

154

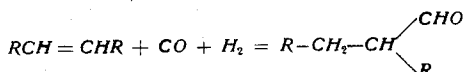
G. NATTA e E. BEATI

L'OSSOSINTESI E LA SUA CINETICA

La ossosintesi è una nuova reazione organica che consente di fissare un gruppo aldeidico ad un composto di natura olefinica per reazione sotto pressione con ossido di carbonio e idrogeno. Essa è stata osservata per la prima volta dalla Soc. Ruhrchemie pochi anni or sono nello studio di alcune anomalie verificatesi nelle sintesi Fischer, ma nulla è stato pubblicato sull'argomento.

Data l'importanza che tale sintesi può presentare in vari rami della chimica organica, si è ora ritenuto interessante studiarne la cinetica. E' risultato che questa decorre in modo anormale, poichè, pur trattandosi di una reazione che ha luogo con forte diminuzione di volume, essa decorre entro larghi intervalli di pressione come monomolecolare. La velocità di reazione in pratica non aumenta ulteriormente con l'aumentare, oltre un certo limite, della pressione della fase gassosa. Tale comportamento viene attribuito alla saturazione della superficie attiva del catalizzatore da parte dell'ossido di carbonio, che avrebbe luogo già a pressioni relativamente basse.

Tra le reazioni di sintesi organiche effettuate con l'impiego di elevate pressioni, un particolare interesse presenta la cosiddetta reazione di « Ossosintesi », che consiste nella fissazione catalitica di una molecola di ossido di carbonio e di una di idrogeno ad un doppio legame olefinico con saturazione di quest'ultimo e formazione di un gruppo aldeidico.



A nostra conoscenza l'unico accenno a tale reazione nella letteratura risulta da un brevetto della RUHRCHEMIE che è stato

richiesto in Belgio nel 1940 (1) dal quale risulta che la reazione si compie a pressioni superiori alle 20 at ed a temperatura di 50°-200°, con catalizzatori contenenti cobalto. La reazione apparirebbe da tale brevetto di applicazione generale e caratteristica del legame olefinico. E' data sia dalle olefine cicliche che dalle acicliche come pure da molti loro derivati sostituiti, ma non dagli idrocarburi aromatici. Essa consente di elevare di una unità il numero di atomi di carbonio delle molecole della olefina di partenza per fornire un composto saturo di notevole reattività per la presenza del gruppo aldeidico. Rende possibile la produzione sintetica di alcoli, acidi e loro derivati partendo da una molecola di idrocarburo contenente un atomo di carbonio in meno. Nel brevetto belga è indicato che la reazione avviene con composti olefinici di diverso tipo. Oltre agli idrocarburi olefinici alifatici, sono indicati composti quali lo stirolo, le cicloparaffine, i nafteni, geraniolo, acroleina, crotonaldeide, ossido di mesitile, aldeide cinnamica, eugenolo, stilbene ecc.

Dato l'interesse che tale reazione sembra presentare nel campo delle sintesi chimiche organiche abbiamo ritenuto interessante studiarla a fondo, disponendo al Politecnico di apparecchi adatti allo scopo.

Nelle nostre prove si è osservato che la reazione in pratica non avviene per tutti i composti indicati nel brevetto belga con la stessa facilità. Essa decorre con particolare rapidità e con buona resa con gli idrocarburi olefinici, sia normali che ramificati, con composti ossigenati alifatici contenenti un doppio legame lontano dal gruppo ossigenato (come l'acido oleico) ed anche con le monolefine cicliche (come il cicloesene ed i terpeni). Non avviene invece con i composti tipicamente aromatici (come il benzolo e la naftalina), con certi idroaromatici che presentano un complesso di doppi legami a carattere aro-

(1) Brevetto Belga 436 625; Chem. Zentralblatt 1941, I, 1354; G. NATTA, La Chimica e l'Industria 24, 389 (1942).

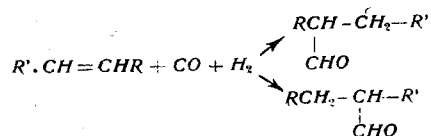
matico (come la tetralina) e nemmeno con certi vinilidriverati aromatici (stirolo, stilbene), mentre ha luogo con la diidro-naftalina, che ha un doppio legame a carattere olefinico.

