

IX Workshop Gruppo Interdivisionale Green Chemistry – Chimica Sostenibile

Pavia - 22-23 Giugno 2022

Sintesi del metil estere dell'acido furan dicarbossilico (FDME) a partire dall'acido galattarico tramite la chimica del dimetil carbonato

¹Giacomo Trapasso, ¹Mattia Annatelli, ¹Beatriz Chìcharo, ¹Fabio Aricò¹

¹Dipartimento di Scienze Ambientali, Informatica e Statistica, Università Ca' Foscari di Venezia, Campus Scientifico Via Torino 155, 30170 Venezia Mestre, Italia.
(giacomo.trapasso@unive.it)

L'acido 2,5-furandicarbossilico (FDCA) è stato studiato estensivamente come monomero per la produzione di poliesteri¹ come il polietilene furanoato (PEF), considerato il più valido biosostituto del polietilene tereftalato (PET). Il PEF possiede notevoli proprietà meccaniche e termiche, una forte barriera ai gas, un basso *carbon footprint* e una ridotta produzione di gas serra durante la sua sintesi.² La maggior parte dei processi sintetici per l' FDCA utilizzano zuccheri edibili (glucosio e fruttosio) come substrati attraverso la produzione del 5-idrossimetilfurfurale (HMF) come intermedio.³ Il principale svantaggio di questo processo riguarda l'instabilità, il costo elevato e la difficile separazione e purificazione dell'HMF, che portano alla formazione di umine, abbassando notevolmente la resa della reazione.⁴ Pochi studi si sono invece concentrati sulla produzione di FDCA a partire da substrati differenti. Ad esempio questo composto può anche essere sintetizzato a partire dai cosiddetti acidi aldarici, i derivati dicarbossilici monosaccaridi (C6), che possono essere ottenuti sia tramite ossidazione degli stessi o direttamente dalla buccia di alcuni agrumi come cedro e arancia.⁵

Partendo da queste premesse, il seguente studio riporta una sintesi alternativa per la produzione del dimetil estere dell'acido 2,5-furandicarbossilico (FDME) a partire dall'acido galattarico (o mucico) tramite la chimica del dimetil carbonato (DMC). In una tipica reazione l'acido galattarico viene fatto reagire con DMC in presenza di Amberlyst-36 come catalizzatore acido. La reazione viene condotta in autoclave a 200 °C per 2 ore. Il prodotto può essere facilmente ottenuto come solido cristallino tramite purificazione con carbone attivo con resa del 70 %. Inoltre, sulla base dei diversi intermedi di reazione identificati, è stato ipotizzato un possibile meccanismo di reazione che evidenzia l'indispensabile contributo del dimetilcarbonato nella formazione del prodotto.

¹a) Dick, G. R.; Frankhouser, A. D.; Banerjee, A.; Kanan M. W. *Green Chem.*, **2017**, 19, 2966; b) Stadler B. M.; Wulf, C.; Werner, T.; Tin S.; de Vries J. G. *ACS Catal.*, **2019**, 9, 8012–8067.

² a) Eerhart, A. J. J. E.; Faaij A. P. C.; Patel, M. K.; *Energy Environ. Sci.*, **2012**, 5, 6407–6422; b) Burgess, S. K.; Leisen, J. E.; Kraftschik, B. E.; Mubarak, C. R.; Kriegel R. M.; Koros, W. J. *Macromolecules*, **2014**, 47, 1383–1391; c) Burgess, S. K.; Karvan, O.; Johnson, J.; Kriegel R. M.; Koros W. J. *Polymer*, **2014**, 55, 4748–4756.

³ Dick, G. R.; Frankhouser, A. D.; Banerjee A.; Kanan M. W. *Green Chem.*, **2017**, 19, 2966.

⁴ Thoma, C.; Konnerth, J.; Sailer-Kronlachner, W.; Solt, P.; Rosenau T.; van Herwijnen, H. W. *ChemSusChem*, **2020**, 13, 3544.

⁵ a) Jeong, D.; Park, H.; Jang, B. K.; Ju, Y.; Shin, M. H.; Oh, E. J.; Lee E. J.; Kim, S. R. *Bioresour. Technol.*, **2021**, 323, 124603; b) Ortiz-Sanchez, A.; Solarte-Toro, J.; González-Aguirre, J.; Peltonen, K. E.; Richard P.; Alzate, C. A. C. *Biochem. Eng. J.*, **2020**, 161.

