

# I catalizzatori zeolitici

## Dalla raffineria alla trasformazione dei prodotti naturali

di Mario G. Clerici

Le applicazioni catalitiche delle zeoliti, da sempre associate a processi di raffineria e petrolchimici, con il tempo hanno finito con l'interessare anche la chimica fine e secondaria. Recentemente, sono state estese alla trasformazione dei prodotti naturali, con svariati esempi di catalisi acida e di ossidazione. Nell'articolo sono riportate e discusse alcune reazioni comprendenti la sintesi di alchil glicosidi, l'ossidazione di carboidrati e polioli, l'esterificazione e l'eossidazione degli acidi grassi, l'isomerizzazione, l'idratazione e l'ossidazione di composti terpenici.

**L**e zeoliti hanno avuto ed hanno un largo successo nei processi di raffineria e petrolchimici, dove sono impiegate come catalizzatori da anni. Meno noto è che fin dall'inizio ne è stata considerata l'applicazione anche in sintesi organiche acido-catalizzate.

Risalgono agli anni Sessanta i primi studi in tale direzione, compendati in una rassegna ancora attuale, pubblicata la prima volta nel 1968 ed aggiornata in anni recenti da uno degli autori [1, 2]. Non ci fu alcun seguito, forse per il distacco tra il mondo della catalisi e quello della chimica organica, che ancora sussiste, e forse per il limitato numero di zeoliti utili allora disponibili.

Dopo una lunga pausa, e per merito forse dell'aumentata sensibilità alle tematiche ambientali, l'interesse per i catalizzatori zeolitici in sintesi organica ricevette nuovo impulso, con alcuni studi sull'acilazione dei composti aromatici, a partire dal 1986 [3]. Da allora il numero dei centri coinvolti, le reazioni considerate e i lavori pubblicati sono aumentati rapidamente, dando vita ad alcune realizzazioni industriali [4-6].

In tempi più recenti, infine, si è iniziato a studiarne l'applicabilità anche alla trasformazione dei prodotti naturali, una direzione della ricerca probabilmente impensabile ai tempi in cui si guardava alle zeoliti come catalizzatori superiori, ma nell'ambito della raffineria o al massimo della petrolchimica. È questa la tematica di cui mi occuperò in questa breve rassegna, con l'intento di fare il punto della situazione e di provare a tirare già qualche conclusione.

M.G. Clerici, EniTecnologie SpA - Via Maritano, 26 - 20097 S. Donato Milanese (MI). mclerici@enitecnologie.eni.it



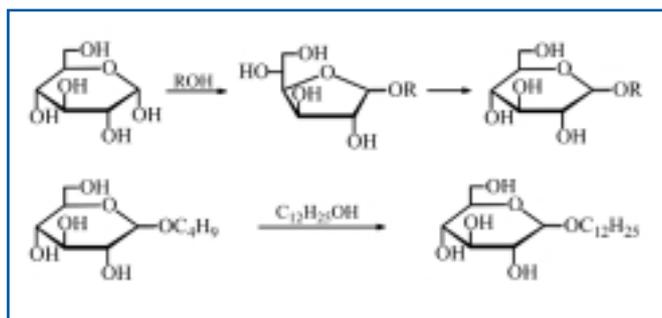
### Reazioni acido-catalizzate

Le zeoliti studiate nella trasformazione dei prodotti naturali sono essenzialmente tre silicoalluminati a pori larghi: la Y (7,4 Å), la  $\beta$  (7,6x6,4 Å) e la mordenite (7,0x6,5 Å). L'osservazione acquista maggior rilievo se si pensa che il numero di quelle note supera ampiamente il centinaio [7]. Molte non sono adatte per ragioni diverse, quali la ridotta dimensione dei pori o la scarsa stabilità nel mezzo di reazione. Altre semplicemente non sono state ancora studiate e non è escluso che tra loro ci siano materiali potenzialmente utili, ad esempio la ferrerierite, la ZSM-12 e la MCM-22. Molto studiato è anche il silicoalluminato mesoporoso, MCM-41 (ca. 20-100 Å).

#### Alchil glicosidi

Gli alchil glicosidi sono prodotti commerciali utilizzati come tensioattivi ed emulsionanti nell'industria cosmetica, alimentare e farmaceutica, grazie alla loro bassa tossicità nonché biodegradabilità. Per la loro preparazione ci si avvale normalmente di catalizzatori acidi solubili, operando in eccesso d'alcool ed a temperature moderate, per minimizzare le reazioni di degradazione del glucosio (sintesi di Fischer-Helferich). Per ovviare alla scarsa solubilità di quest'ultimo, può essere vantaggioso procedere in due stadi, preparando prima il glicoside con l'alcool butilico, da sottoporre poi ad una reazione di scambio con un alcool  $C_8-C_{16}$ .

Il prodotto è costituito da una miscela di  $\alpha$ - e  $\beta$ -alchil glicosidi di mono-, di- e trisaccaridi. Recentemente sono stati studiati anche alcuni catalizzatori acidi solidi, tra cui le resine solfoniche, le zeoliti acide (Y, mordenite, MCM-22,  $\beta$  e ZSM-5) e il



Schema 1 - Sintesi degli alchil glicosidi per reazione diretta o in due stadi successivi

materiale mesoporoso MCM-41 (Schema 1) [8, 9].

