

Untersuchungen über die Kinetik und den Mechanismus der Oxydation von Isopropylbenzol in Gegenwart von Kobalt- und Mangansalzen der Pyridincarbonsäuren und von Kobaltacetylacetonat

Von

D. I. Dimitrov, Z. L. Raltscheyski und A. D. Stefanova

Aus der Hochschule für chemische Technologie, Sofia, Bulgarien

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 27. März 1972)

A Study of the Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Cumene in the Presence of Cobalt(III)-acetylacetonate, Cobalt- and Manganese Salts of Pyridinecarboxylic Acids

The liquid phase oxidation of cumene in the presence of cobalt and manganese salts of α -, β - and γ -pyridinecarboxylic acids as well as of cobalt acetylacetonate has been kinetically studied. In view of determining the reaction mechanism during the initial period, a number of experiments were carried out in the presence of the most active catalysts. It was proved that all these catalysts take part in the initial stage of the radical chain process. The results are in accordance with the hypothesis for the formation of the intermediate complex with molecular oxygen.

Es wurde der Einfluß der Kobalt- und Mangansalze der α -, β - und γ -Pyridincarbonsäuren sowie des Kobalt(III)-acetylacetonats auf die Oxydation von Isopropylbenzol in flüssiger Phase kinetisch untersucht. Zwecks Feststellung des Mechanismus des Prozesses während der Induktionsperiode wurden eine Reihe von Experimenten in der Anwesenheit der aktivsten Katalysatoren durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, daß alle diese Katalysatoren am Initiieren des Radikalkettenprozesses teilnehmen. Die Ergebnisse sind im Einklang mit der Hypothese über die Bildung von Zwischenkomplexen mit Sauerstoff.

In letzter Zeit erschienen eine Reihe von Veröffentlichungen über die katalytische Oxydation von Isopropylbenzol in flüssiger Phase. Der größte Teil der erforschten Katalysatoren waren Salze von Metallen mit wechselnder Valenz¹⁻³. Als aktive Katalysatoren erwiesen sich bei der

Luftoxydation von Isopropylbenzol auch manche Chelate derselben Metalle^{4, 5} sowie auch ihre Phthalocyaninkomplexe^{6, 7}. Zahlreiche Forscher lenkten ihre Aufmerksamkeit auf die Polyvinylene mit Halbleitereigenschaften⁸, auf einige Quartär-ammoniumsalze⁹ und in letzter Zeit auch auf eine Reihe Sulphonium-, Phosphonium- und arsenhaltiger Salze¹⁰.

Das Ziel der vorliegenden kinetischen Untersuchungen ist die Feststellung der katalytischen Aktivität des Kobalt(III)-acetylacetonats sowie auch der Kobalt- und Mangansalze der Pyridincarbonsäuren bei der Oxydation von Isopropylbenzol in flüssiger Phase. Es wurde festgestellt, daß diese Verbindungen die Oxydation mancher alkylierter aromatischer Kohlenwasserstoffe beschleunigen. Die wichtigsten kinetischen Charakteristiken, die zur Erschließung des Prozeßmechanismus verhalten, wurden im Initialstadium der Oxydation festgestellt. Aus diesem Grund wurden bei den Untersuchungen die verzweigten Reaktionen nicht berücksichtigt, um so mehr als die Menge des absorbierten Sauerstoffs der Konzentration des sich bildenden Peroxyds entsprach, wie experimentell festgestellt wurde. Die kinetischen Folgerungen wurden auf der Grundlage des Stationärkonzentrationsverfahrens gezogen.

Bei der Oxydation von Butylbenzol wirken die Katalysatoren¹¹ bei 100—110 °C. Da das Isopropylbenzol eine höhere Reaktionsfähigkeit besitzt, wurden die Experimente damit bei 90 °C durchgeführt. Die kinetischen Kurven der Sauerstoffaufnahme in An- und Abwesenheit der untersuchten Katalysatoren zeigt Abb. 1. In allen Fällen ist die Konzentration der Katalysatoren 0,1 Gew%. Die Maximalgeschwindigkeiten bei den verschiedenen Katalysatoren wurden wie folgt gemessen:

