

155

151

ISTITUTO LOMBARDO DI SCIENZE E LETTERE
Estratto dai *Rendiconti*, Cl. di Scienze — Vol. LXXVIII, Fasc. I — 1944-45.

FUNZIONI CINETICHE E DI RIPARTIZIONE DELLE
MASSE NELLE CATENE DI REAZIONI SUCCESSIVE
TRA OSSIDO DI ETILENE ED ALCOLI

Nota II del S. C. GIULIO NATTA e M. SIMONETTA



ULRICO HOEPLI
Libraio dell' Istituto Lombardo di Scienze e Lettere

MILANO
1944 - 45

FUNZIONI CINETICHE E DI RIPARTIZIONE DELLE MASSE NELLE CATENE DI REAZIONI SUCCESSIVE TRA OSSIDO DI ETILENE ED ALCOLI

Nota II del S. C. GIULIO NATTA e M. SIMONETTA

(presentata il 24 marzo 1945)

Sunto. — Si sono continuate le ricerche, già pubblicate in una nota precedente, sulle equazioni di ripartizione delle specie molecolari nei prodotti di una catena di reazioni successive in funzione della variazione della concentrazione di una delle specie reagenti, e si sono confermati i risultati allora ottenuti, senza però ricorrere ad alcun presupposto cinetico, ma integrando delle equazioni differenziali di variazione di massa indipendenti dalla variabile tempo.

Si sono applicate le formule teoriche al caso pratico delle reazioni tra ossido di etilene ed alcoli e si è confermata la loro validità.

Dalle costanti di ripartizione si è giunti alla determinazione delle costanti cinetiche e si è osservato un notevole aumento delle costanti di velocità di una singola reazione quando questa è intermedia nella catena, rispetto a quando ne rappresenta l'inizio, confermando la maggiore reattività delle molecole, che allo stato nascente si comportano come maggiormente attivate.

Molte reazioni della chimica organica, che determinano la formazione di macromolecole, sono caratterizzate da catene di reazioni successive, il cui meccanismo cinetico non è stato sinora del tutto chiarito.

Tra le reazioni di tale tipo furono oggetto di maggiori studi quelle di polimerizzazione ed in particolare quelle di formazione di alti polimeri vinilici (come ad es. polistiroli, polimetacrilati, ecc.) che presentano, oltre ad interesse teorico generale, anche una particolare importanza pratica. Il loro complicato meccanismo cinetico è stato interpretato scindendo il complesso delle reazioni successive in tre fasi distinte: la prima corrispondente alla reazione, per lo più lenta, di inizio della catena, la seconda rapidissima di accrescimento, la terza, infine, pure rapidissima, di rottura della catena.

Mentre per la prima reazione, che risulta per lo più di primo ordine, è possibile determinare in alcuni casi con esattezza le costanti di velocità, per quelle invece di accrescimento, sia pure considerate come una reazione unica, e per quella di rottura si riesce solo a determinare il rapporto tra le relative costanti di velocità. Non si ha poi nessun dato sulla velocità delle reazioni singole, sempre rapidissime, con cui da un anello della catena si passa al successivo, e sull'influenza del peso molecolare del polimero in accrescimento sia sulla velocità istantanea di accrescimento sia su quella di rottura.

La rapidità di tali reazioni e le insormontabili difficoltà analitiche per separare i singoli termini della catena rendono, per gli alti polimeri, estremamente difficile lo studio sperimentale del problema.

Può apparire perciò interessante lo studio di reazioni per le quali siano, in determinate condizioni, facilmente isolabili le specie molecolari corrispondenti alle singole reazioni successive, allo scopo di determinare la velocità di reazione dei singoli stadi elementari di accrescimento. A tale fine abbiamo intrapreso lo studio della cinetica della reazione dell'ossido di etilene con gli alcoli.

