizzazione anionica è stata la relazione nel 1956 di Michael Szwarc e collaboratori che delineano le caratteristiche delle polimerizzazioni anioniche viventi, cioè che loro procedono in assenza di step cinetici di trasferimento di catena e terminazione di catena. Inoltre, va notato che la terminazione è definita come una reazione chimica in cui il carrier di catena viene convertito irreversibilmente in una specie non propagante senza la formazione di un nuovo carrier di catena. Il polimero “vivente” non cresce infinitamente, solo quando tutto il monomero viene consumato la crescita termina.

Un meccanismo generale per la polimerizzazione anionica vivente di un monomero vinilico è illustrato in figura 2.2, comprendendo solo le fasi di iniziazione e propagazione; le catene sono terminate solo con l'aggiunta di un acido di Bronsted o un elettrofilo.

Aspetti importanti di questo

meccanismo e quello di qualsiasi polimerizzazione vivente, sono quello in cui un

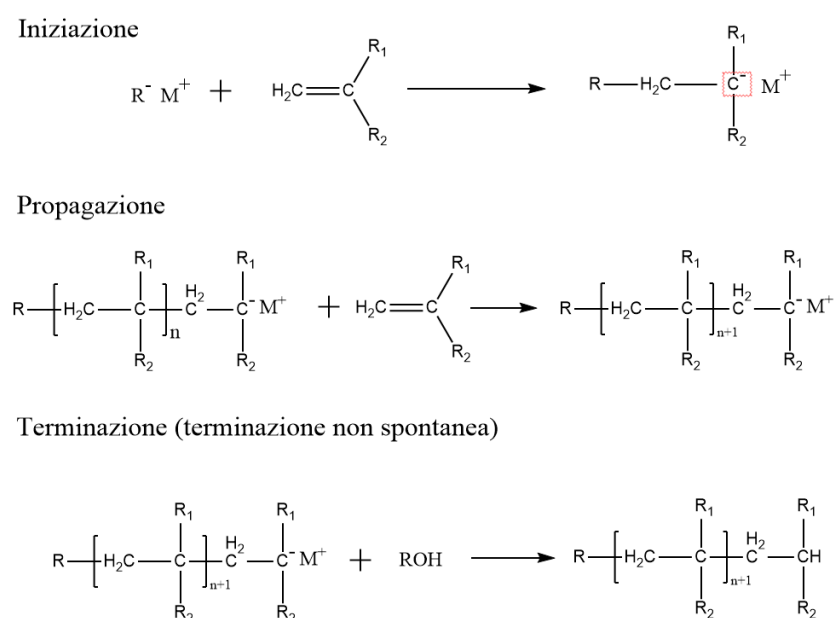


figura 2.2 meccanismo generale per una polimerizzazione anionica vivente creato con chemdraw. M⁺ rappresenta un controione metallico come ad esempio un catione metallico alcalino

iniziatore genera una catena polimerica e che il prodotto dopo che tutto il monomero è stato consumato è un polimero con un'estremità di catena anionica attiva. L'importanza delle polimerizzazioni viventi e quindi dei vantaggi è che forniscono metodologie per la sintesi di polimeri, le quali permettono il controllo delle principali variabili che influenzano le proprietà del polimero, tra cui il peso molecolare, distribuzione del peso molecolare, composizione del copolimero, microstruttura e stereochimica. Questo aspetto di controllo della polimerizzazione anionica vivente ha sviluppato un'enorme attività di ricerca industriale che ha portato allo sviluppo di numerose tecnologie per la preparazione di materie prime importanti e materiali speciali.

Controllo del peso molecolare: Il peso molecolare medio (M_n) nella polimerizzazione anionica vivente è una semplice funzione della stechiometria e del grado di conversione del monomero, poiché si forma un polimero per ciascun iniziatore. Da un altro punto di vista pratico, i polimeri possono essere preparati con pesi molecolari prevedibili che vanno da $\approx 10^3$ a $> 10^6$ g/mol utilizzando polimerizzazioni anioniche viventi. La capacità di predire e controllare il peso molecolare dipende in modo critico dall'assenza di quantità significative di specie terminanti che reagiscono con l'iniziatore.^{iv} Il grado di polimerizzazione è un altro parametro di grande importanza quando parliamo delle proprietà di un materiale plastico. Questo parametro indica il numero di unità ripetute presenti nella struttura di un polimero ed è quindi direttamente collegato al peso molecolare del materiale.^v

$$DP = \frac{M}{I} * x$$

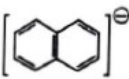
figura 2.3 il rapporto tra la concentrazione di monomero (M) e la concentrazione di iniziatore (I) il tutto moltiplicato per la conversione (x) danno come risultato il grado di polimerizzazione (DP)