Gli aspetti più rilevanti della reazione catalizzata dalle zeoliti e dalla MCM-41 sono così riassumibili:

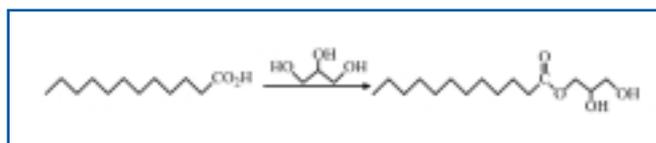
- sebbene la quantità di catalizzatore richiesta sia compresa nell'intervallo 1,5-6% in peso, se riferita al glucosio (reagente in difetto) essa rappresenta il 30-60%;
- l'attività catalitica decresce nell'ordine  $Y > MCM-22 > \beta > MCM-41 > ZSM-5 > MOR$ , riflettendo l'effetto combinato della dimensione e della idrofobicità dei pori sulla diffusione e sull'adsorbimento dei reagenti e dei prodotti. Per un utile confronto, il TOF della zeolite  $\beta$  è inferiore di circa un ordine di grandezza a quello dell'acido *p*-toluensolfonico [9];
- molto importanti risultano le dimensioni cristalline (<0,35  $\mu m$ ) e il grado di idrofobicità del catalizzatore. Variando le proprietà superficiali, attraverso l'ottimizzazione del rapporto Si/Al e del metodo di preparazione, l'attività è stata aumentata di un fattore quattro [10];
- tra i prodotti iniziali prevale l'alchil glucufuranoside, che successivamente isomerizza al corrispondente glucopiranoside;
- le restrizioni steriche nei canali zeolitici favoriscono la formazione del derivato del monosaccaride. Tra i due isomeri  $\alpha$  e  $\beta$ , si forma prevalentemente il secondo.

### Derivati degli acidi grassi

Alcuni derivati commerciali degli acidi grassi naturali sono i monogliceridi, utilizzati, per la loro elevata tollerabilità, come tensioattivi ed emulsionanti nell'industria cosmetica, alimentare e farmaceutica, e gli esteri metilici, costituenti del cosiddetto biodiesel. Per la sintesi si ricorre alla transesterificazione (trigliceridi + glicerina) ed all'esterificazione diretta, catalizzate da acidi o basi solubili (Schema 2). Nel tentativo di semplificare il processo e sulla base di lavori precedenti concernenti acidi ed alcoli inferiori [2], sono stati studiati diversi catalizzatori eterogenei, tra i quali le zeoliti e materiali zeolito-simili.

Nella sintesi del monoestere della glicerina e del diestere del sorbitolo con l'acido laurico, i catalizzatori più attivi sono i materiali ibridi organici/inorganici, ottenuti per agraffaggio di gruppi alchilsolfonici sulla superficie della MCM-41 e della silice amorfa (zeoliti-*amberlyst-15*- $SiO_2$ - $SO_3H$ ) [11-13]. Nell'ambito delle zeoliti, catalizzatori complessivamente modesti, l'attività decresce nell'ordine:  $\beta > USY > MOR$ .

Secondo gli autori, le proprietà superficiali e la dimensione dei pori sono la chiave della superiorità dei catalizzatori ibridi, mesoporosi e relativamente idrofobi, rispetto ai catalizzatori zeolitici, microporosi e idrofili, in una reazione complicata dall'esistenza di due fasi liquide. Poiché il catalizzatore solido tende a disporsi nella fase ricca in poliolo (e povera d'acido carbossilico), è necessario ridurre con l'idrofobicità l'eccessivo adsorbi-



Schema 2 - Sintesi del monogliceride dell'acido laurico

mento di poliolo, che ha l'effetto di rallentare l'esterificazione e di favorire reazioni di degradazione (e conseguente disattivazione del catalizzatore) [11]. Con lo stesso principio, qualche miglioramento di prestazioni è stato raggiunto anche per le zeoliti ottimizzando, con modifiche in sintesi o post-sintesi, le loro proprietà superficiali.

L'estere dell'acido oleico con l'alcool oleico è considerato un buon sostituto dell'olio di jojoba, nei suoi usi come lubrificante per applicazioni speciali. Per la sintesi sono normalmente impiegati gli acidi di Lewis, quali i cloruri di stagno e di ferro, con i relativi problemi di separazione e possibile contaminazione del prodotto finale. Ricorrendo alla zeolite Y come catalizzatore, i risultati, in termini cinetici, sono comparabili a quelli dello  $SnCl_2$ , mentre la disattivazione è alquanto più rapida [14].