Le successive reazioni, come è noto, sono le seguenti:

- (1) $R-OH + (CH_2-CH_2)O = ROCH_2-CH_2-OH$
- (2) $ROCH_2-CH_2-OH + (CH_2-CH_2)O = RO-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-OH$
- (3) $R(OCH_2-CH_2)_{n-1}OH + (CH_2-CH_2)O = R(OCH_2-CH_2)_nOH$

e possono portare alla formazione di prodotti a peso molecolare elevatissimo, come nelle classiche reazioni di polimerizzazione a catena, quando si operi in presenza di un eccesso di ossido di etilene, mentre operando in presenza di un eccesso di alcole si ottengono prodotti a peso molecolare più basso.

In quest'ultimo caso è possibile isolare, per distillazione nel vuoto, i singoli prodotti corrispondenti a ciascuna delle prime tra le reazioni successive.

Comunque si operi non si ottiene mai un singolo composto ma una miscela di prodotti a peso molecolare diverso, le cui proporzioni dipendono dalle condizioni sperimentali.

Composizione dei prodotti di reazione.

Già da una prima serie di esperienze orientative, fatte presso questo Istituto in collaborazione col Dott. Lavacchiello operando in presenza di quantità non elevatissime di ossido di etilene, si era osservato che la composizione dei prodotti della reazione di-

pendeva prevalentemente dalla quantità di alcole che aveva reagito, e risultava quasi indipendente dal tempo occorso per giungere a tale risultato. Operando a temperatura alta in breve tempo od a temperatura bassa per lunghi tempi, oppure anche a temperatura bassa in presenza di tracce di catalizzatori per ridurre il tempo di reazione, si ottengono prodotti la cui composizione e quindi il peso molecolare medio, dipendono principalmente dalla quantità di ossido di etilene che ha reagito.

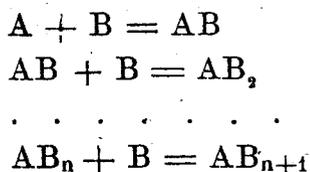
Tale comportamento, che appare notevolmente diverso da quello delle classiche reazioni a catena per le quali l'aumento di temperatura porta ad un abbassamento del peso molecolare medio del prodotto, fa pensare che la reazione di condensazione dell'ossido di etilene con gli alcoli non presenti il classico meccanismo delle reazioni a catena, che è caratterizzato da velocità di accrescimento elevatissima, ma piuttosto quello di una serie di reazioni successive, per ciascuna delle quali il calore apparente di attivazione risenta meno fortemente dell'energia sviluppata nella reazione immediatamente precedente.

Siccome le diverse costanti di velocità di reazione variano tutte nello stesso senso con la temperatura, è logico prevedere, nel caso che i calori di attivazione delle singole reazioni siano poco diversi tra di loro, che pure i rapporti tra le costanti di velocità di reazione variano poco, a differenza delle costanti stesse, con il variare della temperatura.

Le prime esperienze effettuate dal Dott. Lavacchiello si prestavano poco a delle misure cinetiche, dato che non si era tenuto esatto conto del tempo di reazione, ma si era proceduto in ogni prova sino a che aveva reagito una certa quantità di ossido di etilene.

Per la interpretazione dei risultati non si potevano adottare le classiche leggi cinetiche; ma delle leggi di ripartizione quali risultano in una pubblicazione di uno di noi ⁽¹⁾.

A tali leggi di ripartizione si può giungere anche attraverso altre vie. Consideriamo la catena di reazioni:



⁽¹⁾ G. NATTA, *Leggi di ripartizione delle singole specie molecolari nei prodotti di una catena di reazioni successive*. Questi Rendiconti.

dove con A intendiamo le molecole di alcole e con B quelle di ossido di etilene.

Indicando con X_1, X_2, \dots, X_n la quantità, espressa in moli, rispettivamente di AB, AB_2, \dots, AB_n , formata durante il corso considerato della reazione e con $C_{AB}, C_{AB_2}, \dots, C_{AB_n}$ le loro concentrazioni effettive si ha

$$(4) \quad \begin{aligned} x_1 &= \sum_1^{\infty} C_{AB_x} \\ x_2 &= \sum_2^{\infty} C_{AB_x} \\ &\dots \dots \dots \\ x_n &= \sum_n^{\infty} C_{AB_x} \end{aligned}$$