- für Kobaltacetylacetonat (CoAcAc) — $2,98 \cdot 10^{-4}$ mMol cm⁻³ sec⁻¹
- für Kobaltpicolinat (α -CoPi₂) — $1,49 \cdot 10^{-4}$ mMol cm⁻³ sec⁻¹
- für Kobaltnicotinat (β -CoPi₂) — $0,45 \cdot 10^{-4}$ mMol cm⁻³ sec⁻¹
- für Kobaltisonicotinat (γ -CoPi₂) — $0,87 \cdot 10^{-4}$ mMol cm⁻³ sec⁻¹
- für Manganpicolinat (α -MnPi₂) — $1,04 \cdot 10^{-4}$ mMol cm⁻³ sec⁻¹
- für Mangannicotinat (β -MnPi₂) — $0,40 \cdot 10^{-4}$ mMol cm⁻³ sec⁻¹
- für Manganisonicotinat (γ -MnPi₂) — $0,67 \cdot 10^{-4}$ mMol cm⁻³ sec⁻¹.

Bei der nichtkatalytischen Oxydation von Isopropylbenzol erreicht die Geschwindigkeit innerhalb 30 Min. nur $4 \cdot 10^{-6}$ mMol cm⁻³ sec⁻¹; dies beweist die katalytische Beschleunigung des Prozesses. In Anwesenheit der untersuchten Katalysatoren beobachtet man nicht nur eine bedeutende Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch eine deutliche Verkürzung der Induktionsperiode. Bei Kobaltacetylacetonat, Kobaltpicolinat und Manganisonicotinat verläuft der Prozeß überhaupt ohne Induktionsperiode. Wenn wir die Maximalgeschwindigkeit der

Oxydation in Anwesenheit des am schwächsten aktiven Manganicotinats als Eins annehmen, können wir folgendes Verhältnis feststellen:

$$W_{\text{CoAcAc}} : W_{\alpha\text{-CoPi}_2} : W_{\alpha\text{-MnPi}_2} : W_{\gamma\text{-CoPi}_2} : W_{\gamma\text{-MnPi}_2} : W_{\beta\text{-CoPi}_2} : W_{\beta\text{-MnPi}_2} = 7,45 : 3,72 : 2,60 : 2,18 : 1,68 : 1,12 : 1,00$$

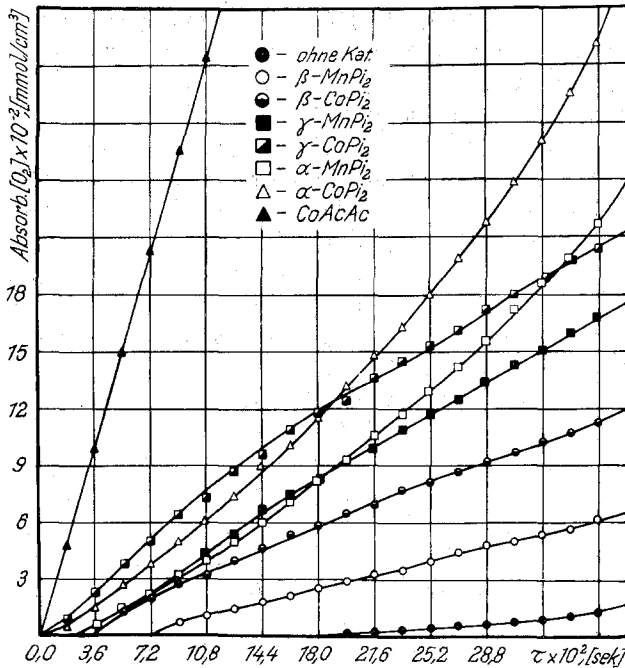


Abb. 1. Abhängigkeit der Sauerstoffaufnahme durch Isopropylbenzol von der Oxydationsdauer in Anwesenheit verschiedener Katalysatoren

Aus den erhaltenen Daten kann man schließen, daß sich die Salze der Pyridincarbonsäuren aktiver verhalten als die entsprechenden Mangansalze, was mit dem höheren Oxyreduktionspotential des Kobaltions zu erklären ist¹⁴.