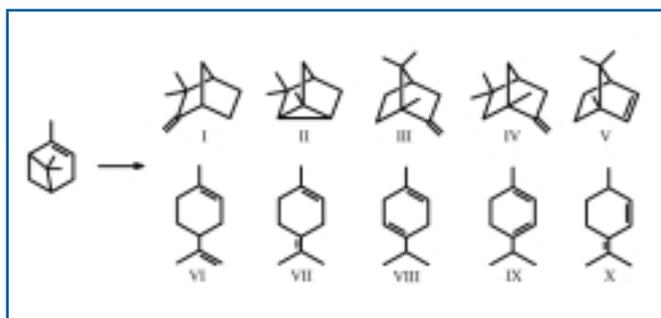
Oltre che dal punto di vista catalitico, lo studio della reazione di esterificazione su zeoliti è stato affrontato anche dal punto di vista reattoristico, studiando l'impiego di catalizzatori strutturati, con rimozione continua dell'acqua di reazione in contro corrente. Come reazione modello è stata scelta l'esterificazione dell'acido esanoico con ottanolo [15].

Pur non rientrando nella categoria di reazioni finora considerate, è pertinente citare a questo punto l'utilizzo degli alcoli, ottenibili per idrogenazione degli acidi grassi naturali, nella sintesi degli alchilbenzeni lineari, LAB. Questi sono generalmente prodotti per alchilazione del benzene con olefine lineari  $C_9$ - $C_{14}$ , utilizzando come catalizzatore l'acido fluoridrico anidro. Comprensibilmente, la ricerca di soluzioni alternative si è focalizzata finora sui catalizzatori solidi acidi, tra cui le argille e le zeoliti, e non sull'olefina, per la quale pure esiste l'opzione degli alcoli lineari ottenibili dagli acidi grassi naturali. Uno studio recente ha colmato la lacuna, dimostrando che questi alcoli sono utilizzabili, ricorrendo ad un catalizzatore zeolitico [16]. Le zeoliti studiate sono la Y variamente sostituita, la  $\beta$ , la mordenite e la ZSM-5. Le ultime due si sono dimostrate non attive. Delle prime due, la migliore selettività a 2-fenilalcano, l'isomero preferito, spetta alla zeolite Y in forma sodica scambiata con terre rare (RE-Na-Y). Meno selettive, probabilmente per l'eccessiva forza acida, risultano la RE-H-Y, la H-Y e la H- $\beta$ . Quest'ultima produce addirittura una quantità significativa di prodotto ramificato. È possibile che ottimizzando la composizione del catalizzatore e le condizioni di reazione, operazione apparentemente trascurata dagli autori, anche la zeolite H- $\beta$  possa dare risultati accettabili.

Un aspetto negativo del metodo è l'elevata quantità di catalizzatore richiesta, 1:1 rispetto all'alcool.

### Isomerizzazione e idratazione dei terpeni

L' $\alpha$ -pinene è un componente maggioritario della frazione terpenica ottenibile come sottoprodotto dalla lavorazione degli agrumi e del legno. È anche un substrato molto reattivo, potendo isomerizzare ad una miscela di derivati tri-, di- e monociclici, di cui i più vantaggiosi sono i primi (Schema 3). Utilizzando il catalizzatore commerciale,  $TiO_2$  trattata con acidi, si ottiene prevalentemente canfene (I), triciclene (II) e quantità inferiori di bornilene (III) e fenchene (IV), in 75-80% di resa. In



Schema 3 - Isomerizzazione acido-catalizzata dell'α-pinene

alternativa, sono stati studiati alcuni catalizzatori zeolitici, tra i quali la Y, la mordenite e la clinoptilolite, con l'obiettivo di migliorare la selettività della reazione [17-19]. I risultati migliori li ha prodotti la mordenite, paragonabile al catalizzatore commerciale con una resa del 68-77% a canfene (I), limonene (VI) e quantità minori di triciclene (II) e terpinolene (VII).

I prodotti dell'isomerizzazione dell'α-pinene sono utilizzabili a loro volta per tutta una serie di altri derivati di valore commerciale, tra cui gli alcoli e i loro esteri. Il loro ottenimento può richiedere, quindi, una serie di passaggi successivi come nella preparazione del terpinil acetato, un profumo impiegata dall'industria dei saponi: isomerizzazione dell'α-pinene, idratazione acido-catalizzata del canfene, acetilazione dell'α-terpineolo con anidride acetica. In un tentativo di semplificazione, sono state studiate le sintesi dirette dell'alcool e del suo acetato dall'α-pinene, con catalizzatori zeolitici (β, ferrierite, Y e mordenite) (Schema 4 a, b) [20, 21]. La β si dimostra la più attiva e selettiva, con rese in α-terpineolo e nel corrispondente acetato del 48% e del 29%, rispettivamente. Un altro alcool usato come fragranza è il diidromircenolo. Può essere ottenuto per idratazione del diidromircene, sempre su zeolite β (conv. 64%, sel. 92%) (Schema 4c) [22].