E' risultato dalle nostre prove che per lo stirolo, lo stilbene, il metilfurano, l'alcool furfuralico, la reazione di semplice idrogenazione del doppio legame prevale su quella di ossosintesi, mentre per le diolefine coniugate, quale il butadiene, la reazione ha luogo, ma risulta complicata per il concorso di altre reazioni parallele o successive. Lo stesso si verifica per le aldeidi e gli alcoli non saturi aventi il doppio legame vicino al gruppo funzionale (ad es. alcole allilico e crotonilico). Poliolefine che contengono dei doppi legami non coniugati, quali i polimeri del butadiene (buna), reagiscono invece con facilità, fissando un gruppo aldeidico per ogni doppio legame originariamente presente nel polimero.

Sulla applicabilità della ossosintesi ai diversi tipi di composti organici non saturi riferiremo più dettagliatamente in seguito, limitandoci qui a riportare i risultati dei nostri studi di carattere cinetico, che abbiamo effettuato per chiarire il meccanismo della reazione.

Meccanismo della reazione.

La reazione, che in alcuni casi può portare a formazione di più isomeri, appare stechiometricamente trimolecolare:



Appare verosimile, come risulta confermato dalle prove cinetiche sotto riportate, che il meccanismo della reazione non corrisponda ad un processo trimolecolare, ma si scinda in due successive reazioni bimolecolari, la prima corrispondente alla fissazione dell'ossido di carbonio all'olefina con formazione di un composto instabile, il secondo alla successiva idrogenazione del primo prodotto formato.

Il calore della reazione complessiva risulta dell'ordine di grandezza delle 28000 cal e varia poco con la natura dell'olefina di partenza.

In base a calcolazioni che pubblicheremo a parte risulta che la variazione di energia libera (ΔF) nel caso di basse olefine risulta dell'ordine di grandezza di -10600 cal. a $T=298^\circ$.

Impostazione dello studio cinetico.

Uno studio cinetico sperimentale della reazione di ossosintesi presenta difficoltà di vario genere, non essendo possibile condurre la reazione in modo omogeneo in fase gassosa. Il mantenimento di una temperatura costante ed un andamento regolare della reazione, data anche la sua esotermicità, non risulta praticamente possibile se non operando in presenza di una fase liquida che contenga sospeso il catalizzatore. Impiegando una olefina a forte tensione di vapore si ha una ripartizione di essa tra la fase liquida e quella gassosa, dipendente dalla temperatura e dalla concentrazione della olefina in fase liquida e quindi variabile col tempo durante la reazione in modo difficilmente esprimibile con una funzione matematica semplice. Per evitare tali inconvenienti abbiamo preferito studiare la cinetica dell'ossosintesi su di un composto non saturo ad elevata temperatura di ebollizione e quindi a bassa tensione di vapore nelle condizioni sperimentali. Come tale abbiamo scelto l'acido oleico, data la difficoltà di disporre di idrocarburi olefinici ad altissimo peso molecolare di sicura costituzione. In pratica è risultato preferibile usare l'oleato di metile che a differenza dell'acido oleico non reagisce con gli ossidi contenuti nel catalizzatore.

Per lo studio cinetico della reazione abbiamo usato la stessa apparecchiatura già da noi precedentemente impiegata per lo studio cinetico di reazioni ad alta pressione e descritta in un nostro precedente lavoro (2). Si è adottato un sistema di

regolazione della temperatura che conteneva le oscillazioni di essa entro $\pm 0.5^\circ$.

Il catalizzatore usato nelle prove cinetiche è costituito da ossido di cobalto. In tutte le prove si è usata la stessa partita di oleato di metile e di catalizzatore ridotto.

In un autoclave della capacità di 400 cm^3 veniva introdotta a freddo in ogni prova la miscela di 80 g di oleato di metile e di 7 g di catalizzatore preparato secondo il metodo indicato dalla RUHRCHEMIE. L'autoclave veniva scaldata alla temperatura scelta per l'esperienza e quindi in esso veniva compressa la miscela equimolecolare di $CO + H_2$, raggiungendo rapidamente la pressione stabilita.