Distribuzione del peso molecolare: In linea di principio, è possibile preparare un polimero con una distribuzione del peso molecolare (distribuzione di Poisson) utilizzando la polimerizzazione vivente quando la velocità di iniziazione è competitiva o più veloce della velocità di propagazione e l'addizione del monomero è irreversibile. Questa condizione assicura che tutte le catene crescano con lo stesso periodo di tempo.

I protagonisti delle polimerizzazioni anioniche sono i monomeri, gli iniziatori ed infine i solventi. Di seguito verranno elencati e brevemente spiegati ognuno di questi.^{iv}

Monomeri: Esistono due ampi tipi di monomeri che possono essere usati per polimerizzare anionicamente: monomeri di tipo vinilico, diene e carbonilico con difunzionalità fornita da uno o più doppi legami e monomeri ciclici (ad esempio eterociclici) con difunzionalità fornita da un anello che può aprirsi per reazione con nucleofili. Nei monomeri vinilici, i sostituenti legati al doppio legame devono riuscire a stabilizzare il meglio possibile la carica negativa generata dallo stato di transizione in seguito all'aggiunta di monomeri. La stabilizzazione avviene attraverso la delocalizzazione di tale carica. A causa della natura del centro attivo carbanionico, i sostituenti che reagiscono con basi o nucleofili non devono essere presenti o, nel caso, devono essere protetti. I monomeri vinilici con sostituenti che stabilizzano la carica negativa per delocalizzazione vanno incontro alla polimerizzazione senza subire trasferimento di catena o terminazione cioè polimerizzazione vivente (ad esempio lo stirene).^{iv}

Iniziatori: La scelta di un iniziatore adatto è essenziale per la preparazione di polimeri con strutture ben definite. Un metodo utile per scegliere un iniziatore appropriato per la polimerizzazione anionica è quello di controllare e scegliere quegli iniziatori che hanno una reattività simile a quella della specie anionica propagante, cioè la pKa dell'acido coniugato dell'anione propagante dovrebbe circa corrispondere alla pKa dell'acido coniugato della specie iniziatrice. I monomeri meno reattivi hanno i valori più alti di pKa e quindi richiedono un iniziatore molto reattivo. Se l'iniziatore è troppo reattivo, vengono promosse reazioni collaterali invece se l'iniziatore è relativamente

Class a	Li, Na, K, Rb, Cs		M [⊖]	RLi, RNa, RK
Class b	RMgX, Ph ₃ CLi	LiH, NaH, KH, NaAlEt ₄		
Class c	ROLi, RONa, ROK, Et ₂ Zn			
Class d	RNH ₂ , NR ₃ , PR ₃ , H ₂ O			

poco reattivo, la reazione di iniziazione può essere lenta o inefficiente. Gli iniziatori possono essere classificati in base ai loro meccanismi di iniziazione: iniziazione per trasferimento di elettroni (metalli alcalini e alcalino-terrosi) e iniziazione per addizione nucleofila.^{iv}

figura 2.4 esempi di iniziatori per polimerizzazioni anioniche

Solvente: la scelta del solvente è molto importante ed è dettata dall'alta reattività sia dell'iniziatore che del carbanione della catena in crescita. Ad esempio, per stirene e monomeri dienici, i solventi di scelta sono alcani, cicloalcani, idrocarburi aromatici ed eteri. Solventi idrocarburi aromatici come benzene e toluene forniscono maggiori velocità di iniziazione e propagazione rispetto agli alcani. Per estremità di catena anioniche meno reattive come quelle coinvolte nella propagazione di monomeri eterociclici, è possibile utilizzare una più ampia e vasta gamma di solventi. Ad esempio, solventi aprotici come dimetilsolfossido (DMSO), N,N-dimetilformammide (DMF).^{vi}