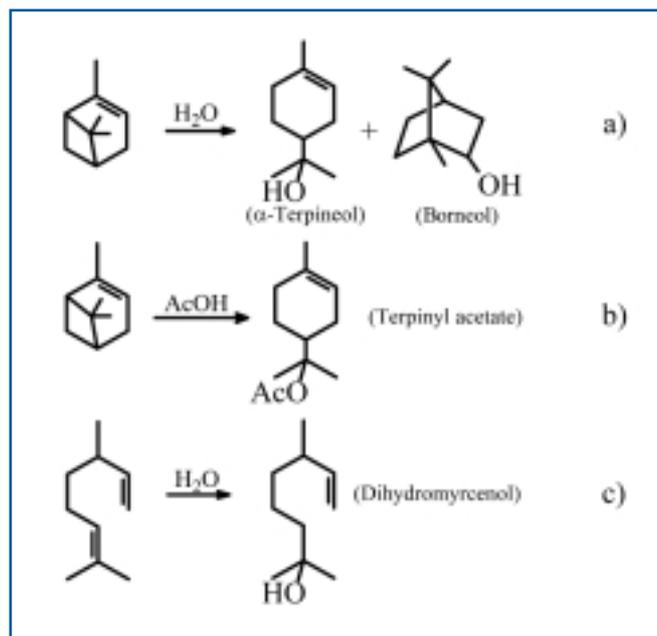
Due aspetti delle reazioni di isomerizzazione, idratazione e acetossilazione meritano attenzione. Il primo consiste nelle elevate quantità di catalizzatore necessarie per avere cinetiche ragionevoli, essendo le temperature di reazione relativamente basse. La zeolite β è, infatti, impiegata con un rapporto in peso rispetto al substrato compreso nell'intervallo 0,5-2. Il secondo è che l'ottimizzazione del rapporto Si/Al ha conseguenze maggiori per le prestazioni del catalizzatore, più per i suoi effetti sull'idrofobicità dei pori (generalmente benefica) che per quelli sulla densità dei siti acidi.

#### Ossidazioni catalizzate da Ti-zeoliti

Per quanto riguarda le ossidazioni catalizzate, gli studi sono inferiori in numero e con caratteristiche di minore sistematicità rispetto a quelli con zeoliti acide. Danno talvolta la sensazione di essere dei test sporadici, condotti più per saggiare le potenzialità del nuovo materiale che per finalità concrete. I catalizzatori sono generalmente Ti-zeoliti o Ti-silicati mesoporosi; l'ossidante è l'acqua ossigenata e, in alcuni casi, il *t*-butilidropersossido (TBHP). In mancanza di indicazioni esplicite nel testo, si sottintende che l'ossidante è l'acqua ossigenata.

#### Ossidazione di carboidrati e polioli

L'interesse per l'ossidazione dei carboidrati nasce dalla possibilità di ottenere prodotti utili, da risorse rinnovabili disponibili in abbondanza. L'ossidazione dei legami C(2)-C(3) nell'amido

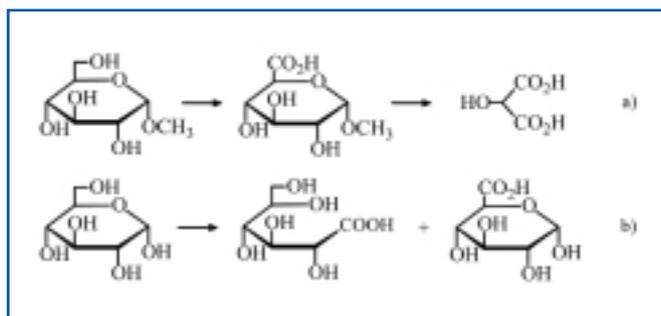


Schema 4 - Sintesi di α-terpineolo, terpinil acetato e diidromircenolo

e nell'inulina può produrre, ad esempio, poliacetati con buone proprietà sequestranti nei confronti del calcio [23]. Dal glucosio si possono ottenere gli acidi gluconico, arabinonico, glucarico e chetoglucarico. Generalmente i catalizzatori sono metalli nobili supportati, capaci di utilizzare l'ossigeno molecolare. Sono apparsi anche alcuni lavori sulle Ti-zeoliti e sui Ti-silicati mesoporosi. In questo caso l'ossidante è l'acqua ossigenata.

Nell'ossidazione del glucosio, del saccarosio e del trealosio sono stati studiati la Ti-MCM-41 e diverse Ti-zeoliti: TS-1, Ti-L, Ti-Y, Ti-MOR [23, 24]. I risultati, in alcuni casi, potrebbero essere inficiati dalla natura incerta del materiale utilizzato (Ti-L, Ti-Y, Ti-MOR) [24]. Nell'ossidazione del metil α-D-glucopiranoside, la Ti-MCM-41 catalizza prevalentemente la formazione dell'acido metil glucuronico e di quantità inferiori d'acido tartarico (Schema 5a). In realtà, il vero catalizzatore è stato identificato nelle specie di Ti<sup>(IV)</sup>, rilasciate in soluzione dalla Ti-MCM-41. Questa partecipa anch'essa alla catalisi, ma in misura minore. Nell'ossidazione del saccarosio e del trealosio in condizioni analoghe, si osservano prevalentemente i prodotti di degradazione: acidi mono e dicarbossilici C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tra cui gli acidi glicolico, tartarico e tartronico [23]. Nell'ossidazione del D-glucosio catalizzata da Ti-zeoliti si forma prevalentemente l'acido gluconico, oltre agli acidi glucuronico, tartarico, glicerico e glicolico (Schema 5b). Il fatto che in queste reazioni la TS-1, che ha pori medi, mostri un'attività simile a quella delle Ti-zeoliti a pori larghi fa ritenere che la reazione abbia luogo sulla superficie esterna dei cristalliti, senza escludere l'azione di specie Ti<sup>(IV)</sup> solubili [24].