L'autoclave veniva mantenuta continuamente in agitazione (40 oscillazioni al r') anche durante i prelievi dei campioni, che normalmente venivano effettuati a partire da un certo momento, in cui si era certi che la reazione aveva già avuto inizio, ossia dopo che si era notato un assorbimento di gas rilevabile da un abbassamento di pressione. Si è dovuto adottare tale sistema di prelievo perché normalmente si osserva un periodo di induzione più o meno lungo e soltanto dopo che esso è trascorso si inizia la reazione che procede poi in modo regolare.

A basse temperature si ha praticamente solo formazione di aldeide, mentre a temperature più alte ed in particolare per lunghi tempi di contatto si ha una ulteriore parziale riduzione dell'aldeide ad alcole. L'aver usato una olefina avente un elevato numero di atomi di carbonio evita anche il presentarsi di reazioni secondarie di condensazioni delle aldeidi formate, che risulta invece sensibile per le aldeidi a basso peso molecolare.

Per determinare la variazione di velocità di reazione con le concentrazioni dei vari reagenti si sono prelevati ad intervalli di tempo eguali (di 20' in 20') campioni della fase liquida che sono stati analizzati e si è seguita la variazione di pressione col tempo. Si sono anche effettuate prove in senso inverso facendo reagire le aldeidi in presenza di catalizzatore e di un gas inerte per stabilire se la reazione è reversibile. Tali prove hanno confermato le previsioni termodinamiche che l'equilibrio alle basse temperature usate ($< 150^\circ$) è completamente spostato verso la sintesi delle aldeidi. Ciò semplifica l'impostazione cinetica del calcolo, poichè non risulta necessario tener conto della reazione in senso inverso.

Discussione dei risultati sperimentali.

I risultati delle nostre prove sono raccolti nei diagrammi e nelle figure annesse. Essi sono riuniti in due gruppi; il primo si riferisce a prove effettuate a temperatura costante ed a pressione variabile. Il secondo gruppo si riferisce a prove effettuate a diverse temperature. Nelle tabelle sono riportati i va-

TABELLA 1 - Prove a temperatura costante (108°) ed a pressioni diverse.

t	Press. iniz. 40 at.			Press. iniz. 65 at.			Press. iniz. 160 at.		
	$(a-x)$ sper.	$(a-x)$ calc. per $K=1,265 \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-2}$ sper.	$(a-x)$ sper.	$(a-x)$ calc. per $K=1,54 \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-2}$ sper.	$(a-x)$ sper.	$(a-x)$ calc. per $K=1,615 \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-2}$ sper.
0	70.0	70.0	—	41.2	41.2	—	40.0	40.0	—
20	54.0	54.3	1.27	30.0	30.3	1.57	28.8	29.0	1.63
40	42.2	42.2	1.26	22.2	22.2	1.54	20.9	21.0	1.62
60	32.8	32.7	1.26	16.3	16.3	1.54	15.3	15.15	1.60
80	25.7	25.4	1.25	11.7	11.9	1.56	11.0	11.0	1.61
100	22.1	19.7	1.15	8.8	8.67	1.53	8.0	7.9	1.60

lori sperimentali di $(a-x)$ dove a è la concentrazione di oleato di metile espressa in centesimi di grammimolecole iniziali, e x è la percentuale di oleato di metile trasformata per effetti

(2) G. NATTA - E. BRATI: « Cinetica della idrogenazione catalitica del glucosio a sorbite e isomerizzazione catalitica del glucosio ». *La Chimica e l'Industria* 25, 211 (1943).

TABELLA 2 - Prova di ossosintesi a temperatura costante ed a pressioni diverse.

t'	Temp. 103° Press. iniz. 160 at.			Temp. 103° Press. iniz. 210 at.		
	(a-x) sper.	(a-x) calc. per K = 1,26 · 10 ⁻²	K · 10 ⁻² sper.	(a-x) sper.	(a-x) calc. per K = 1,26 · 10 ⁻²	K · 10 ⁻² sper.
0	47.0	47.0	—	74.0	74.0	—
20	36.3	36.6	1.29	57.2	57.6	1.25
40	28.1	28.3	1.28	44.3	44.6	1.28
60	22.0	22.1	1.26	34.6	34.6	1.26
80	16.7	17.5	1.29	26.5	27	1.28
100	13.1	13.3	1.27	20.8	20.8	1.26
120	10.9	10.35	1.22	16.2	16.2	1.26
140	8.7	8.05	1.23	—	—	—

