

Kinetik und Mechanismus der Oxydation von 1,2,4,5-Tetramethylbenzol in essigsauem Medium

Von

Antoaneta D. Stefanova, Philip I. Iotov und Dimcho I. Dimitrov

Hochschule für Chemische Technologie, Sofia, Bulgarien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 2. September 1974)

Kinetics and Mechanism

of the Oxidation of 1.2.4.5-Tetramethylbenzene in Acetic Acid

The liquid phase oxidation of 1.2.4.5-tetramethylbenzene catalysed by cobaltous acetate and promoted by KBr in acetic acid was kinetically studied. In view of deriving the kinetic equation for the absorption of oxygen, a number of experiments were carried out. The values of the activation energy and of the preexponent $A = 10^{14}$ were determined as well. The resulting kinetic equation:

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{d\tau} = 10^{14} \cdot \exp\left(-\frac{84,460 \times 10^3}{RT}\right) \cdot C_{\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_4}^{0,5} \cdot C_{\text{Co}(\text{OAc})_2}^{0,5} \cdot C_{\text{KBr}}^{0,5}$$

is in accordance with the theoretically derived expression of this type.

In den letzten Jahren sind einige Mitteilungen über die Herstellung von 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure (Pyromellitsäure) in einem polaren Lösungsmittel erschienen¹⁻⁵. Es war daher die Untersuchung der Kinetik und des Mechanismus der Oxydation von 1,2,4,5-Tetramethylbenzol (Durol) in Eisessig von Interesse.

In einer unserer vorangegangenen Arbeiten⁶ wurde festgestellt, daß Co-Katalysatoren bedeutend größere katalytische Aktivität bei der Oxydation des Durols in Eisessig haben als Mangan- und Bleisalze.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Ableitung einer kinetischen Gleichung für die Sauerstoffaufnahme bei dieser Oxydation. Für die Ordnungsbestimmung der entsprechenden Komponenten in der kinetischen Gleichung vom Typ

$$W = kc_1^{n_1} c_2^{n_2} c_3^{n_3}$$

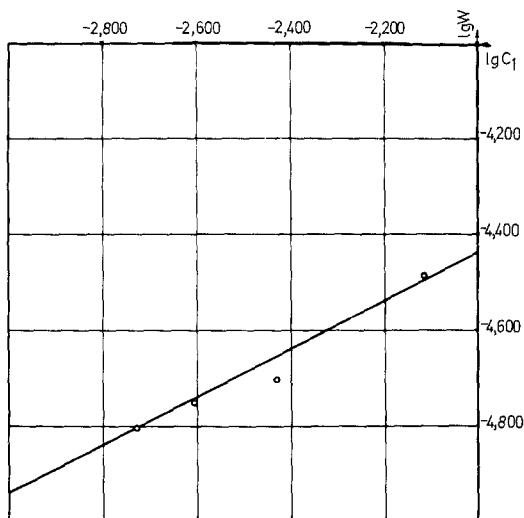


Abb. 1. Abhängigkeit des Logarithmus der Sauerstoffaufnahme-
geschwindigkeit vom Logarithmus der Durokonzentration: $\lg W = f(\lg c_1)$

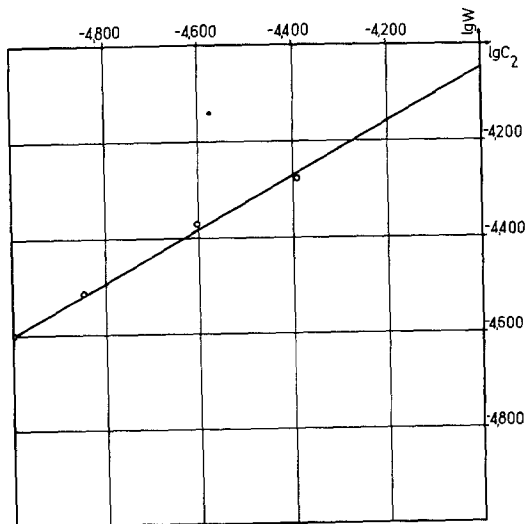


Abb. 2. Abhängigkeit des Logarithmus der Sauerstoffaufnahme-
geschwindigkeit vom Logarithmus der Konzentration des Kobaltacetattetrahydrats
 $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} \cdot \lg W = f(\lg c_2)$

wurde die von *Ravens*⁷ vorgeschlagene Methode benutzt; bei der Bestimmung von n_x wird c_x variiert, die Konzentrationen der restlichen Komponenten werden konstant gehalten.