IX Workshop Gruppo Interdivisionale Green Chemistry – Chimica Sostenibile

Pavia - 22-23 Giugno 2022

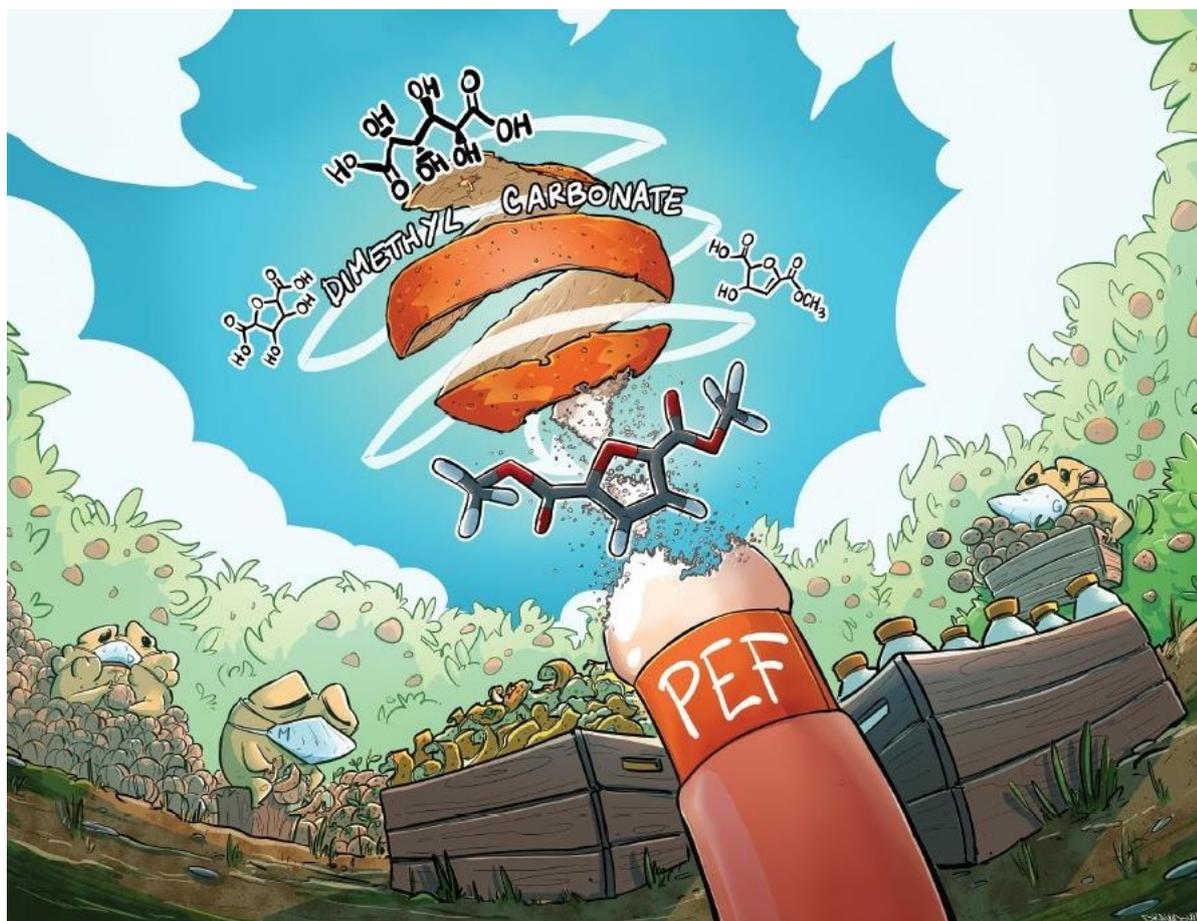


Figura 1. Sintesi dell'acido 2,5-furandicarbossilico, dimetil estere (FDME) a partire dall'acido galattarico tramite la chimica del dimetil carbonato (DMC)

Acknowledgements.

Desideriamo ringraziare l'Istituto nazionale della previdenza sociale (INPS) per aver finanziato la borsa di dottorato di Giacomo Trapasso.