Fasi della polimerizzazione anionica:

Come illustrato in figura 2.2 esistono tre fasi nella polimerizzazione anionica: l'iniziazione, la propagazione e la terminazione. L'iniziazione può avvenire in due modi, il primo mediante trasferimento di elettroni (ad esempio da un metallo alcalino al monomero) e il secondo invece prevede l'utilizzo di iniziatori nucleofili (ad esempio gli alchil-litio) e quindi il processo di inizio comporta l'aggiunta di un nucleofilo neutro (B:) o negativo (B:⁻) al monomero. La propagazione comporta il consumo totale del monomero. È molto veloce ed avviene a basse temperature, questo perché l'anione non è molto stabile e dunque la velocità di reazione è molto alta. La stabilità può essere migliorata riducendo le temperature intorno a 0 °C. Invece, non c'è una fase di terminazione vera e propria perché il trasferimento di protoni dal solvente o altre specie positive, non avviene. Tuttavia, la fase di terminazione si raggiunge attraverso una disattivazione non voluta causata dalle impurezze, come tracce di ossigeno, CO₂ o acqua. La terminazione può avvenire intenzionalmente aggiungendo proprio una di queste sostanze, generalmente l'acqua o un alcol (figura 2.2).

3. CAPITOLO 3: POLIMERIZZAZIONE ANIONICA DEI TERPENI

3.1 Esempio significativo

Un esempio significativo in cui viene applicata la polimerizzazione anionica vivente utilizzando risorse rinnovabili è l'uso del mircene utilizzato per produrre il polimircene (PMy).

Il polimircene, è un polimero con una microstruttura ordinata, è stato sintetizzato con successo tramite polimerizzazione

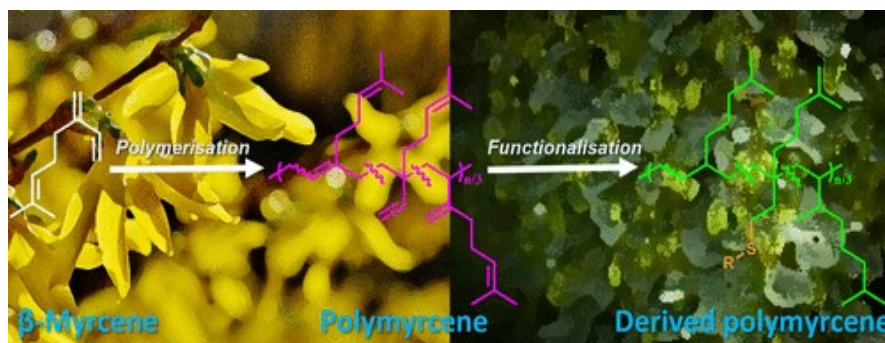


figura3.1 polimerizzazione e conseguente funzionalizzazione del mircene

anionica e radicalica in

diversi solventi e successivamente sottoposto a funzionalizzazione tramite reazioni fotoindotte tiolo-ene utilizzando diversi tioli, ad esempio metil-tioglicolato, acido 3-mercaptopropionico, 3-mercapto-1-esanolo, 2-mercaptoetanolo e 1-tioglicerolo, utilizzando 2,2-dimetossi-2-fenilacetofenone come fotoiniziatore sotto irradiazione UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) a temperatura ambiente.^{vi}

La polarità del solvente ha un impatto estremamente importante sulla microstruttura del polimircene prodotto e, in particolare, sulla base dei diversi solventi utilizzati sono stati ottenuti stereoisomeri diversi del polimircene (figura 3.2) in queste percentuali: il polimircene-1,2 (~4%), il polimircene-3,4 (~41%) e il polimircene-1,4 (~51%), ottenuti tramite polimerizzazione anionica in un solvente polare (tetra-idro-furano THF) a temperatura ambiente, mentre il polimircene-3,4 (~6%) e il polimircene-1,4 (~94%, inclusi gli isomeri cis e trans) sono stati ottenuti utilizzando cicloesano come solvente.