Die Durokonzentration wurde in den Grenzen von 1,862 bis

$7,45 \times 10^{-3}$ mol/ml variiert. An Hand der kinetischen Kurven über die Sauerstoffaufnahme (in $\text{mol} \times \text{mol}_{ArH}^{-1} \times 10^{-3}$) wurden die Geschwindigkeiten für $\tau = 1,8 \times 10^3$ s berechnet und die Abhängigkeit des Logarithmus von der Kohlenwasserstoffkonzentration dargestellt (Abb. 1). Aus der Neigung $\text{tg } \alpha = 0,51$ wurde die Ordnung bezüglich der Duroolkonzentration $n_1 = 0,5$ bestimmt. Die Kinetik der Sauerstoffaufnahme wurde durch Variation der Katalysatorkonzentration in den Grenzen $10,04 \times 10^{-6}$ bis $40,15 \times 10^{-6}$ mol \times ml $^{-1}$ erhalten.

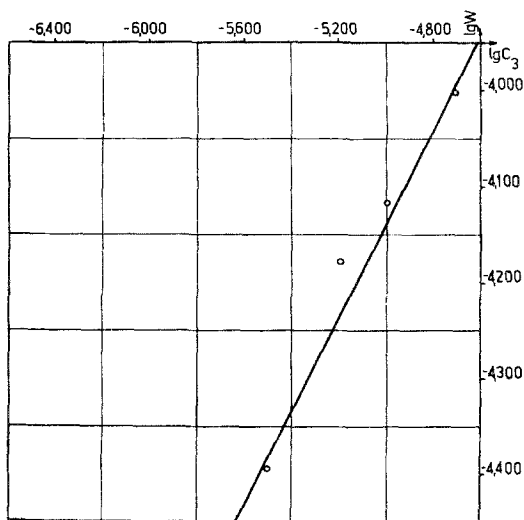


Abb. 3. Abhängigkeit des Logarithmus der Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit vom Logarithmus der Promotorkonzentration KBr: $\lg W = f(\lg c_3)$

Analog wurde die Abhängigkeit $\lg W = f(\lg c_{Co(OAc)_2})$ dargestellt. Aus der Neigung $\text{tg } \beta = 0,57$ folgt, daß $n_2 = 0,5$ ist (Abb. 2).

Die Ordnung bezüglich der Promotorkonzentration wurde durch Variation der KBr-Konzentration in einem Intervall von $3,15 \times 10^{-6}$ bis $18,90 \times 10^{-6}$ mol \times ml $^{-1}$ erhalten; es wurden die Geschwindigkeiten berechnet und die Abhängigkeit $\lg W = f(\lg c_{KBr})$ dargestellt. Da die Neigung = 0,47 ist, folgt für $n_3 = 0,5$ (Abb. 3).

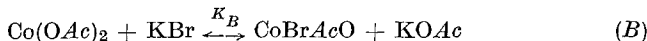
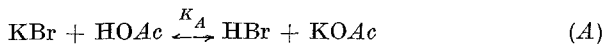
Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie des Prozesses wurden die kinetischen Kurven für die Sauerstoffaufnahme im Temperaturbereich 70–110 °C aufgenommen. Die entsprechenden Geschwindigkeiten für $\tau = 1,8 \times 10^3$ s wurden aufgenommen und die Abhängigkeit des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante von $1/T$ dargestellt. Die Werte für $\lg k$ wurden nach folgender Gleichung erhalten:

