



Catalizzatori zeolitici: alternativa pulita nelle sintesi di Friedl-Crafts

di Mario G. Clerici

L'articolo ha per oggetto l'applicazione delle zeoliti in sintesi organiche acido catalizzate. In particolare, sono esaminate le loro potenzialità nella preparazione dei chetoni aromatici, in alternativa ai catalizzatori di Friedel-Crafts convenzionali. I vantaggi e gli svantaggi connessi con le loro caratteristiche chimico-fisiche (acidità, *shape-selectivity*, adsorbimento) sono discussi ed illustrati con alcuni esempi specifici.

È prevedibile che le normative destinate a regolare il trasporto, lo stoccaggio e l'uso di composti potenzialmente pericolosi, nonché lo smaltimento dei sottoprodotti delle lavorazioni chimiche, diverranno sempre più restrittive. Se, da un lato, ciò comporterà un appesantimento dei costi per molte produzioni, dall'altro, costituirà uno stimolo per l'innovazione e la ricerca di nuovi metodi di sintesi ecocompatibili. Sebbene la chimica fine sia, per varie ragioni tutte riconducibili alle specificità ed alle esigenze tipiche di questo settore dell'industria [1], poco sensibile alle pressioni per cambiamenti, è tuttavia improbabile che possa mantenersi totalmente estranea a quello che appare una tendenza generale imposta da pressioni di varia natura. In tale contesto, per la catalisi, e per quella eterogenea in particolare, emergono notevoli opportunità di applicazione in tematiche prima trascurate.

Nel campo delle sintesi organiche trovano ancora impiego acidi forti, quali HF, BF₃, AlCl₃, H₂SO₄. La loro sostituzione con acidi solidi, come le resine solfoniche, gli ossidi misti amorfi, le argille, le zeoliti, appare promettente anche se in misura diversa per ciascuna classe di materiali. Per quanto riguarda le zeoliti acide, in particolare, le loro qualità (riduzione dei sottoprodotti, prevenzione della corrosione, sicurezza d'uso) sono già state provate in numerose applicazioni dell'industria petrolchimica e della raffinazione. Un loro impiego nelle sintesi organiche offre in linea di principio analoghi benefici, trovando un crescente riscontro nella let-

teratura scientifica e brevettuale più recente [2]. L'attrattiva delle zeoliti deriva anche dalla varietà delle strutture e delle porosità disponibili e dalla possibilità di modulare la forza dei siti acidi e le proprietà superficiali, adattandoli alla specificità della sintesi.

Una selezione di reazioni, condotte in fase liquida, sono illustrate dallo Schema 1. I catalizzatori utilizzati più frequentemente sono le zeoliti Y, β, mordenite, ZSM-5 e ZSM-12. In questo articolo, l'accento verrà posto sulle acilazioni sia per la rilevanza economica dei chetoni aromatici sia per i problemi ambientali connessi con i metodi tradizionali di sintesi tuttora impiegati per la loro produzione.