Come esempio di reazione dei polioli, può essere menzionata l'ossidazione della glicerina, un composto la cui disponibilità crescerà parallelamente al crescere dei consumi di acidi grassi naturali. I catalizzatori provati sono la TS-1 e una serie di altre zeoliti sostituite con metalli diversi. In tutti i casi, i prodotti principali sono stati l'acido formico e i suoi esteri. Solo con catalizzatori mesoporosi è stata osservata una certa selettività a gliceraldeide, diidrossiacetone ed acido glicerico [25].



Schema 5 - Ossidazione del metil  $\alpha$ -D-glucopiranoside catalizzata da Ti-MCM-41

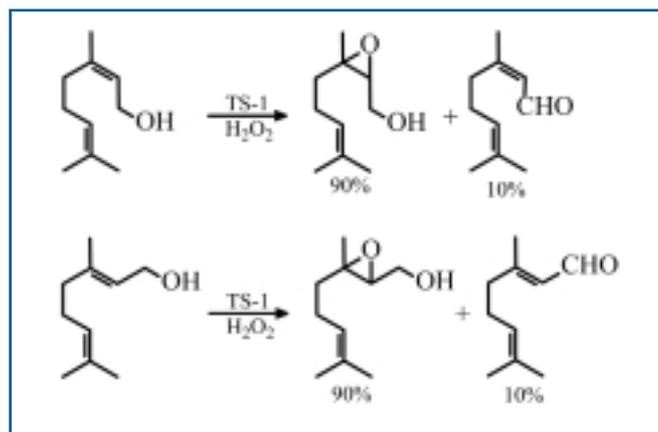
### Ossidazione di composti insaturi

L'eossidazione degli esteri grassi insaturi permette di ottenere composti impiegati come additivi e stabilizzanti di polimeri clorurati. L'ossidante è generalmente l'acido performico, un reagente potenzialmente instabile e che, per questa ragione, è prodotto *in situ* da acqua ossigenata ed acido formico. Recentemente è stato riportata l'eossidazione diretta, senza il bisogno dell'acido formico, resa possibile dall'impiego di Ti- $\beta$  e Ti-MCM-41 come catalizzatori [26, 27]. È interessante notare come il semplice passaggio da Ti- $\beta$  relativamente idrofila (preparata in ambiente OH-) ad una più idrofoba (preparata in ambiente F-), aumenti sia la conversione che la selettività di un fattore tre. L'importanza del ruolo delle proprietà superficiali nella catalisi si desume anche dalla minore efficienza dell'idrofila Ti-MCM-41, sebbene questa abbia pori più larghi e quindi più adatti alla diffusione di reagenti e prodotti relativamente pesanti. Conversioni e selettività più alte sono ottenute con ambedue i catalizzatori, se si sostituisce il TBHP all'acqua ossigenata, particolarmente con la Ti-MCM-41, a conferma delle osservazioni appena fatte.

L'eossidazione del *cis*- e *trans*-geraniolo su TS-1 procede con grande regio-, chemo- e stereo-selettività, in analogia con i catalizzatori omogenei ed i peracidi (Schema 6) [28]. La reazione interessa solo il doppio legame in posizione allylica, lasciando inalterata l'insaturazione in posizione 6. Generalmente, l'ossidazione del gruppo alcolico procede in maniera quasi trascurabile, con l'eccezione degli alcoli allylici in cui il doppio legame è stericamente ingombrato, nel qual caso la funzione alcolica compete con successo per l'ossidazione.

Il limonene, il canfene ed il terpineolo sono ossidati facilmente con acqua ossigenata, in presenza di Ti- $\beta$  (Schema 7) [29]. In quelli che sembrano più dei test sulle potenzialità di un nuovo materiale che sintesi finalizzate, rese e selettività appaiono promettenti. Nelle stesse condizioni,  $\alpha$ -pinene e  $\beta$ -pinene sono inerti. È interessante notare come il limonene, il quale, a differenza del geraniolo, è sprovvisto di un gruppo alcolico che assista l'attacco sul doppio legame allylico, produca una miscela di due epossidi (Schema 7a). Dal terpineolo, oltre all'eossido, si forma anche il cineolo, prodotto per attacco interno acido-catalizzato dell'ossidante sull'anello ossiranico (Schema 7c). Dal canfene, per riarrangiamento acido dell'eossido, si ottiene con elevata selettività l'aldeide canfolonica, utilizzata come intermedio nell'industria profumiera per produrre il santolo (frangenza di sandalo) (Schema 7b).