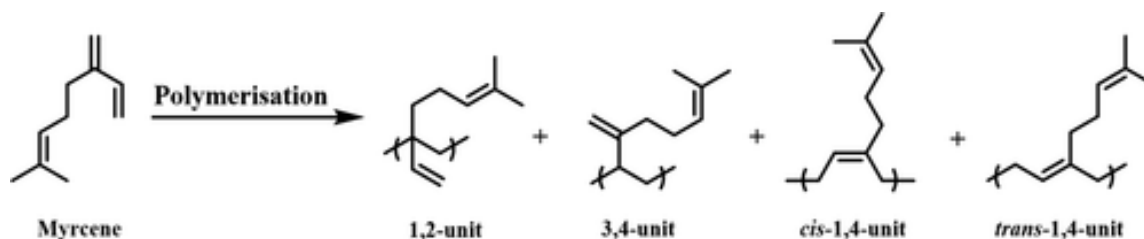


figura 3.2 strutture a scheletro dei diversi polimirceni prodotti in seguito alla polimerizzazione

I numeri che spiegano che stereoisomeri sono stati prodotti quindi 1,4, 1,2 e via così stanno ad indicare in quali carboni inizia e finisce l'unità ripetitiva (il monomero che si ripete più volte). Quindi prendendo come esempio il cis-1,4, noi avremo che il carbonio 1 e il carbonio 4, sono legati ad altri monomeri che possono essere uguali (omopolimero) oppure monomeri diversi (copolimero a blocchi). Invece il cis indica in quale posizione si trovano i carboni vicini ai carboni del doppio legame (essendo cis, sono dalla stessa parte rispetto al doppio legame, invece se fosse trans i carboni vicini punterebbero in direzione opposta).

3.2 Meccanismo

Il β -mircene (figura 3.2) è stato ottenuto mediante polimerizzazione radicalica e polimerizzazione anionica per dare polimeri con stereochimiche e microstrutture molto diverse, cioè come detto in precedenza la cis-1,4, trans-1,4, quella 1,2 e infine quella 3,4. La stereochimica varia a seconda delle condizioni di polimerizzazione che a sua volta determinano sia le proprietà fisiche che chimiche dei polimeri risultanti. Ma a noi quello che interessa è solamente la polimerizzazione anionica. Alti livelli di polimircene-1,4 (e bassi livelli di polimircene-3,4) si ottengono tramite polimerizzazione anionica in solventi non polari (ad es. cicloesano), ed è stato anche notato che quando la concentrazione del polimero aumenta, di conseguenza aumenta l'idrofobicità della soluzione, e quindi viene favorita l'addizione-1,4.

PM_y è stato sintetizzato sia tramite polimerizzazione radicalica sia mediante polimerizzazioni anioniche in una gamma di solventi diversi e successivamente funzionalizzato mediante tiolo-ene fotoindotto chimicamente con un certo numero di tioli funzionali idrofili in presenza di 2,2-dimetossi-2-fenilacetofenone (DMPA) come fotoiniziatore con irradiazione UV (figura 3.3). Successivamente, si può eseguire un'idrogenazione, la quale è spesso desiderabile per aumentare sia termicamente che chimicamente la stabilità ossidativa. Oltre alle reazioni di post-modificazione (funzionalizzazione tramite reazione tiolo-ene e idrogenazione) del polimircene, esiste un'altra reazione chiamata di epossidazione.^{vi}