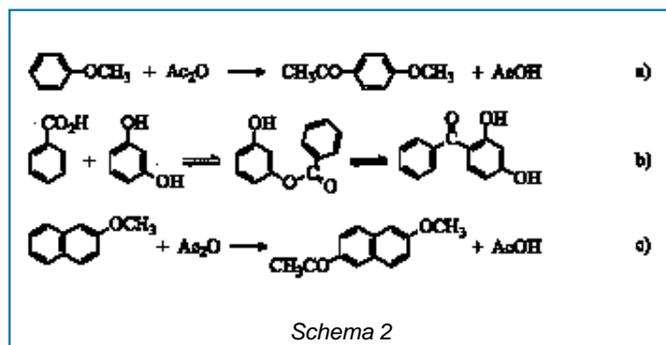
Acilazione dei composti aromatici

L'acilazione dei composti aromatici richiede normalmente quantità più che stechiometriche di un acido di Lewis, spesso AlCl₃ o altri cloruri metallici, a causa della formazione di complessi stabili con il prodotto finale. È stato riportato, ad esempio, che la costante di associazione di FeCl₃ con il *p*-metossiacetofenone è circa 100 volte superiore a quella con il cloruro di acetile usato nell'acilazione [3]. La separazione del prodotto implica la decomposizione idrolitica dell'addotto e la formazione di grandi quantità di sottoprodotti acidi con i relativi problemi di corrosione, neutralizzazione e smaltimento dei sali. L'uso di acidi di Brønsted, quali l'acido polifosforico o l'acido fluoridrico, porta a dover affrontare problemi analoghi, con in più, nel caso dell'acido fluoridrico, i pericoli insiti nella sua volatilità.

I primi studi sull'uso di zeoliti acide risalgono alla fine degli

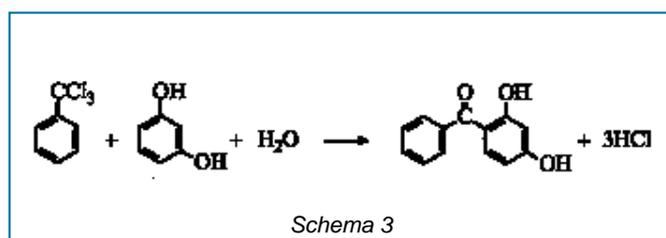
Mario G. Clerici, EniTecnologie SpA - Via Maritano, 26 - 20097 S. Donato Milanese (MI).



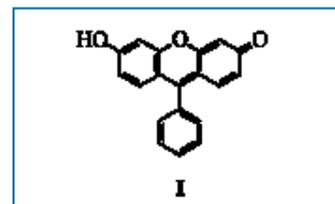


in molti studi, che vanno dagli aspetti conoscitivi a quelli di ottimizzazione della reazione (Schema 2a) [3, 9-13]. Sono state considerate diverse argille e zeoliti, la cui attività cresce nell'ordine: montmorillonite K10 < H-ZSM-5 ≈ H-MOR < H-Y < H-β. Quest'ultima rappresenta probabilmente il miglior compromesso tra dimensione dei pori, forza e densità dei siti acidi, affinità della superficie con i reagenti. Come acetilanti sono stati usati l'acido acetico, i suoi esteri, il cloruro di acetile e l'anidride acetica, con prestazioni diverse a seconda della zeolite alla quale sono abbinati. Generalmente, conversioni e selettività sono insoddisfacenti con i primi due reagenti, probabilmente per l'effetto d'inibizione causato dalla competizione dell'acido e/o dell'acqua prodotta. Con l'anidride acetica ed il cloruro d'acetile, i migliori risultati si ottengono utilizzando le zeoliti H-β e La-Y, rispettivamente, riflettendo probabilmente la diversa natura dei siti acidi coinvolti. La soluzione H-β/anidride acetica appare quella preferibile, con conversioni elevate o totali tra 90-120 °C. La *p*-selettività è pressoché quantitativa (98%) e migliore di quella ottenibile con AlCl₃, grazie alle restrizioni steriche imposte dai canali zeolitici alla formazione dell'isomero *orto*. La disattivazione è stata attribuita, da un lato, alla ritenzione del *p*-metossiacetofenone (reversibile) e, dall'altro, ai prodotti di poliacetilazione i quali, per reazioni successive di disidratazione e ciclizzazione, danno luogo alla formazione di pesanti (irreversibile). Ambedue i fenomeni sono stati minimizzati, operando in eccesso d'aniolo, in reattore continuo ed ottimizzando il rapporto Si/Al per favorire il desorbimento del prodotto. L'uso del cloruro di acetile, in questa come in altre sintesi, è svantaggiato dalla formazione dell'acido cloridrico dal quale possono derivare problemi di corrosione per l'impianto e danni irreversibili alla struttura del catalizzatore. Concordemente, nel processo commerciale per la produzione del *p*-metossiacetofenone, sviluppato da Rhône-Poulenc, si fa uso di anidride acetica e (verosimilmente) H-β [13]. Condizioni analoghe sono state studiate per l'acetilazione del veratrolo.