Siccome la quantità presente è eguale a quella formata meno quella decomposta, risulta:

$$C_{AB} = \sum_1^{\infty} C_{AB_x} - \sum_2^{\infty} C_{AB_x} = x_1 - x_2$$

e in generale

$$(5) \quad C_{AB_n} = x_n - x_{n+1}$$

Poichè la concentrazione di B agisce con lo stesso ordine su tutte le reazioni della catena la sua concentrazione non ha influenza sulle variazioni delle concentrazioni di una qualsiasi delle specie molecolari, se quest'ultima viene espressa non in funzione tempo, ma in funzione di quella di un'altra specie molecolare qualsiasi tra quelle che partecipano alla reazione con B.

Si possono allora scrivere delle equazioni differenziali di variazioni di massa:

$$(6) \quad \frac{dx_2}{dx_1} = k_2 \frac{x_1 - x_2}{a_0 - x_1}$$

dove con a_0 si intende la concentrazione iniziale di A, nel nostro caso dell'alcool.

Integrando si ha:

$$x_2 = a_0 + \frac{(a_0 - x_1)^{k_2}}{(k_2 - 1) a_0^{k_2 - 1}} - \frac{k_2 (a_0 - x_1)}{k_2 - 1}$$

Per integrazione delle equazioni differenziali relative alle reazioni successive:

$$(8) \quad \frac{dx_n}{dx_1} = k_n \frac{x_{n-1} - x_n}{a_0 - x_1}$$

si ottengono delle equazioni che esprimono x_2, x_3, \dots, x_n in funzione di x_1 .

$$(9) \quad x_2 = a_0 - \frac{k_2 k_3}{(1 - k_3)(1 - k_2)} (a_0 - x_1) -$$

$$- \frac{k_3}{(k_2 - 1)(k_2 - k_3)} \frac{(a_0 - x_1)^{k_2}}{a_0^{k_2 - 1}} - \frac{k_2}{(k_3 - 1)(k_3 - k_2)} \frac{(a_0 - x_1)^{k_3}}{a_0^{k_3 - 1}}$$

$$(10) \quad x_n = a_0 \left[1 + (\alpha_1)_n \frac{a_0 - x_1}{a_0} + (\alpha_2)_n \left(\frac{a_0 - x_1}{a_0} \right)^{k_2} + \right.$$

$$\left. + \dots + (\alpha_n)_n \left(\frac{a_0 - x_1}{a_0} \right)^{k_n} \right]$$

dove:

$$(11) \quad (\alpha_m)_n = \frac{k_2 k_3 \dots k_n}{k_m (k_m - 1) (k_m - k_2) \dots (k_m - k_n)} (-1)^n$$

dove al denominatore si intende cancellato il termine $k_m - k_m$.

Tali espressioni equivalgono a quelle già dimostrate in altra pubblicazione di uno di noi che abbiamo ricavato qui per altra via senza partire da una impostazione cinetica e quindi evitando di considerare sin dall'inizio la variabile tempo. Le formule precedenti sono applicabili quando le diverse costanti di ripartizione sono diverse tra di loro. Nel caso invece che $k_2 = k_3 = \dots = k_n = 1$ ossia che le costanti di ripartizione siano eguali tra di loro ed eguali ad 1, si devono impiegare le equazioni indicate nel lavoro già citato di uno di noi, che potrebbero essere ricavate qui analogamente alle (7), (10), in base ad integrazione delle equazioni differenziali di ripartizione (6) ed (8).

$$(12) \quad x_n = a_0 - \left(1 + \ln \frac{a_0}{a_0 - x_1} + \frac{\left(\ln \frac{a_0}{a_0 - x_1} \right)^2}{2} + \dots + \frac{\left(\ln \frac{a_0}{a_0 - x_1} \right)^{n-1}}{(n-1)!} \right) (a_0 - x_1).$$

Per quanto riguarda C_{AB_n} , essendo

$$C_{AB_n} = x_n - x_{n+1}$$

risulta in quest'ultimo caso :

$$(13) \quad C_{AB_n} = C_A \frac{\left(\ln \frac{a_0}{a^0 - x_1} \right)^n}{n!}$$

Per le reazioni da noi studiate tra ossido di etilene ed alcoli si sono trovati valori di k_2 diversi da 1, e delle successive costanti diverse tra loro ed abbiamo perciò potuto applicare per esso le formule (7), (10).