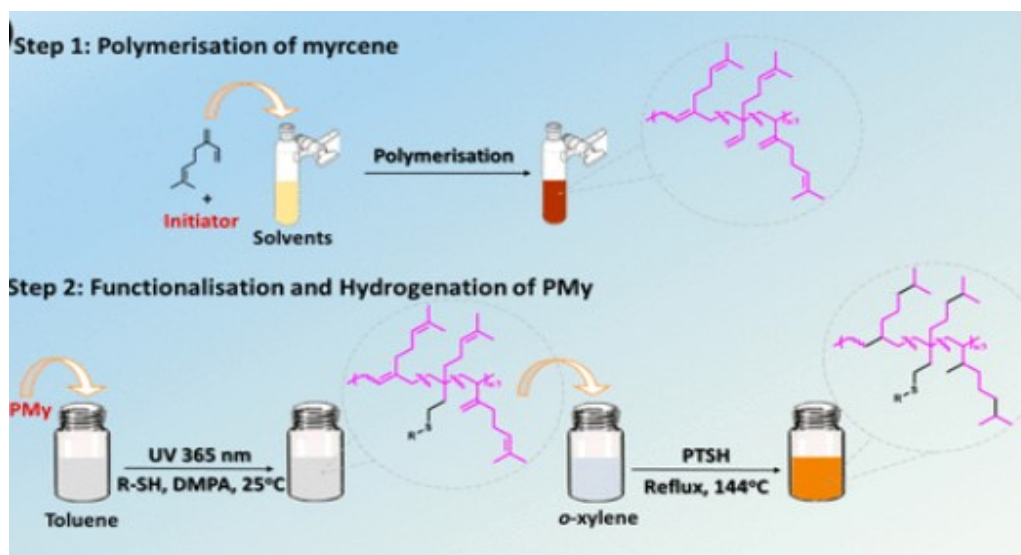


Figura 3.3 schema dei vari step per la produzione del polimircene e la sua successiva funzionalizzazione e idrogenazione

Step 1) Procedura per la polimerizzazione anionica del polimircene:

Sono stati presi 10 mL di THF anidro e 5 mL di mircene (2,9 mmol) successivamente sono stati caricati in una provetta Schlenk (figura 3.4) in cui era presente anche un'ancoretta magnetica dotata di un setto di gomma (meno del 10% di aria iniettata attraverso una siringa di vetro) ed essiccati con una fiamma sottovuoto. Alla miscela di reazione sono stati successivamente aggiunti 1,8 mL di una soluzione di n-butil-litio in esano (1,6 M, 0,29 mmoli). La miscela è stata



figura 3.4 provetta di Schlenk

mescolata e si è sviluppato calore essendo una reazione esoterma e successivamente è stata lasciata raffreddare. Dopo la reazione, alla miscela è stato aggiunto metanolo e il polimero è stato isolato per precipitazione con un grande eccesso di quest'ultimo e per concludere il solvente è stato rimosso sottovuoto prima della caratterizzazione.^{vi}

Step 2) funzionalizzazione e idrogenazione del polimircene:

Successivamente il polimircene è stato funzionalizzato come spiegato brevemente sopra. Infine, il polimircene funzionalizzato mediante tiolo-ene fotoindotto ha subito un'idrogenazione come segue: sono stati sciolti in 5 mL di o-xilene 100 mg di PMy parzialmente funzionalizzato e 680 mg di *p*-toluensolfonil idrazide (PTSH) e la miscela

è stata agitata magneticamente a reflusso a 144 °C per 6 h. Il prodotto risultante è stato precipitato tre volte in metanolo e i prodotti volatili sono stati rimossi in una stufa sottovuoto fino a raggiungere un peso costante.^{vii}

3.3 Applicazioni

Il mircene polimerico è stato riconosciuto e approvato grazie alla sua buona biocompatibilità come additivo alimentare dalla Food and Drug Administration (FDA) statunitense. Al giorno d'oggi, i polimeri a base di terpeni vengono utilizzati in applicazioni generali e ingegneristiche in molte aree, come imballaggi biodegradabili, film antimicrobici, rivestimenti, fibre o rinforzo di materiali, nonché in medicina e prodotti farmaceutici. Inoltre, anche l'uso del polimircene per applicazioni intelligenti, come materiali autorigeneranti e reattivi agli stimoli, è un fenomeno di tendenza. Queste applicazioni possono essere ottenute tramite funzionalizzazione o modifica post-polimerizzazione, tramite i doppi legami o utilizzando il polimero puro. Ad esempio, PMy funzionalizzato terminale è stato descritto da alcuni scienziati (Stanford et al) come formato da polimerizzazione anionica e anche radicalica principalmente per la produzione di polioli per la successiva sintesi di poliuretano.^{vi} In combinazione con le grandi proprietà meccaniche, l'applicazione di questo elastomero, anche come copolimero, nella sostituzione o nell'ingegneria dei tessuti sarebbe vantaggiosa.^{viii} Nel mircene, la presenza di tre doppi legami con diverse reattività offre l'opportunità di creare resine fotopolimeriche in cui la viscosità può essere controllata attraverso la polimerizzazione di un doppio legame, la fotoreticolazione attraverso un secondo doppio legame e la funzionalizzazione post-fabbricazione attraverso il terzo doppio legame. Le polimerizzazioni anioniche producono polimeri che possono essere applicati come componenti di resine stampabili in 3D.^{ix}