di CO ed H₂ impiegata. Tale formula integrata fornisce nel caso di reazione bimolecolare:

$$x = \frac{ap(1 - e^{-kt(ab-p)})}{ab - pe^{-kt(ab-p)}}$$

Praticamente i valori sperimentali per le prove effettuate a pressioni superiori alle 75 at concordano con grande esattezza con quelli calcolati in base all'ipotesi di un meccanismo monomolecolare della reazione, indipendente dalla pressione del gas. Per pressioni basse inferiori alle 40 at la velocità di reazione apparirebbe influenzata dalla pressione della fase gassosa ed i valori sperimentali si scostano da quelli calcolati con la formula (1) e tendono ad avvicinarsi a quelli calcolati con la formula (2), per valori di n vicini ad 1 (reazione bimolecolare).

TABELLA 3 - Prove di ossosintesi a diverse temperature.

t'	Temperatura 100° Press. iniz. 150 at.			Temperatura 107.5° Press. iniz. 155 at.			Temperatura 113° Press. iniz. 95 at.			Temperatura 128° Press. iniz. 150 at.		
	(a-x) sper.	(a-x) calc. per K = 1,15 · 10 ⁻²	K · 10 ⁻² sper.	(a-x) sper.	(a-x) calc. per K = 1,57 · 10 ⁻²	K · 10 ⁻² sper.	(a-x) sper.	(a-x) calc. per K = 2,04 · 10 ⁻²	K · 10 ⁻² sper.	(a-x) sper.	(a-x) calc. per K = 3,44 · 10 ⁻²	K · 10 ⁻² sper.
0	15	15.0	—	51.5	51.5	—	48.8	48.8	—	60.0	60.0	—
20	11.9	11.9	1.15	37.4	37.6	1.58	32.6	32.7	2.03	30.0	30.1	3.45
40	8.4	8.4	1.15	27.5	27.5	1.56	21.6	21.6	2.03	15.2	15.1	3.43
60	6.7	6.7	1.15	19.8	20.1	1.59	14.6	14.3	2.01	7.61	7.6	3.44
80	5.4	5.33	1.14	14.4	14.6	1.59	9.4	9.5	2.05	4.55	4.56	3.45
100	4.2	4.23	1.45	10.4	10.7	1.59	6.2	6.34	2.06	—	—	—
120	—	—	—	7.85	7.82	1.565	4.8	4.3	2.05	—	—	—

della reazione. La determinazione venne effettuata seguendo la variazione del numero di iodio.

Le concentrazioni risultano perciò riferite al volume di una grammo molecola di oleato di metile liquido alla temperatura di reazione e per semplicità si è supposto che la reazione in fase liquida avvenga a volume costante.

Controlli analitici effettuati in base alla determinazione del gruppo aldeidico attraverso il composto bisolfidico, hanno fornito valori leggermente in difetto, soprattutto quando si opera a temperatura alta, per una parziale riduzione del gruppo aldeidico ad alcolico. Non si è invece osservata in pratica una idrogenazione diretta del doppio legame con formazione di acido stearico, e ciò deve attribuirsi all'azione avvelenante dell'ossido di carbonio sul catalizzatore per quanto riguarda il processo di semplice idrogenazione.

I tempi in primi, indicati nelle tabelle, vengono misurati a partire dall'istante in cui viene prelevato il primo campione, a reazione già iniziata, e quindi astraendo dal tempo di induzione.

Per stabilire il meccanismo cinetico della reazione, si sono paragonati i valori sperimentali di (a-x) con quelli calcolati applicando le formule note per gli equilibri omogenei:

1) Reazione monomolecolare (indipendente dalla pressione della fase gassosa)

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x) \text{ che integrata dà: } a-x = \frac{I}{a} e^{-kt}$$

2) Reazione polimolecolare (dipendente dalla pressione della fase gassosa supponendo che la concentrazione dei gas sciolti nella fase liquida sia proporzionale alla loro pressione parziale)

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)(p-bx)^n$$

dove p è la pressione della miscela equimolecolare di CO ed H₂ impiegata, n è l'ordine della reazione e b una costante dipendente dal rapporto tra il numero di molecole di olefina e quella