In queste due reazioni la Ti- $\beta$  si comporta da catalizzatore bifunzionale, acido e di ossidazione. Più in generale, tutte le Ti-zeoliti sono caratterizzate in varia misura da una moderata acidità, che ha diverse origini: i siti di Brønsted costituiti dalla



Schema 6 - Ossidazione del geraniolo catalizzata da TS-1

specie attiva Ti-OOH e dai gruppi Si-OH in posizione difettiva e i siti di Lewis costituiti dal Ti. Nel caso in cui l'acidità sia una proprietà non desiderata e si voglia ottenere l'eossido, essa può essere neutralizzata per aggiunta in reazione di piccole quantità di basi o sali dei metalli alcalini [30].

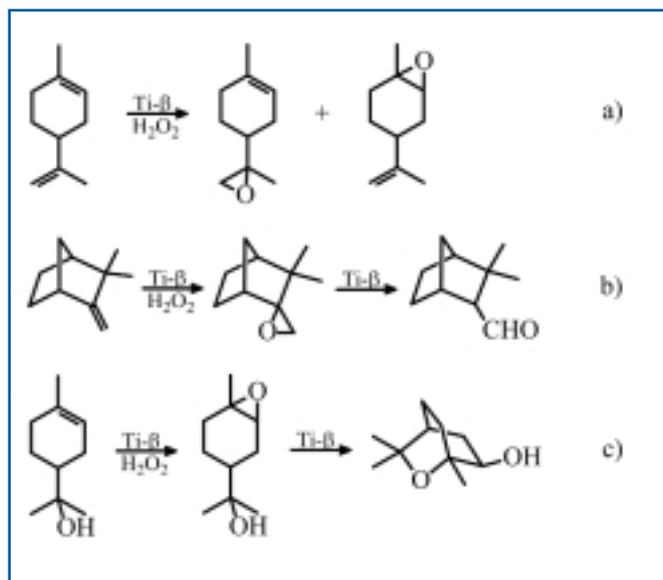
Due lavori recenti si occupano specificamente della sintesi diretta dell'aldeide canfolonica dall' $\alpha$ -pinene, senza la necessità di passare preventivamente per l'isomerizzazione a canfene, seguita dall'eossidazione e poi dal riarrangiamento (Schemi 3 e 7b) [31, 32]. I catalizzatori sono Ti-HMS e M-Ti-MCM-41 (in cui M = Fe<sup>+3</sup>, Al<sup>+3</sup>, B<sup>+3</sup>), che nella reazione esplicano proprietà bifunzionali. Gli ossidanti sono TBHP (di preferenza) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Utilizzando Ti-HMS e Ti-MCM-41, è già sufficiente la moderata acidità di Lewis prodotta dalla presenza del Ti. Nel M-Ti-MCM-41, l'acidità è aumentata di proposito introducendo un metallo trivalente, operazione che tuttavia non fa che peggiorare le prestazioni già buone del Ti-silicato.

Il nuovo procedimento è interessante anche dal punto di vista ambientale, tenendo conto che nel processo tradizionale, in cui si procede per step successivi condotti separatamente, il riarrangiamento dell'eossido del canfene richiede la catalisi di acidi di Lewis, quali ZnBr<sub>2</sub> e ZnCl<sub>2</sub>. A questo proposito, può essere interessante ricordare che ottimi risultati sono stati ottenuti con catalizzatori zeolitici, quali la USY e la Ti- $\beta$ , utilizzate ambedue come acidi di Lewis solidi in sostituzione degli alogenuri solubili [33, 34].

Per finire, l'ossidazione del linalolo con TBHP catalizzata da Ti- $\beta$  o Ti-MCM-41, produce una miscela di due derivati del furano e del pirano, aventi profumo di rosa (Schema 8) [35]. La reazione avviene per l'attacco interno dell'ossidante sull'anello ossiranico, prodotto primario dell'ossidazione. A differenza dell'eossidazione del geraniolo, il doppio legame interessato è quello più sostituito e non quello in posizione allylica. È probabile che la vicinanza di un metile destabilizzi la coordinazione del gruppo alcolico sul sito attivo, indispensabile per orientare l'ossidazione sul doppio legame vicinale.

### Conclusioni

Sono state omesse dalla rassegna le reazioni che coinvolgono solo indirettamente le sostanze naturali. Un caso tipico è l'idrossimetilazione del furfurolo a 2,6-diidrossimetilfurano, catalizzata da mordenite acida. Ritengo che gli esempi citati siano sufficienti per una prima valutazione e per trarre alcune conclusioni di carattere generale.