Riportiamo i risultati di alcune prove effettuate dal Dott. Lavacchiello (tabella 1) e di altre effettuate da noi (tabella 2).

TABELLA I.

Alcool impiegato	t	% in peso di ossido nella miscela iniziale	Bilancio dell'ossido di etilene				k_2
			non reagito	reagito a etere del monoglicol	reagito a etere del diglicol	reagito a etere del triglicol	
metanolo	200°	10	—	91	5.9	—	0.5
metanolo	200°	20	—	83.5	12.1	1.2	0.5
metanolo	200°	30	—	80.4	14.4	3.2	0.5
metanolo	200°	40	—	70.5	19.5	6	0.5

TABELLA II.

Alcool impiegato	t	% in peso di ossido nella miscela iniziale	Bilancio dell'ossido di etilene					costanti di ripartizione	
			non reagito	reagito a etere del monoglicol	reagito a etere del diglicol	reagito a etere del triglicol	reagito a etere del tetraglicol	k_2	k_3
metanolo	130°	40	59	37.75	4.1	0.81	n. d.	0.5	1.5
metanolo	150°	40	24.5	62	12.2	2.3	»	0.5	1.5
metanolo	175°	40	8.99	70.3	18.3	3.65	»	0.5	1.5
etere monometilico del monoglicol	200°	40	81.9	—	13.1	3.2	1.61	2	—
etere monometilico del monoglicol	220°	40	65.85	—	20.2	9.2	4.07	2	—
etere monometilico del diglicol	220°	48.5	88.7	—	—	5.1	2.5	1.5	—

Da tali prove risulta che le costanti di ripartizione variano per i termini successivi della catena tendendo ad aumentare (cioè $k_3 > k_2$).

Mentre per la reazione con il metanolo k_2 è minore di 1, per quella con gli eteri k_2 è maggiore di 1. La temperatura sembra influire pochissimo sui valori delle costanti di ripartizione e ciò dimostrerebbe che i calori di attivazione assumono per le diverse reazioni successive praticamente gli stessi valori.

Determinazione delle costanti di velocità di reazione.

Parte sperimentale.

In un autoclave di acciaio inossidabile della capacità di litri 2, munito di regolatore automatico di temperatura, venivano introdotti 1 Kg. di miscela di composizione nota di alcole e di ossido di etilene. Si interrompeva la reazione condotta a temperatura costante dopo un certo tempo e si procedeva all'analisi per accurata rettifica dei prodotti della reazione con colonne corrispondenti a 8,5 piatti teorici operando con forte riflusso. L'ossido di etilene e l'alcole inalterati venivano determinati, oltre agli eteri metilici del mono-, di- e tri-glicol. La purezza delle diverse frazioni è stata controllata con misura dell'indice di rifrazione. Nei casi in cui era presente una notevole quantità di etere del tri-glicol, si è proceduto per rettifica nel vuoto alla determinazione dei polimeri superiori, calcolati come eteri del tetra-glicol.

Per tener conto dell'influenza sulla reazione del tempo di riscaldamento e raffreddamento dell'autoclave, si è proceduto, in base alla determinazione del calore di attivazione della reazione e quindi della variazione di costante di velocità con la temperatura, alla determinazione dei tempi cinematicamente equivalenti, per la temperatura costante assunta per la reazione, ai tempi sperimentali di riscaldamento e raffreddamento a temperatura variabile. Si è così proceduto alla correzione dei tempi sperimentali di reazione a temperatura costante.

Nella tabella II sono indicate le composizioni dei prodotti della reazione ottenuti a diverse temperature dopo un tempo determinato. Nella tabella I sono indicati invece i prodotti della reazione condotta sino a quasi completa reazione di B, senza tener conto del tempo di reazione. I valori di quest'ultima tabella hanno permesso in base alle equazioni che esprimono le

leggi di ripartizione di stabilire la costanza dei rapporti $K_2 : K_1$, $K_3 : K_2, \dots$ e quindi di stabilire la esattezza della impostazione delle equazioni stesse.