$$\lg k = \lg W - n_1 \lg c_{ArH} - n_2 \lg c_{Co(OAc)_2} - n_3 \lg c_{KBr}$$

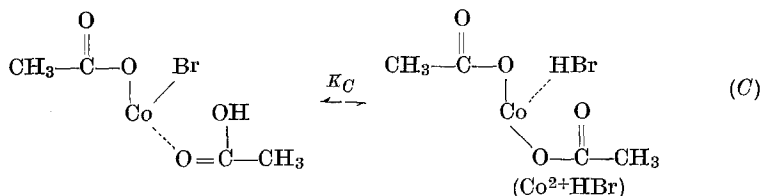
Die Aktivierungsenergie ($E_{\text{gemessen}} = 80,276 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$) ergibt sich nach Anwendung einer Korrektur nach der Methode von *McNesby* und *Heller*⁸ zu $E_{\text{ist}} = 84,460 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Abb. 4). Aus derselben Gleichung kann der Wert für den Vorexponenten $A = 10^{14}$ erhalten werden, dessen Logarithmus gleich dem Ordinatenabschnitt bei $1/T = 0$ ist. Dann sieht der Gesamtausdruck der Gleichung für die Sauerstoffaufnahme bei der Oxydation von 1,2,4,5-Tetramethylbenzol mit $\text{Co}(\text{OAc})_2$ als Katalysator und KBr als Promotor folgendermaßen aus:

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{d\tau} = A \exp\left(-\frac{84,460 \times 10^3}{RT}\right) \cdot c_{\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_4}^{0,5} \cdot c_{\text{Co}(\text{OAc})_2}^{0,5} \cdot c_{\text{KBr}}^{0,5}$$

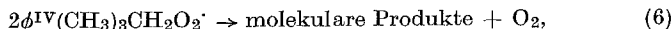
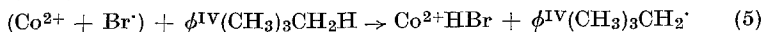
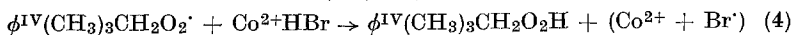
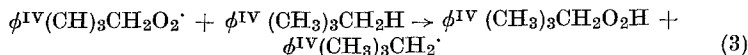
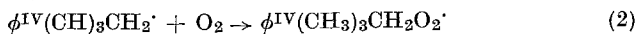
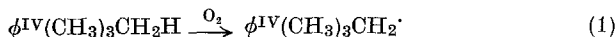
Die Oxydation von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Co-Katalysatoren in essigsäurem Medium ist Gegenstand einiger Untersuchungen⁹⁻¹². Man ist der Meinung, daß die Initiationsreaktion die Wechselwirkung zwischen den Hydroperoxyden und den Metallsalzen und die Bildung freier Radikale ohne Bildung eines Zwischenkomplexes einschließt. Das zugegebene KBr kann sich nach *Kamiya*¹³ an den folgenden zwei Reaktionen beteiligen:



Es könnte also nach der Gleichung



$(\text{Co}^{2+}\text{HBr})$ entstehen, d. h. die effektive Form des Katalysators ist CoBr oder eine andere, davon abgeleitete Form. Aus diesem Grund könnte in der Anwesenheit von einem Br -Promotor folgendes Schema* angenommen werden¹³:



* Wobei $\phi^{\text{IV}} = 1,2,4,5\text{-Benzoltetrayl}$.

wobei Co^{2+}HBr in der Form von $\text{Co}(\text{OAc})_2$ vorliegt. Aus dem angegebenen Schema läßt sich für den stationären Zustand und unter Vernachlässigung der Initiationsgeschwindigkeit gegen die Geschwindigkeitszunahme folgendes ableiten:

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{d\tau} = \{K_3[\phi^{\text{IV}}(\text{CH}_3)_4] + K_4[\text{Co}^{2+}\text{HBr}]\} \cdot [\phi^{\text{IV}}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{O}_2] \quad (7)$$

$$K_6[\phi^{\text{IV}}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{O}_2]^2 = K_1[\phi^{\text{IV}}(\text{CH}_3)_4], \quad (8)$$

$$\text{d. h.} \quad [\phi^{\text{IV}}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_2\text{O}_2] = \frac{K_1^{1/2} [\phi^{\text{IV}}(\text{CH}_3)_4]^{1/2}}{K_6}$$

und im Endeffekt:

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{d\tau} = \{K_3[\phi^{\text{IV}}(\text{CH}_3)_4] + K_4[\text{Co}^{2+}\text{HBr}]\} \frac{K_1^{1/2} [\phi^{\text{IV}}(\text{CH}_3)_4]^{1/2}}{K_6} \quad (9)$$