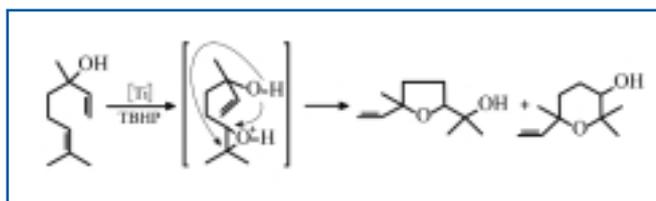


Schema 7 - Ossidazione del limonene, canfene e terpineolo catalizzata da Ti-β

Alla luce dei successi avuti in raffineria e in petrolchimica, è innanzi tutto lecito domandarsi quali siano le prospettive dei catalizzatori zeolitici in sintesi organica. Su un piano generale, senza fare distinzione tra sostanze naturali e non, la risposta non può che essere positiva, se non altro alla luce dei processi già realizzati (acilazione dell'anisolo e del veratrolo, idrossilazione del fenolo). Per quanto riguarda in modo specifico le trasformazioni dei prodotti naturali, è difficile andare oltre una risposta di principio. Sono pochissimi, infatti, i casi in cui gli studi si spingono sufficientemente in profondità. Possono essere citate la sintesi degli alchil glicosidi e del diidromircenolo, l'isomerizzazione dell' $\alpha$ -pinene e dell'eossido del canfene, in cui le zeoliti dimostrano di essere in varia misura catalizzatori promettenti. Anche negli altri casi, comunque, le zeoliti fanno intravedere potenzialità interessanti. Queste considerazioni, ricomprese nel quadro più generale della chimica fine e secondaria in cui i catalizzatori zeolitici, sia acidi che redox, hanno dimostrato di poter generare processi commerciali più semplici e più puliti, incoraggiano l'intensificazione degli studi nell'area delle sostanze naturali, con scelte mirate.

Un grosso limite dei catalizzatori zeolitici risiede nella loro natura di materiali microporosi (ca.  $<7,5 \text{ \AA}$ ). Non solo la sezione delle molecole reagenti deve essere compatibile con il diametro del poro, ma anche il peso molecolare non può oltrepassare certi limiti, per non incorrere in severe restrizioni di tipo diffusionale. Se è vero che in alcune reazioni, la superficie interessata alla catalisi appare essere quella esterna ai cristalliti, queste non possono restare che delle eccezioni.

Quest'osservazione ne porta ad una seconda e cioè alla necessità di disporre di catalizzatori mesoporosi (20-100  $\text{\AA}$ ), acidi e redox, che siano stabili e le cui proprietà superficiali siano modulabili sulle caratteristiche della reazione. Quelli disponibili, essenzialmente silicoalluminati e metallosilicati delle famiglie HMS e MCM-41, sono strutturalmente instabili in condizioni idrolitiche, tendono a rilasciare in soluzione il metallo di transizione, sono eccessivamente idrofili. Un'alternativa che abbia validità generale non può consistere nei materiali mesoporosi ibridi inorganici/organici. Il costo e le difficoltà di rigenerazione (quella termica è difficilmente proponibile) ne possono sugge-



Schema 8 - Ossidazione del linalolo catalizzata da Ti-β e Ti-MCM-41

rire l'uso solo in casi molto particolari. Una soluzione di validità generale non può che risiedere nella preparazione di nuovi materiali mesoporosi inorganici, che possedano le caratteristiche già evidenziate. È possibile che un primo passo in questa direzione sia stato fatto recentemente [36].

Si è accennato più volte nel corso di quest'articolo al ruolo delle proprietà superficiali nella catalisi. Ciò diventa comprensibile alla luce del legame esistente tra superficie, adsorbimento e prestazioni, un aspetto questo della catalisi zeolitica spesso sottovalutato a favore di altri, ad esempio la forza e il numero dei siti acidi. In realtà, l'adsorbimento dei reagenti e dei prodotti ricopre un ruolo primario, particolarmente nella trasformazione delle sostanze naturali. Al riguardo valgono le considerazioni seguenti:

- le dimensioni molecolari dei reagenti e dei prodotti sono paragonabili al diametro dei pori;
- ciò comporta che il fisisorbimento interessi sostanzialmente tutta la molecola dell'adsorbato e non solo una sua sezione ridotta. Per certi aspetti, l'adsorbimento nelle zeoliti è assimilabile a quello della solvatazione nei liquidi;
- i calori di adsorbimento possono raggiungere valori molto elevati, 60-100 kJ/mole, paragonabili alle energie di attivazione di molte reazioni (Supponendo di operare nelle condizioni di validità della legge cinetica  $r=k_{app}c$ , in cui  $c$  è la concentrazione nella fase liquida,  $k_{app}$  è il prodotto della costante cinetica vera per la costante di adsorbimento, ed  $E_{app}=E_r+\Delta H_{ads}$ );
- la ripartizione dei reagenti e dei prodotti, tra il solvente e il volume dei pori, è governata dalle affinità con i due ambienti. Spingendo oltre il concetto, la zeolite si comporta sostanzialmente come un "solvente solido" in competizione con il "solvente liquido" esterno.