figura 3.5 esempi di oggetti stampati con resine stampabili in 3D

4 CAPITOLO 4: CONCLUSIONI

La biologica e versatile classe di terpeni offre una varietà di opportunità nascoste per nuovi materiali ottenuti da vari metodi di polimerizzazioni, i quali sono attualmente sfruttati in misura sempre crescente. La loro somiglianza strutturale con l'isoprene apre la strada ad una varietà di monomeri 1,3-dienici. L'immensa varietà strutturale di terpeni, che vanno da aciclici a strutture cicliche e derivati funzionali (terpenoidi), porta la promessa di produrre e fabbricare prodotti e materiali a base biologica. Tuttavia, ad oggi, la polimerizzazione anionica vivente dei terpeni è stata limitata ai monomeri 1,3-dieni β -mircene e β -farnesene (un altro monomero importante e utile per produrre polimeri dal punto di vista

industriale). La somiglianza della struttura chimica del polimircene alla gomma naturale, chiamata anche cis-

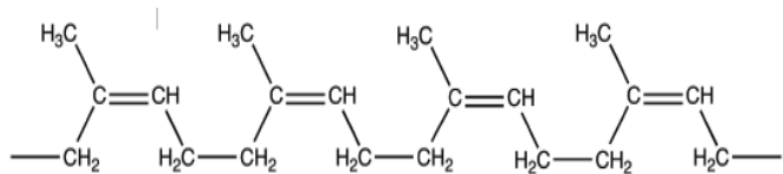


figura 4.1 struttura chimica della gomma naturale (cis-1,4-poliisoprene)

1,4-poliisoprene (figura 4.1), la cui microstruttura viene controllata dalle condizioni di polimerizzazione, lo rende un promettente candidato a base biologica per la progettazione di materiali completamente nuovi e TPE (elastomeri termoplastici cioè generalmente copolimeri i quali una volta stampati, se portati alla temperatura di transizione vetrosa possono essere rimodellati) potenzialmente sostenibili, i quali potrebbero eventualmente competere con elastomeri termoplastici commerciali basati su risorse fossili (*oil-based*). Oltre alle strutture terpeniche alifatiche, ci sono anche promettenti strutture cicliche di 1,3-diene tra i terpeni che sono ad oggi in gran parte

inesplorate. Progettare polimeri bio-rinnovabili in grado di competere con i materiali petrolchimici esistenti richiede una conoscenza integrata della struttura del polimero.^x Uno delle più grandi sfide per un futuro più sostenibile sarà quello di superare i prezzi elevati dei monomeri e la produzione su piccola scala di quest'ultimi a base biologica grazie ad una domanda sempre più crescente dell'industria dei polimeri. La strutturale particolarità dei monomeri terpenici si riflette anche nelle proprietà dei loro polimeri, le cui peculiarità strutturali di questi politerpeni rispetto ai consolidati elastomeri a base



© European Bioplastics

figura 4.2

fossile sono fondamentali per personalizzare le future applicazioni degli elastomeri termoplastici ad alte prestazioni. Il packaging rappresenta attualmente un'importante opportunità per l'applicazione dei biopolimeri; tuttavia, è difficile per tali materiali competere economicamente con i polimeri derivati dalla petrolchimica. Invece, i polimeri a base biologica dovrebbero cercare di competere nelle aree di applicazione di maggior valore e prestazioni più elevate, quindi appunto come elastomeri termoplastici, tecnopolimeri o materiali compositi. Per facilitare il successo, sarà importante adattare e migliorare le proprietà di tali polimeri. Ad esempio, la



figura 4.3

preparazione di polimeri con maggiore resistenza termica consentirebbe loro di competere con poliesteri e nylon già

esistenti. E gli elastomeri che mostrano valori di allungamento, fino a rottura, maggiori (la maggior parte degli elastomeri a base biologica mostra valori di allungamento fino a rottura inferiori al 1.000%) sarebbero in grado di competere con i polimeri di derivazione petrolchimica le cui proprietà meccaniche attualmente restano superiori a quelle dei polimeri *bio-based*.^{xi}

5 CAPITOLO 5: BIBLIOGRAFIA

ⁱ Alvès, Marie-Hélène, Huda Sfeir, Jean-François Tranchant, Emilie Gombart, Gilles Sagorin, Sylvain Caillol, Laurent Billon, e Maud Save. «Terpene and Dextran Renewable Resources for the Synthesis of Amphiphilic Biopolymers». *Biomacromolecules* 15, fasc. 1 (13 gennaio 2014): 242–51. <https://doi.org/10.1021/bm401521f>.