Angenommen, daß die Hydroperoxydbildung hauptsächlich nach der Reaktion [4] verläuft, folgt die Beziehung:

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{d\tau} = K_4[\text{Co}^{2+}\text{HBr}] \frac{K_1^{1/2} [\phi^{\text{IV}}(\text{CH}_3)_4]^{1/2}}{K_6} \quad (10)$$

Aus den Gleichungen (B) und (C) erhält man die Beziehung:

$$[\text{Co}^{2+}\text{HBr}] \approx K_C K_B^{1/2} [\text{Co}]^{1/2} [\text{KBr}]^{1/2}, \quad (11)$$

man kommt letzten Endes zu der Gleichung:

$$-\frac{d[\text{O}_2]}{d\tau} = \frac{K_4 K_C [K_1 K_B]^{1/2}}{K_6} [\phi^{\text{IV}}(\text{CH}_3)_4]^{1/2} [\text{Co}]^{1/2} [\text{KBr}]^{1/2} \quad (12)$$

Diese Gleichung entspricht in ihrer Form völlig den von uns erhaltenen experimentellen Ergebnissen.

Die abgeleitete Gleichung erlaubt eine genaue Interpretation der experimentellen Werte und stimmt gut mit den theoretischen Anschauungen über die Kinetik und den Mechanismus der Oxydation der Polymethylbenzole in polarem Lösungsmittel überein.

Experimenteller Teil

Die Oxydation von 1,2,4,5-Tetramethylbenzol in Eisessig wurde in einer gasometrischen kinetischen Modellapparatur¹⁴ durchgeführt. Die verwendeten Chemikalien hatten folgende Qualitäten: Durol — pure (Koch and Light), Essigsäure — pure (Chemapol), Kobaltacetattetrahydrat — pure (Chemapol), Kaliumbromid — pa (VEB Jenapharm). Bei der Ordnungsbestimmung wurde die Temperatur auf 100 °C (Schwankungen $\pm 0,2$ °C) mittels Ultrathermostat konstant gehalten. Die Apparatur wurde mit Sauerstoff unter Druck von 760 Torr gefüllt. Die Durolmenge war bei allen Experimenten jeweils 0,2000 g.

Literatur

- ¹ *W. Zimmerschild*, US-Pat. c1260-524, No. 3 354 202, 25. 11. 1967.
- ² *G. Köling*, BRD, Pat.-Nr. 118 068.
- ³ *D. I. Dimitrov, A. D. Stefanova, L. A. Filipov, Ph. I. Iotov und R. A. Turkalanov*, Bulg. Pat. No. 21 429, 20. 9. 1972.
- ⁴ *T. Nakayama und E. Nakamura*, Nippon Kagaku Kaishi, Nr. 10 (1973).
- ⁵ *A. Neri und F. Roveri*, Ger. Offen, 215 239 (Cl CO 7c).
- ⁶ *D. I. Dimitrov, A. D. Stefanova und Ph. I. Iotov*, Report on the second science technical conference on Neft i Chimia, Burgas, 25. bis 27. 10. 1973.
- ⁷ *D. A. Ravens*, Trans. Faraday Soc. **55**, 1768 (1959).
- ⁸ *J. R. McNesby und C. A. Heller*, Chem. Rev. **54**, 325 (1954).
- ⁹ *A. V. Tobolsky, D. J. Metz und R. B. Mesrobian*, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 1942 (1950).
- ¹⁰ *A. F. Woodward und R. B. Mesrobian*, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 6189 (1953).
- ¹¹ *Y. Kamiya, S. Beaton, A. Lafortune und K. U. Ingold*, Canad. J. Chem. **41**, 2020 (1963).
- ¹² *Z. K. Kozlova, V. F. Tsepalov und V. I. Shlyapintoch*, Kinetika i Kataliz.
- ¹³ *Y. Kamiya*, Tetrahedron **22**, 2029 (1966).
- ¹⁴ *N. M. Emanuel, E. T. Denisov und Z. K. Maizus*, Tsepnie reaktsii oksilenia v zhidkoi phase. Moskwa: Izd. Nauka. 1965.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. D. I. Dimitrov

Hochschule für Chemische Technologie

Sofia 56

Bulgarien