Calcolo delle costanti di velocità.

Le leggi di ripartizione precedentemente esposte permettono di determinare la composizione dei prodotti della reazione in funzione della quantità di A che ha reagito, ma la semplice conoscenza delle costanti di ripartizione, pur rappresentando queste ultime dei rapporti tra costanti di velocità di reazione, non consente di stabilire il valore delle singole costanti di velocità e di determinare quindi i calori di attivazione.

Tale determinazione presenta un notevole interesse, e soprattutto interessante risulta il raffronto tra le costanti della velocità che si hanno per una determinata reazione qualora essa venga iniziata isolatamente, e qualora invece essa abbia luogo successivamente ad altre reazioni di una stessa catena.

La determinazione delle singole costanti di velocità risulta per una catena di reazione del tipo considerato assai difficile dato che C_B varia in modo complesso in funzione di t .

Se consideriamo però delle reazioni condotte in modo che solo una parte di B abbia reagito possiamo con sufficiente approssimazione porre $C_B = (b_0 - x_1 - x_2)$, trascurando i termini superiori a x_2 .

Possiamo allora considerare le equazioni cinetiche

$$(14) \quad dx_1 = K_1 (a_0 - x_1) (b_0 - x_1 - x_2) dt$$

$$(15) \quad dx_2 = K_2 (x_1 - x_2) (b_0 - x_1 - x_2) dt.$$

In base alle leggi di ripartizione precedentemente considerate possiamo esprimere x_2 in funzione di x_1 ,

$$(16) \quad x_2 = a^0 + \frac{(a_0 - x_1)^{k_2}}{(k_2 - 1) a_0^{k_2 - 1}} - \frac{k_2 (a_0 - x_1)}{k_2 - 1}$$

dove $k_2 = K_2 : K_1$. L'equazione (16) era stata già impostata da J. Stuurman ⁽²⁾. Scrivendo $(a_0 - x_1)^{k_2} = a_0^{k_2} \left(1 - \frac{x_1}{a_0}\right)^{k_2}$ e sviluppando in serie il termine $\left(1 - \frac{x_1}{a_0}\right)^{k_2}$ si ha:

⁽²⁾ J. Stuurman. Rec. Trav. Ch. Pays-Bas 55, 933 (1936).

$$(17) \quad (a_0 - x_1)^{k_2} = a_0^{k_2} \left(1 - \frac{k_2 x_1}{a_0} + \frac{k_2 (k_2 - 1) x_1^2}{2 a_0^2} + \dots \right).$$

Per valori piccoli di x_1 , notevolmente minori di 1, quali risultano riferendoci ad una mole di miscela impiegata, si possono trascurare i termini della serie di potenza superiore a 2. Sostituendo nella (16) risulta:

$$x_2 = \frac{k_2 x_1}{a_0} x_1^2.$$

Sostituendo tale valore di x_2 in funzione di x_1 , nella (14) e integrando risulta:

$$(18) \quad K_1 t = \frac{a_0}{k_2 \beta \cdot \gamma} \left\{ 2 \gamma \ln \frac{a_0 - x_1}{a_0} + \left(a_0 + \frac{a_0}{k_2} + \gamma \right) \ln \frac{\gamma - \frac{a_0}{k_2}}{\gamma - \frac{a_0}{k_2} - x_1} + \right. \\ \left. + \left(a_0 + \frac{a_0}{k_2} - \gamma \right) \ln \frac{x_1 + \frac{a_0}{k_2} + \gamma}{\frac{a_0}{k_2} + \gamma} \right\}.$$

dove:

$$\beta = a_0 + \frac{2 a_0^2}{k_2} - \frac{2 a_0 b_0}{k_2} \quad \gamma = \sqrt{\frac{a_0^2}{k_2^2} + \frac{2 a_0 b_0}{k_2}}.$$

È possibile così in base ai valori sperimentali di t , a_0 , b_0 , k_2 e x_1 , determinare la costante di velocità di reazione K_1 . Nota questa è possibile in base alle costanti di ripartizioni risalire alle costanti di velocità delle reazioni successive, essendo $K_n = k_n K_1$.