La reazione acido-catalizzata della resorcinol con l'acido benzoico produce il 2,4-diidrossibenzofenone, precursore di un'importante classe di UV *absorber* ottenibili per eterifi-

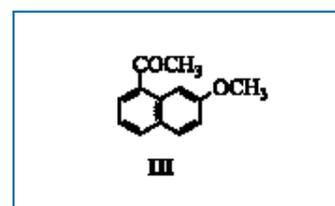
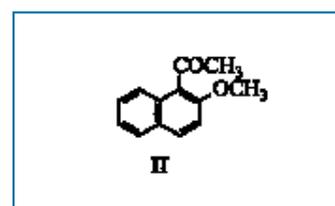


cazione dell'ossidril in posizione *para* (Schema 2b). Tra i catalizzatori solidi, i più efficienti sono risultati le resine solfoniche e la zeolite β [14]. Quest'ultima permette di ottenere il prodotto con resa e purezza elevate, superando le limitazioni insite nella natura d'equilibrio della reazione e nella formazione di due sottoprodotti, il diestere della resorcinol e il 6-idrossi-9-fenil-3H-xanten-3-one (I).



Per il primo inconveniente, si trae vantaggio dalla natura solida del catalizzatore e dalla solubilità a caldo del prodotto per fare le opportune separazioni, il reintegro dei reagenti e procedere ad un ciclo successivo di reazione. Per quanto riguarda i sottoprodotti, le restrizioni steriche imposte dalle dimensioni dei pori ne impediscono la formazione. È da notare che, se il diestere della resorcinol è riciclabile, il 6-idrossi-9-fenil-3H-xanten-3-one è di difficile separazione e intensamente colorato di rosso. L'uso della zeolite β permette, in tal modo, di ottenere un prodotto pressoché privo di colorazioni estranee e con resa del 88%, dopo due soli cicli di reazione. Usando la resina solfonica, la cinetica è sì più elevata, ma la formazione dei sottoprodotti non è impedita. Anche nel confronto con i metodi tradizionali, i vantaggi sono evidenti. La reazione della resorcinol con il benzotricloruro implica il consumo di tre moli di cloro per mole di prodotto, tenendo conto anche della preparazione del reagente clorurato (Schema 3). La sintesi di Friedel-Crafts, da cloruro di benzoile e cloruro di alluminio, e la sintesi di Hoesch, da benzonitrile e zinco cloruro, non costituiscono alternative più innocue dal punto di vista ambientale.

Una sintesi, in cui le zeoliti non hanno avuto successo nel coniugare la loro intrinseca ecocompatibilità con un'alta selettività, è l'acilazione del 2-metossinaftalene (Schema 2c). Nella reazione, oltre al 6-acil-2-metossinaftalene, che è il prodotto desiderato oltreché quello termodinamicamente favorito, si formano anche 1-acil-2-metossinaftalene (II), favorito da fattori elettronici, e 8-acil-2-metossinaftalene (III). È utile ricordare che il 2-acetil-6-metossinaftalene e il 2-propionil-6-metossinaftalene sono intermedi utilizzabili nella sintesi del (S)-Naproxen. Altri acetilderivati aromatici possono avere impieghi simili, ad esempio il 4-isobutilacetofenone nella produzione dell'ibuprofen [15].



Le zeoliti acide finora studiate non hanno permesso di ottenere altro che una miscela dei tre isomeri. Ancora una volta, la zeolite β si dimostra più selettiva della ZSM-12 e della Y, ma non sufficientemente *shape-selective* per vincere i fattori elettronici che indirizzano la reazione verso la formazione del 1-acil-2-metossinaftalene. Alcuni miglioramenti nella selettività a 2-acil-6-metossinaftalene sono stati ottenuti aumentando la temperatura e i





tempi di reazione, per favorire il controllo termodinamico su quello cinetico, e con opportuni pretrattamenti della zeolite β (rapporto massimo 2,6-/1,6- ca. 9) [9,16].