Zwecks Feststellung des Mechanismus des Prozesses wurden zusätzliche Experimente in der Anwesenheit der drei aktivsten Katalysatoren (Kobaltacetylacetonat, Kobaltpicolinat und Manganpicolinat) durchgeführt. Gemessen wurden die Geschwindigkeiten der Oxydation von Isopropylbenzol bei Zugabe von Homogeninitiator (W_i), in Anwesenheit des erforschten Katalysators (W_k) und bei gleichzeitiger Anwesenheit von Initiator und Katalysator (W_Σ). Falls der Katalysator den Radikal-

kettenprozeß nicht initiiert und die Oxydation nur auf der Oberfläche des Katalysators verläuft, gilt die Gleichung:

$$W_{\Sigma} = W_i + W_k \quad (1)$$

Falls aber der Katalysator als Initiator wirkt, so kann der Vorgang mit der Gleichung

$$W_{\Sigma} = \sqrt{W_i^2 + W_k^2} \quad (2)$$

beschrieben werden. Die Gl. (2) fußt auf dem allgemeingültigen Schema der Kettenoxydation¹² und den entsprechenden kinetischen Schlüssen. Auch diese Versuche wurden bei 90 °C durchgeführt. Als Initiator wurde Azodiisobutyronitril in einer Menge von 0,1 Gew% verwendet; die Katalysatormenge betrug ebenfalls 0,1 Gew%. Diese Konzentrationen wurden auch bei der Bestimmung von W_{Σ} beibehalten. Die Ergebnisse lauten: in Anwesenheit von Kobaltacetylacetonat $W_k = 2,66 \cdot 10^{-4}$ mMol $\text{cm}^{-3} \text{sec}^{-1}$ und $W_{\Sigma} = 2,96 \cdot 10^{-4}$ mMol $\text{cm}^{-3} \text{sec}^{-1}$; in Anwesenheit von Kobaltpicolinat $W_k = 0,30 \cdot 10^{-4}$ mMol $\text{cm}^{-3} \text{sec}^{-1}$ und $W_{\Sigma} = 1,13 \cdot 10^{-4}$ mMol $\text{cm}^{-3} \text{sec}^{-1}$. Die Reaktionsgeschwindigkeit in Anwesenheit des Initiators war $1,12 \cdot 10^{-4}$ mMol $\text{cm}^{-3} \text{sec}^{-1}$. Die mit Hilfe der Gl. (1) erhaltenen Werte von W_{Σ} waren $3,78 \cdot 10^{-4}$ mMol $\text{cm}^{-3} \text{sec}^{-1}$ für Kobaltacetylacetonat und $1,42 \cdot 10^{-4}$ mMol $\text{cm}^{-3} \text{sec}^{-1}$ für Kobaltpicolinat. In diesem Fall ist der Unterschied zwischen den theoretischen und den experimentell festgestellten Werten von W_{Σ} 26—27%. Die Werte von W_{Σ} , die mit Hilfe der Gl. (2) erhalten wurden, betragen $2,87 \cdot 10^{-4}$ mMol $\text{cm}^{-3} \text{sec}^{-1}$ für Kobaltacetylacetonat und $1,15 \cdot 10^{-4}$ mMol $\text{cm}^{-3} \text{sec}^{-1}$ für Kobaltpicolinat. Hier übersteigt der Unterschied zwischen den theoretischen und den experimentell festgestellten Werten bei Anwesenheit der beiden Katalysatoren nicht 3%, ist also im Rahmen der Genauigkeit der Versuche¹⁵. Mit den übrigen Katalysatoren wurden keine ähnlichen Experimente durchgeführt, da ihre Struktur der Struktur des Kobaltpicolinats analog ist. Die bisher angeführten Daten sprechen dafür, daß die erforschten Katalysatoren den Radikalkettenprozeß der Oxydation von Isopropylbenzol initiieren.

Ein weiterer Beweis dafür ist die festgestellte Abhängigkeit zwischen der Geschwindigkeit der katalytischen Oxydation und der Konzentration der geprüften Katalysatoren im Bereich von 0,1 bis 0,9 Gew% bei 90 °C. Abb. 2 zeigt, daß die Maximalgeschwindigkeiten in Anwesenheit des Kobaltacetylacetonats linear abhängig von der Quadratwurzel der Ausgangskonzentration des Katalysators sind. Diese Abhängigkeit ist typisch für alle Katalysatoren, die als Initiator wirken¹⁵. Eine ähnliche Abhängigkeit, jedoch in einem engeren Intervall der Konzentrationen, wird auch bei Kobaltpicolinat beobachtet. Wie aus Abb. 3 zu ersehen ist, hat die Funktion bei einer Katalysatormenge über 0,5 Gew%

$[2 \cdot 10^{-2} \text{ m.Mol/cm}^3]$ keinen linearen Charakter mehr. Diese Tatsache ist wahrscheinlich mit dem Umstand zu erklären, daß Kobaltacetylacetonat