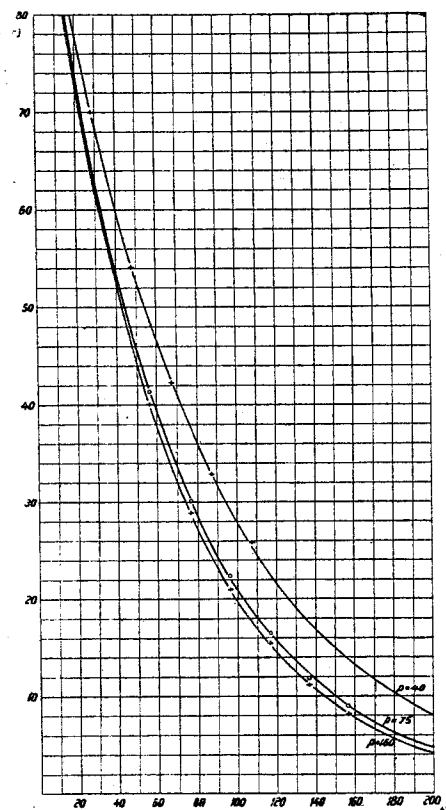


Fig. 1. - Confronto tra le concentrazioni sperimentali (indicate con cerchio o crocetta) e quelle teoriche (corrispondenti alle curve), calcolate per una reazione monomolecolare.

In fig. 1 sono riportate le curve calcolate con la equazione (1) ed i punti sperimentali che, salvo la prova a 40 at, coincidono perfettamente con quelli calcolati.

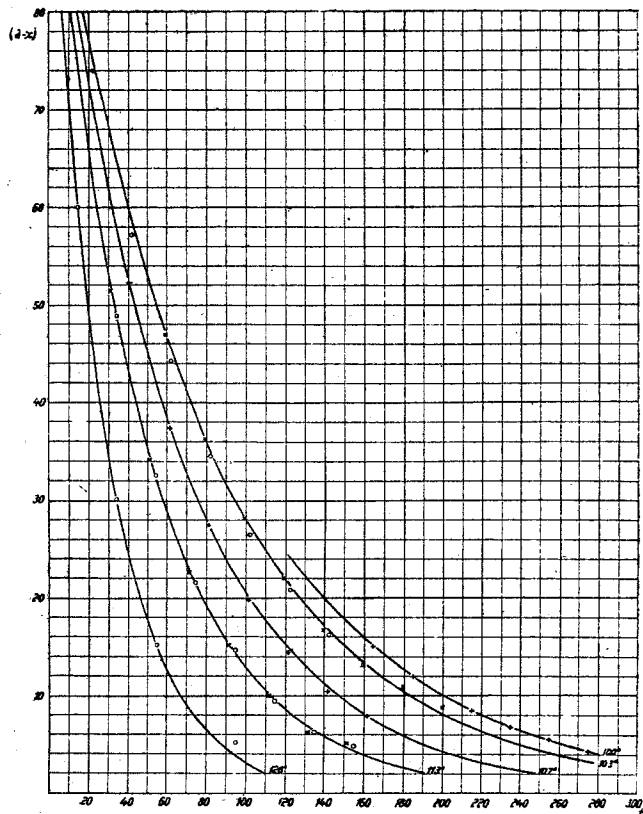


Fig. 2. - Variazione della concentrazione col tempo operando a temperature diverse (vedi tabella 3). Le curve riportate sono quelle calcolate teoricamente per una reazione monomolecolare. I punti sperimentali sono indicati rispettivamente con cerchi e crocette se corrispondono a serie distinte di prove.

Per quanto riguarda la variazione della velocità di reazione con la temperatura, essa risulta regolare ed in accordo con la formula di ARRHENIUS (fig. 2).

Nella fig. 3 sono indicati i valori sperimentali della costante di velocità di reazione e la curva calcolata ammettendo un valore del calore di attivazione di 11500 cal. che corrisponde a quello medio dedotto dai valori sperimentali. Il basso calore di attivazione è una dimostrazione della elevata attività del ca-