Riportiamo nella tabella III alcuni risultati relativi alla determinazione delle costanti di velocità K_1 e K_2 per alcune reazioni tra ossido di etilene con alcole metilico, etere metilico del mono-glicol, etere metilico del diglicol. Per queste ultime si è dovuto operare a temperature più alte che nel caso della reazione con alcole metilico, perchè la velocità di inizio della reazione è notevolmente minore e se si fosse operato alle stesse temperature usate per la reazione con il metanolo sarebbero occorsi tempi di reazione di settimane.

TABELLA III.

Costanti di velocità di reazione.

alcol impiegato	t	ore	$K_1 t$	K_1	K_2
metanolo	130°	9	0.868	0.0933	0.04665
metanolo	150°	9.3	2.378	0.264	0.132
metanolo	175°	5.1	5.906	1.157	0.5785
etere monometilico del monoglicol . .	200°	9	0.4284	0.0476	0.0952
etere monometilico del monoglicol . .	220°	8.9	0.885	0.995	1.990
etere monometilico del diglicol	220°	8.7	0.1128	0.01296	0.01943

Il calore di attivazione è risultato di circa 20.000 cal. per la reazione dell'ossido di etilene con l'alcole metilico e di 17.000 cal. per quella con l'etere del mono-glicol.

Interessante risulta il raffronto tra le costanti di velocità determinate per la reazione condotta partendo dagli eteri metilici del monoglicol e del diglicol con l'ossido di etilene, e quelle che si trovano per le stesse reazioni qualora gli eteri dei glicoli risultino come prodotti delle reazioni successive facendo reagire l'alcole metilico con l'ossido di etilene.

Si osservano infatti le seguenti costanti di velocità, riportate alla temperatura di 220° (tabella IV).

TABELLA IV.

Reazione	Costante di velocità nella reazione presa come inizio di catena	Costante di velocità nella reazione dentro la catena
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	0.995	4.5
$\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	0.01296	13.58

Per riferire le costanti di velocità alla stessa temperatura di 220° si è considerato un calore di attivazione di 20.000 cal. Il fatto che le costanti di velocità di reazione aumentino quando la sostanza reagente si trova in « stato nascente » è di notevole interesse. Nella reazione qui considerata la costante K_1 passa ad un valore cinque volte superiore quando fa parte intermedia di una catena di reazioni, mentre K_2 assume un valore oltre mille volte maggiore.

Non si può quindi considerare le catene di reazioni tra ossido di etilene ed alcoli come una serie di reazioni cineticamente indipendenti, ma piuttosto come un processo intermedio che presenta, in grado però ridotto, le caratteristiche delle classiche reazioni a catena. Per queste ultime le costanti di velocità delle singole reazioni assumono probabilmente valori centinaia di migliaia di volte superiori quando fanno parte della catena che quando ne rappresentano l'inizio.

Conclusioni.

Lo studio della catena di reazioni successive tra ossido di etilene con alcole metalico è stato impostato applicando delle leggi di ripartizione delle specie molecolari da noi espresse in funzione della quantità di alcole che ha reagito e si è confermata sperimentalmente la validità delle regole teoriche di ripartizione da noi stabilite.

Le costanti di velocità delle singole reazioni successive sono state determinate calcolando la costante di velocità della prima reazione e moltiplicando i valori così trovati per le singole costanti di ripartizione.

Si osserva un notevole aumento delle costanti di velocità di una singola reazione quando questa è intermedia nella catena, rispetto a quando ne rappresenta l'inizio, confermando la maggior reattività delle molecole nel cosiddetto « stato nascente ».

La catena di reazioni esaminate deve considerarsi come uno stadio intermedio di una catena di reazioni successive cineticamente indipendenti e le tipiche reazioni a catena. Essa però segue con ottima concordanza le leggi di ripartizione da noi stabilite per le catene di reazioni successive.

Milano, Istituto di Chimica Industriale del Politecnico e Centro Studi di Tecnologie chimiche del Consiglio Nazionale delle Ricerche.