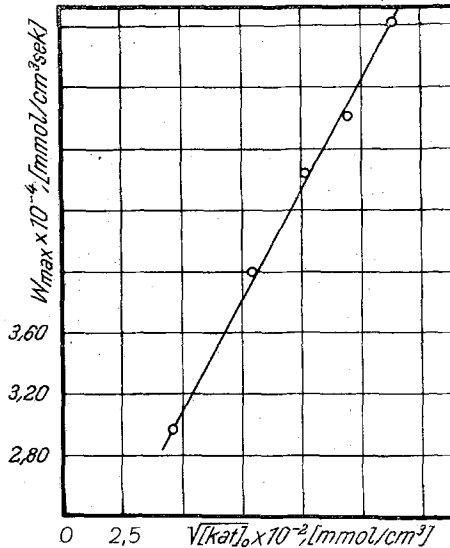


Abb. 2. Abhängigkeit der Maximalgeschwindigkeit (W_{max}) der Oxydation von Isopropylbenzol von der Ausgangskonzentration, $[kat]_0$, des Katalysators in Anwesenheit von Kobaltacetylacetonat

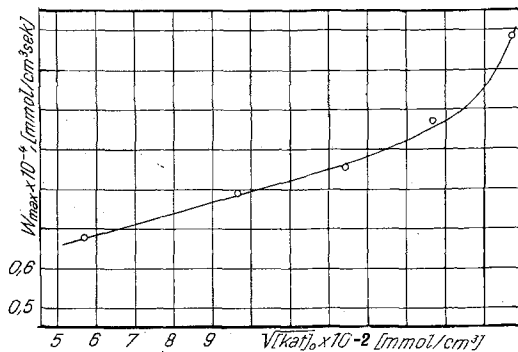


Abb. 3. Abhängigkeit der Maximalgeschwindigkeit der Oxydation von Isopropylbenzol in Anwesenheit von Kobaltpicolinat von der Ausgangskonzentration des Katalysators

im Rahmen der erforschten Konzentrationen in Isopropylbenzol völlig löslich ist, die Salze der Pyridincarbonsäuren jedoch nur beschränkt. Damit ist zu erklären, daß bei Verwendung von Kobaltpicolinat bei

höheren Konzentrationen manche heterogene Faktoren, auf die wir später zurückkommen, einwirken.

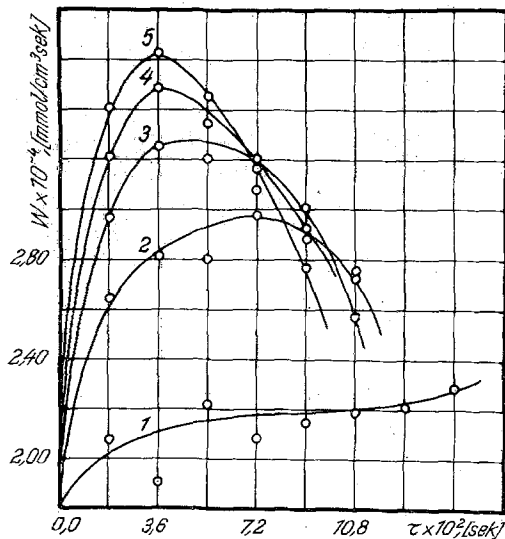


Abb. 4. Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit des Isopropylbenzols von der Reaktionstemperatur in Anwesenheit von Kobaltacetylacetonat: 1—85 °C; 2—90 °C; 3—95 °C; 4—100 °C; 5—105 °C

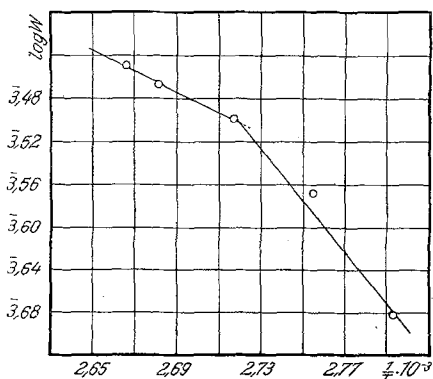
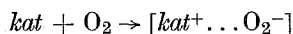


Abb. 5. Abhängigkeit zwischen $\log W$ und $1/T$ bei der Oxydation von Isopropylbenzol in Anwesenheit von Kobaltacetylacetonat