ⁱⁱ Dickschat, J. S. *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, 15, 2966-2967. <https://doi.org/10.3762/bjoc.15.292>

ⁱⁱⁱ Accesso di rete (30/10/2022): «Terpeni: cosa sono e benefici per la salute» <https://crystalweed.it/terpeni-cosa-sono-e-benefici>

^{iv} Roderic Quirck. «Handbook of Polymer Synthesis Characterization and Processing - 2013 - Sald var-Guerra - Anionic Polymerization», s.d. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst019>

^v Accesso di rete (30/10/2022): «grado di polimerizzazione» <https://fkv.it/strumentazionealaboratorio/glossario/grado-di-polimerizzazione/#:~:text=Il%20grado%20di%20polimerizzazione%20%C3%A8,al%20peso%20molecolare%20del%20materiale.>

^{vi} Zhang, Jirui, Cansu Aydogan, Georgios Patias, Timothy Smith, Lucas Al-Shok, Huizhe Liu, Ahmed M. Eissa, e David M. Haddleton. «Polymerization of Myrcene in Both Conventional and Renewable Solvents: Postpolymerization Modification via Regioselective Photoinduced Thiol–Ene Chemistry for Use as Carbon Renewable Dispersants». *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 10, fasc. 29 (25 luglio 2022): 9654–64. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c03755>.

^{vii} Phinyocheep, Pranee, Sureemas Pasiri, e Orasa Tavichai. «Diimide Hydrogenation of Isoprene-Styrene Diblock Copolymers». *Journal of Applied Polymer Science* 87, fasc. 1 (3 gennaio 2003): 76–82. <https://doi.org/10.1002/app.11672>.

^{viii} Sahu, Pranabesh, Anil K Bhowmick, e Gergely Kali. «Terpene Based Elastomers: Synthesis, Properties, and Applications». *Processes* 8, fasc. 5 (8 maggio 2020): 553. <https://doi.org/10.3390/pr8050553>.

^{ix} Weems, Andrew C., Kayla R. Delle Chiaie, Rachel Yee, e Andrew P. Dove. «Selective Reactivity of Myrcene for Vat Photopolymerization 3D Printing and Postfabrication Surface Modification». *Biomacromolecules* 21, fasc. 1 (13 gennaio 2020): 163–70. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.9b01125>.

^x Wahlen, Christian, e Holger Frey. «Anionic Polymerization of Terpene Monomers: New Options for Bio-Based Thermoplastic Elastomers». *Macromolecules* 54, fasc. 16 (24 agosto 2021): 7323–36. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c00770>.

^{xi} Zhu, Yunqing, Charles Romain, e Charlotte K. Williams. «Sustainable Polymers from Renewable Resources». *Nature* 540, fasc. 7633 (15 dicembre 2016): 354–62. <https://doi.org/10.1038/nature21001>.

Ringraziamenti

Ringrazio il professor Benetti per aver accettato di voler essere il mio relatore e di avermi aiutato a scegliere l'argomento della tesi e con la stesura della stessa.

Ringrazio la mia famiglia che mi ha sempre sopportato e supportato nel bene e nel male ed inoltre che mi ha concesso di arrivare fin qua, che per me è stato un risultato inaspettato e unico.

Ringrazio poi la mia ragazza che è sempre stata presente nei momenti più difficili aiutandomi a livello psicologico a passare tutti gli esami e a mantenermi calmo. Inoltre, la ringrazio per avermi interrogato pur non capendo nulla di quello che stessi dicendo.

Ringrazio i miei amici di università Asya ed Elisa, e non solo, per questi tre magnifici ma altrettanto difficili anni passati assieme. Per avermi sopportato in treno e in laboratorio soprattutto.

Infine, il più grande ringraziamento va a me stesso che con il cuore, la testa e la determinazione sono riuscito ad arrivare alla fine di questo percorso senza mai mollare.

GRAZIE!