Conclusioni

L'acilazione dell'anisolo, del veratrolo e della resorcina testimoniano la validità dell'alternativa, costituita dai catalizzatori zeolitici, nelle sintesi di Friedel-Crafts. La preparazione dei chetoni aromatici può essere condotta in condizioni realmente catalitiche e relativamente blande, in assenza di corrosione per l'impianto e di rischio per l'ambiente. Anche nei casi in cui i dati preliminari non fossero sufficientemente incoraggianti, esistono margini d'intervento sul catalizzatore e sulle condizioni di reazione, come indicano i miglioramenti di selettività ottenuti nella sintesi del 2-metossinaftalene. Finora si ha notizia soltanto di una realizzazione commerciale, l'acilazione dell'anisolo, e non è noto se altre sintesi siano giunte ad uno stadio così avanzato [13]. Sfortunatamente, nel campo della chimica fine spesso scarseggiano le informazioni sui processi, al contrario di quanto accade in petrolchimica.

Studi recenti dimostrano che le zeoliti possono essere utili anche nell'acilazione di altri composti, ad esempio gli eterociclici e le olefine, e in reazioni collegate, come il riarrangiamento di Fries [8]. Il tiofene e il benzofurano, ad esempio, sono stati acetilati in condizioni molto blande, pur con problemi di stabilità per l'attività catalitica. Il decadimento del catalizzatore, causato dalla ritenzione dei prodotti e da reazioni secondarie dei substrati, può essere diminuito con le azioni già indicate per l'acilazione degli aromatici.

Bibliografia

- [1] H.U. Blaser, M. Studer, *Appl. Catal. A*, 1999, **189**, 191.
- [2] P.B. Venuto, *Microporous Mater.*, 1994, **2**, 297.
- [3] J.J. Scheele, PhD Thesis, Delft University of Technology, 1991.
- [4] P.B. Venuto, P.S. Landis, in "Advances in Catalysis", Vol. 18, D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz (Eds.), Academic Press, New York, 1968, 259.
- [5] B. Chiche, A. Finiels *et al.*, *J. Org. Chem.*, 1986, **51**, 2128.
- [6] E.G. Derouane, *J. Mol. Catal. A*, 1998, **134**, 29.
- [7] E.A. Gunnewegh, R.S. Downing, H. van Bekkum, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 97, L. Bonneviot, S. Kaliaguine (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 1995, 447.
- [8] M.G. Clerici, *Topics Catal.*, 2000, **13**, 373.
- [9] G. Harvey, A. Vogt *et al.*, in "Proceedings from the Ninth International Zeolite Conference", vol. 2, R. von Ballmoos, J.B. Higgins, M.M.J. Treacy (Eds.), Butterworth-Heinemann, Boston, 1993, 363.
- [10] A. Corma, M.J. Climent *et al.*, *Appl. Catal.*, 1989, **49**, 109.
- [11] M. Spagnol, L. Gilbert *et al.*, *U.S. Pat.* 5,817,878 (assegnato alla Rhône Poulenc).
- [12] D. Rohan, C. Canaff *et al.*, *J. Catal.*, 1998, **177**, 296.
- [13] M. Spagnol, L. Gilbert *et al.*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 108, Elsevier, Amsterdam, 1996, 92.
- [14] A.J. Hoefnagel, H. van Bekkum, *Appl. Catal. A*, 1993, **97**, 87.
- [15] P.J. Harrington, E. Lodewijk, *Org. Process Res. Develop.*, 1997, **1**, 72.
- [16] M. Casagrande, L. Storaro *et al.*, *Appl. Catal. A*, 2000, **201**, 263.