Queste considerazioni giustificano l'attenzione richiesta dalla scelta del solvente e dall'ottimizzazione delle proprietà superficiali della zeolite, soprattutto se sono coinvolti reagenti con polarità contrastanti, come nell'alchilazione del glucosio e nell'idratazione del diidromircene. Le due reazioni riescono con difficoltà su un catalizzatore idrofilo, a causa dell'adsorbimento preponderante di un componente, il glucosio e l'acqua, rispettivamente. In effetti, diminuendo l'idrofilicità dei pori ha reso possibili sensibili miglioramenti delle prestazioni catalitiche, in ambedue le reazioni. Ciononostante, esistono anche casi in cui il fenomeno dell'adsorbimento selettivo può costituire un'opportunità, ad esempio nell'eossidazione del pinene. La scelta di un solvente polare (metanolo, acetonitrile) e di un catalizzatore idrofobo (TS-1 e, in minor misura, Ti-β), favorisce l'adsorbimento e quindi la concentrazione dell'olefina, di natura apolare, nei canali zeolitici idrofobi vicino alle specie attive, con effetti benefici sulla velocità di reazione.

In conclusione, esistono già diverse zeoliti a pori larghi compatibili, in linea di principio, con la realizzazione di numerose trasformazioni di prodotti naturali. Gli esempi disponibili indicano

l'importanza di modulare con attenzione le proprietà superficiali (metodo di sintesi, dealuminazione, trattamenti con agenti idrofobi o idrofili), per ottimizzarne le prestazioni. Tuttavia, per poter operare con prospettive più ampie, è necessario disporre di materiali mesoporosi, sia acidi che redox, caratterizzati da dimensione dei pori, stabilità e proprietà superficiali adatte alla varietà dei numerosi composti naturali.

## Bibliografia

- [1] P.B. Venuto, P.S. Landis, in *Advances in Catalysis*, D.D. Eley *et al.* (Eds.), Academic Press, New York, 1968, Vol. 18, 259.
- [2] P.B. Venuto, *Microporous Mater.*, 1994, **2**, 297.
- [3] B. Chiche *et al.*, *J. Org. Chem.*, 1986, **51**, 2128.
- [4] M.G. Clerici, *Topics Catal.*, 2000, **13**, 373.
- [5] M.G. Clerici, Aromatic Ring Hydroxylation, in *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, R. Sheldon, H. van Bekkum (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 2001, 538.
- [6] M.G. Clerici, *Chimica e Industria*, 2001, **83**, 45.
- [7] W.M. Meier, D.H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3<sup>rd</sup> Revised Edition, Butterworth-Heinemann, London, 1992.
- [8] A. Corma *et al.*, *J. Catal.*, 1996, **161**, 713.
- [9] J.F. Chapat *et al.*, *J. Catal.*, 1999, **185**, 445.
- [10] M.A. Camblor *et al.*, *J. Catal.*, 1997, **172**, 76.
- [11] W.M. Van Rhjin *et al.*, *Chem. Commun.*, 1998, 317.
- [12] W.D. Bossaert *et al.*, *J. Catal.*, 1999, **182**, 164.
- [13] M.d.S. Machado *et al.*, *Appl. Catal. A*, 2000, **203**, 321.
- [14] J. Aracil *et al.*, *Zeolites*, 1992, **12**, 233.
- [15] A.E.W. Beers *et al.*, *Catal. Today*, 2001, **66**, 175.
- [16] A.R.A.S. Deshmukh *et al.*, *Catal. Letters*, 2000, **64**, 247.
- [17] A.I. Allahverdiev *et al.*, *J. Catal.*, 1999, **185**, 352.
- [18] C.M., López *et al.*, *Appl. Catal. A*, 1998, **173**, 75.
- [19] C.M., López *et al.*, *Catal. Letters*, 1999, **62**, 221.
- [20] J. van der Waal *et al.*, *J. Mol. Catal.*, 1996, **105**, 185.
- [21] G.J. Gainsford *et al.*, *Appl. Catal. A*, 2001, **209**, 269.
- [22] P. Botella *et al.*, *Appl. Catal. A*, 2000, **203**, 251.
- [23] E.J.M. Mombarg *et al.*, in *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals IV*, H.U. Blaser (Eds.), Stud. Surf. Sc. Catal., Elsevier, Amsterdam, 1997, vol. 108, 885.
- [24] A. Martínez Velarde *et al.*, *J. Mol. Catal. A*, 2000, **157**, 225.
- [25] P. McMorn *et al.*, *Catal. Letters*, 1999, **63**, 193.
- [26] T. Blasco *et al.*, *Chem. Commun.*, 1996, 2367.
- [27] M.A. Camblor *et al.*, *Chem. Commun.*, 1997, 795.
- [28] R. Kumar *et al.*, *Chem. Commun.*, 1995, 1315.
- [29] J.C. Van der Waal *et al.*, *Appl. Catal. A*, 2001, **209**, 269.
- [30] M.G. Clerici, P. Ingallina, *J. Catal.*, 1993, **140**, 71.
- [31] D. Trong On *et al.*, *Catal. Lett.*, 1997, **44**, 171.
- [32] Y.W. Suh *et al.*, *J. Mol. Catal. A*, 2001, **174**, 249.
- [33] W.F. Hoelderich, G. Heitmann, *Catal. Today*, 1997, **38**, 227.
- [34] P.J. Kunkeler *et al.*, *Catal. Letters*, 1998, **53**, 135.
- [35] A. Corma *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995, 1635.
- [36] Z. Zhan *et al.*, *Microp. Mesopor. Mater.*, 2001, **48**, 181.