



Nuove prospettive per ottenere l'acido azelaico da acido oleico

di Elio Santacesaria

Dipartimento di Chimica - Università di Napoli "Federico II"

L'acido azelaico è uno dei pochi prodotti che viene tuttora convenientemente ottenuto da una materia prima di origine naturale come l'acido oleico ricorrendo alla reazione di ozonolisi del doppio legame [1]. Un'interessante alternativa potrebbe derivare dalla scissione ossidativa del doppio legame realizzata in due stadi di reazione come descritto in un recente brevetto della Novamont [2] e in un ancor più recente lavoro pubblicato in letteratura [3]. Nel primo stadio, che è una reazione ben nota [4], il doppio legame dell'acido oleico viene fatto reagire con acqua ossigenata in presenza di acido pertungstico come catalizzatore a circa 70 °C. Si ottiene in questo modo il diolo corrispondente con una conversione del 90-95% e una resa del 75-85%. A reazione terminata si aggiunge alla miscela ottenuta una soluzione di cobalto acetato, si pone in autoclave e si fa reagire con l'ossigeno dell'aria compressa a circa 50 bar mantenendo una temperatura di 60-70 °C. Il diolo viene così scisso ad acido azelaico e acido nonanoico. La conversione è completa in un paio di ore di reazione dando quasi esclusivamente i prodotti della scissione ossidativa. Le reazioni che avvengono nei due stadi sono rappresentate nello Schema. È facile osservare sperimentalmente che prima del diolo si forma l'eossido che viene poi velocemente idrolizzato nell'ambiente di reazione. L'acido tungstico, assolutamente insolubile in acqua, si discioglie facilmente in acqua ossigenata dando acido pertungstico che è la specie responsabile della formazione dell'eossido con un meccanismo descritto da una copiosa letteratura. L'idrolisi è favorita probabilmente dall'acidità dello stesso acido pertungstico. Miglioramenti a questo primo stadio sono possibili tenendo conto delle difficoltà che sorgono per la presenza di due fasi liquide immiscibili e dalle osservazioni sperimentali che occorre un valore soglia della concentrazione di acqua ossigenata perché la reazione possa avvenire con velocità accettabile e che l'acqua ossigenata si decompone piuttosto velocemente. Per ovviare a questi inconvenienti e migliorare apprezzabilmente il processo si può [4]: (i) operare in un solvente che dia origine ad un'unica fase; (ii) introdurre una piccola quantità di diolo pre-formato (1-2%); (iii) introdurre degli stabilizzanti per l'acqua ossigenata; (iv) operare con acqua ossigenata molto con-

centrata. Il secondo stadio di reazione è, invece, di più difficile interpretazione. È interessante osservare, prima di tutto, che la reazione in presenza del solo acido tungstico non avviene. Lo stesso succede se la fase organica viene posta a contatto con una soluzione che contenga solo acetato di cobalto. Sembra indispensabile la contemporanea presenza di entrambi i componenti: l'acido tungstico che deriva dall'originario pertungstico e che si aggrega molto lentamente restando in soluzione e un sale di cobalto. L'interazione fra il catione cobalto e l'anione tungstato sembra determinante per l'azione catalitica, per attivare cioè l'ossigeno in condizioni che sono decisamente blande. Un'ipotesi affascinante che viene spontanea è che si formino in soluzione dei POM (polyoxametallates) con un atomo di cobalto al centro ed un guscio di atomi di tungsteno e ossigeno attorno come per esempio nelle strutture tipo Keggin $\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}$. I numerosi tentativi di sintetizzare dei POM con strutture di questo tipo o altre contenenti cobalto e verificarne l'attività nella reazione hanno però dato origine a risultati deludenti. Ciò porta a concludere che si tratta probabilmente di specie lacunari in cui il cobalto è attorniato da atomi di tungsteno ma resta nello stesso tempo accessibile. Queste specie dovrebbero avere proprietà redox particolari tanto da poter scrivere un meccanismo eterolitico del tipo riportato in [5]. D'altra parte la presenza di antiossidanti oppure di perossidi che generano radicali alla temperatura di reazione, non interferisce in modo significativo con la velocità di reazione. Ciò sembrerebbe escludere il meccanismo omolitico. In effetti, prove polarografiche hanno messo in evidenza la presenza nelle soluzioni acquose di reazione di una specie particolarmente ossidante che non viene osservata quando vengono disciolti complessi di tipo Keggin. La questione rimane aperta e il chiarimento di questo meccanismo è cruciale per un decisivo miglioramento del processo, che richiede, per una conveniente realizzazione, che i catalizzatori utilizzati nei due stadi siano indipendenti in modo da poterli riciclare più efficacemente.

Bibliografia

- [1] H. Baumann *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1988, **27**, 41.
- [2] G. Sabarino *et al.*, *PCT/EP 93/02944*, WO 94/10122.
- [3] E. Santacesaria *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, **39**, 2766.
- [4] T.M. Luong *et al.*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1966, **44**, 316.
- [5] I.A. Weinstock, *Chem. Rev.*, 1998, **98**(1), 389.