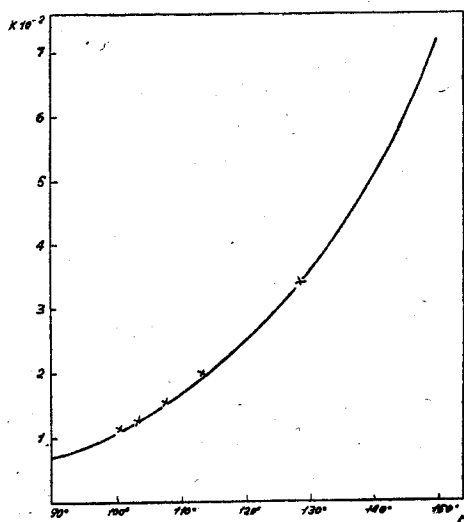


Fig. 3. - Variazione della costante di velocità di reazione con la temperatura. + Punti sperimentali. La curva è quella teorica calcolata per un calore di attivazione di 11.500 cal.

talizzatore impiegato, che consente di effettuare la reazione anche a temperatura di un centinaio di gradi.

Le formule sopra indicate prescindono dalla influenza della velocità di dissoluzione dell'idrogeno e del CO dalla fase gassosa nella fase liquida e da quella di diffusione in fase gassosa ed in quella liquida. Data la forte velocità di agitazione ed i coefficienti di diffusione noti dalla letteratura per il passaggio dalla fase gassosa a quella liquida per gas di analoga costituzione molecolare, si può senz'altro ritenere che il processo di diffusione risulti talmente rapido da non influire sulla cinetica della reazione. Comunque per ottenere dati più sicuri e meno influenzati dallo sviluppo di calore della reazione e dalla velocità di diffusione dei gas, abbiamo preso in considerazione i dati sperimentali dopo un certo tempo dall'inizio della reazione stessa. Ciò risulta necessario anche perché, come si è già accennato, si è in genere osservato un tempo di induzione variabile, prima che la reazione abbia inizio. La durata più o meno lunga del periodo di induzione non influisce minimamente sulla velocità della reazione, una volta iniziata. Sembra che la durata di tale periodo di induzione dipenda anche da eventuali tracce di ossigeno contenute nei gas impiegati, che paralizzano il catalizzatore.

Il fatto che la reazione risulta praticamente indipendente dalla pressione del CO e dall'idrogeno, qualora si operi ad alte pressioni, può essere attribuito al forte assorbimento dell'ossido di carbonio da parte del catalizzatore impiegato. Se si ammette che oltre una certa pressione parziale (ad es. oltre le 70 at) tutta la superficie attiva del catalizzatore è ricoperta da ossido di carbonio, risulta evidente come un ulteriore aumento della pressione del CO non abbia influenza sulla cinetica della reazione eterogenea.

Il fatto, che pure la maggior pressione dell'idrogeno non influisca, si può spiegare ammettendo che la reazione stechiometricamente trimolecolare si scinda in due processi successivi entrambi bimolecolari, il primo lento, di fissazione del CO (che determina l'ordine apparente della reazione) il secondo, rapido, di reazione con idrogeno.

Ci riserviamo di riferire in seguito sul meccanismo cinetico della reazione a basse pressioni che risulta relativamente più complesso. Riferiremo pure in seguito sulla ossidazione del prodotto primario della reazione, 8- e 9-metanalsteurato di metile, sui corrispondenti diacidi n-octileptametilendicarbonico e n-nonileptametilendicarbonico, e sulla riduzione nei corrispondenti glicoli.

Conclusioni.

Si è studiata la reazione di ossosintesi (sintesi di aldeidi da olefine, ossido di carbonio e idrogeno). E' stata esaminata la cinetica della reazione a pressioni comprese tra 40 e 210 at ed a temperatura tra 100° e 130° nella trasformazione dell'oleato di metile in metanalsteurato di metile.

La reazione, stechiometricamente trimolecolare, risulta, per pressioni superiori alle 75 at, apparentemente monomolecolare. Le costanti di velocità di reazione calcolate per la reazione monomolecolare non variano con variazioni della pressione entro larghi limiti (70-210 at), dimostrando che le variazioni di pressione, entro tali limiti, non influiscono praticamente sulla velocità dell'ossosintesi. Solo per pressioni inferiori alle 40 at la velocità di reazione risente notevolmente della influenza della pressione, e la sua variazione col tempo corrisponde ad un processo di ordine superiore ad 1.

Il calore di attivazione della reazione risulta, con i catalizzatori al cobalto usati, di 11.500 cal.

Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano, e Soc. Bombrini Parodi Delfino, 30 giugno 1945.

G. NATTA e E. BEATI