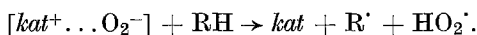
Abb. 4 zeigt die Abhängigkeit zwischen der Geschwindigkeit der Oxydation in Anwesenheit von Kobaltacetylacetonat und der Reaktionstemperatur. Die Experimente wurden im Intervall 85—105 °C durch-

geführt. Die Katalysatormenge betrug wieder 0,1 Gew%. Auf der Abbildung ist zu sehen, daß die Senkung der Temperatur eine Verminderung der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit verursacht und daß mehr Zeit für die Erreichung dieser Geschwindigkeit erforderlich ist. Außerdem wird bei einer Temperatur über 90 °C eine Desaktivierung des Katalysators beobachtet, die wir später behandeln werden. Die Abhängigkeit zwischen der Oxydationsgeschwindigkeit und der Temperatur in den *Arrhenius*-koordinaten bei Kobaltacetylacetonat zeigt Abb. 5. Es ist zu sehen, daß in diesem Fall zwei Temperaturbereiche mit verschiedener Bruttoaktivierungsenergie entstehen: 85—90° mit $E = 11,8$ kcal/Mol und 95—105° mit $E = 4,4$ kcal/Mol. Es wurde auch die Bruttoaktivierungsenergie des Prozesses in Anwesenheit von Kobaltpicolinat [$E = 12,2$ kcal/Mol] und Manganpicolinat [$E = 12,7$ kcal/Mol] festgestellt. Ähnliche Änderungen der Aktivierungsenergie bei der katalytischen Oxydation von Isopropylbenzol, wie sie bei Kobaltacetylacetonat festgestellt wurden, wurden auch bei der Anwendung mancher Metallphthalocyaninkomplexe beobachtet^{6, 7}.

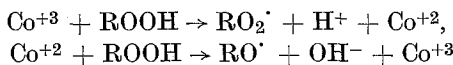
Die bis jetzt durchgeführten Versuche gestatten folgende Formulierung des Mechanismus der Wirkung der untersuchten Katalysatoren: Ausnahmslos alle initiieren den Radikalkettenprozeß. Ihre initiierende Funktion ist wahrscheinlich mit dem „komplexbildenden“ Prozeß zu erklären:



sowie auch mit der darauffolgenden Abnahme eines Wasserstoffatoms vom Molekül des zu oxydierenden Kohlenwasserstoffes:

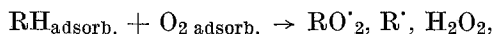


Dieser Mechanismus wird auch durch das Fehlen einer Induktionsperiode bei den aktivsten von ihnen und durch die relativ kleinen Werte der Aktivierungsenergie nahegelegt¹⁰. Bei Kobaltacetylacetonat wird dieser Prozeß durch die Löslichkeit in Isopropylbenzol gefördert. Am Anfang des Prozesses, wenn die Konzentration des Hydroperoxids beschränkt ist, stellt die obengenannte Abhängigkeit die Hauptquelle der Radikale dar. Bei einer höheren Temperatur ist bei Kobaltacetylacetonat folgender Vorgang möglich:



den *Haber* und *Weiss*¹⁶ vorschlagen. Diese Änderung des Reaktionsmechanismus hat auch eine Veränderung der Werte der Aktivierungsenergie zur Folge. Bei einer höheren Konzentration der Kobalt- und

Mangansalze der Pyridincarbonsäuren ist die Bildung von Radikalen auf der Oberfläche der Katalysatoren selbst zu vermuten:



wobei die gebildeten desorbierten Radikale eine Kettenreaktion verursachen^{7, 15}. Gleichzeitig ruft das zusätzliche Initiieren dieses Mechanismus eine Änderung des linearen Charakters der Abhängigkeit $W = f[\text{katal}]$ hervor. Was die Desaktivierung des Kobaltacetylacetonat angeht, die den extremen Charakter der Kurven auf Abb. 4 verursacht, so kann man diesen Prozeß mit der verborgenen Wirkung mancher Reaktionsprodukte erklären, von denen eines auch das Hydroperoxid des Isopropylbenzols sein kann. Der Prozeß der Desaktivierung kann als eine Kettenabbruchreaktion betrachtet werden, und in vielen Veröffentlichungen kann man einen quantitativen Ausdruck dafür finden¹⁰.

Die Daten in der vorliegenden Untersuchung zeigen unzweideutig, daß alle erforschten Katalysatoren am Initiieren des Radikalkettenprozesses der Oxydation teilnehmen, wobei sie je nach ihrer Aktivität in einer bestimmten Reihenfolge geordnet werden können. Die Ergebnisse sind im Einklang mit der Hypothese über die Bildung von Zwischenkomplexen mit dem Sauerstoff, obwohl der Mechanismus ihrer Wirkung in vielen Fällen komplizierter ist. Die angewendeten Katalysatoren sind verhältnismäßig wenig bekannt und werden deswegen weiter erforscht.

Experimenteller Teil

Die Oxydation von Isopropylbenzol in flüssiger Phase in Anwesenheit der oben angeführten Katalysatoren wurde in einer gasometrischen kinetischen Modellapparatur¹² durchgeführt. Die Bestimmung des absorbierten Sauerstoffs erfolgte gasometrisch alle 3 Min. Die Temperatur im Gefäß wurde durch ein Ölbad konstant gehalten (Schwankungen $\pm 0,2$ °C). Schon im voraus wurde festgestellt, daß die Diffusionsfaktoren in der zur Verfügung stehenden Apparatur den Prozeß nicht limitieren, d. h. es fehlt eine Abhängigkeit zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Zahl der Schüttelungen des Gefäßes. Experimentell bewiesen wurde auch das Fehlen einer Abhängigkeit zwischen dem Partialdruck des Sauerstoffes im Intervall 500—760 mm Torr und der Geschwindigkeit seiner Aufnahme. Alle Experimente wurden unter einem Sauerstoffdruck von 760 mm Torr durchgeführt. Das Isopropylbenzol wurde sorgfältig gereinigt und unter N_2 aufbewahrt¹³. Bei allen Experimenten betrug die Menge des eingesetzten Isopropylbenzols 1 cm³.

Literatur

¹ O. A. Kolmakov, G. A. Rasuwaev, B. A. Redoschkin und W. A. Schuschunov, Trudy po chim. i chim. techn., Gorkij, Nr. 1, 37 (1959).

² B. W. Erofeev und T. P. Soroko, J. prikl. chim., Nr. 33, 903 (1960); J. fis. chim., Nr. 36, 1717 (1962).

³ S. G. Koslova, W. F. Zepalov und W. J. Schljapintoch, Kinet. i kat. [russ.] Nr. 5 (5), 868 (1964).

⁴ J. Rouchaud, Bull. Soc. Chim. Belges, Nr. 76, 171 (1967); *ibid.*, Nr. 76, 186 (1967).

⁵ N. P. Kejer, E. K. Mamaeva, G. M. Alikina, L. I. Tjulenova und S. M. Afanassieva, Kinet. i kat., Nr. 5 (6), 849 (1965).

⁶ A. I. Minkov und N. P. Kejer, Kinet. i kat., Nr. 1 (8), 160 (1967).

⁷ H. Kropf und H. Hock, J. prakt. Chem. [4] **9**, 173 (1959); H. Kropf, Ann. Chem. **637**, 73, 94 (1960); H. Kropf, Tetrahedron Lett. **1962**, 577; H. Kropf und Hd. Hoffmann, Tetrahedron Lett. **1967**, 659.

⁸ S. Z. Roginskij, A. I. Berlin, L. N. Kuzeva, R. M. Asseeva, L. T. Tscherkaschina, A. I. Scherle und N. G. Matweeva, Dokl. Akad. Nauk SSSR, Nr. 1, **148**, 118 (1963).

⁹ N. W. Jabloкова, B. A. Redoschkin und W. A. Schuschunov, Trudy po chim. i chim. techn., Nr. 3, 455 (1961).

¹⁰ K. Fukui, K. Ohkubo und T. Jamabe, Bull. Chem. Soc. Jap. **42**, 312, 1800, 2220 (1969); *ibid.* **43**, 1 (1970).

¹¹ D. I. Dimitrov, L. K. Jankov, A. D. Stefanova und G. D. Draganov, Mh. Chem. **101**, 668, 674 (1970).

¹² N. M. Emanuel, E. T. Denisov und Z. K. Majsus, Tsepnie reaktsii okislenija uglewodorodov v zhidkoi phase, Izd. Nauka, Moskwa, 1965.

¹³ I. N. Solomko, W. F. Zepalov und A. I. Jurzhenko, Kinet. i kat., Nr. 4 (9), 766 (1968).

¹⁴ J. Wibaut und A. Strong, Proc. Kon. Akad. Ned. Wet. **5 B**, 207 (1952).

¹⁵ N. P. Ewmenko, J. B. Goročovatskii und W. F. Zepalov, Neftechimija, Nr. 2 (9), 226 (1970).

¹⁶ F. Haber und T. Weiss, Proc. Roy. Soc. A **147**, 332 (1934).