

Kinetische Untersuchung der Oxydation von 1,2,4,5-Tetramethylbenzol in einem polaren Lösungsmittel

Von

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

Hochschule für Chemische Technologie, Sofia, Bulgarien

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Januar 1975)

Kinetic Investigation of the Oxidation of 1.2.4.5-Tetramethylbenzene in Polar Solvents

A kinetic study was made of the liquid-phase oxidation of 1.2.4.5-tetramethylbenzene in polar solvents. It was shown that the catalytic activity of the cobalt salt catalysts used varies as the hydrocarbon concentration decreases, a finding attributed to the anionic effects in the catalyst. The catalytic activity of the cobaltous salts of nicotinic and isonicotinic acid was found to be high at low durene concentrations. Of the bromine derivatives studied as promoters, N-bromoacetamide was found to be the most effective. The effect of the polar solvent on the kinetics of the oxidation of durene was also studied in media containing acetic acid, acetic anhydride and mixtures thereof. The relationship between the rate constant (k) in acetic anhydride and the rate constant (k_0) in acetic acid is found to be the following:

$$\lg k = \lg k_0 + 24,59 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$$

A tentative mechanism of the oxidation steps is advanced to explain the higher values of the rate constant in acetic anhydride.

In letzter Zeit gewinnt die Oxydation von Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase bei großen Verdünnungen immer mehr an Bedeutung.

Abb. 1 stellt die Geschwindigkeitsabhängigkeit der Sauerstoffaufnahme von der Konzentration des Durols, das in Eisessig oxydiert wird, für die folgenden Katalysatorsysteme* dar: $\text{Co}(\text{OAc})_2$ (1),

* $\text{Ac} = \text{CH}_3\text{CO}$; $\text{AcAcMe} = \text{Azetylazetonatgruppe}$; $\text{St} = \text{Stearatanion}$; $\text{PltSt} = \text{Palmitinstearatanion}$; $\text{Nic} = \text{Nikotinatanion}$; $\text{iNic} = \text{iso-Nikotinatanion}$.

$\text{Co}(\text{AcAcMe})_3$ (2), CoSt_2 (3), $\text{Co}(\text{PtSt})$ (4), CoNic_2 (5) und $\text{Co}(\text{iNic})_2$ (6). Bei allen Experimenten wurde die Co^{2+} -Konzentration konstant gehalten ($2,0 \cdot 10^{-6} \text{ g Ion} \cdot \text{ml}^{-1}$). Aus der Abbildung ist zu ersehen, daß mit steigender Verdünnung die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme abnimmt. Die beobachteten Unterschiede in der Geschwindigkeit der O_2 -Aufnahme für die untersuchten Co-Katalysatoren weist

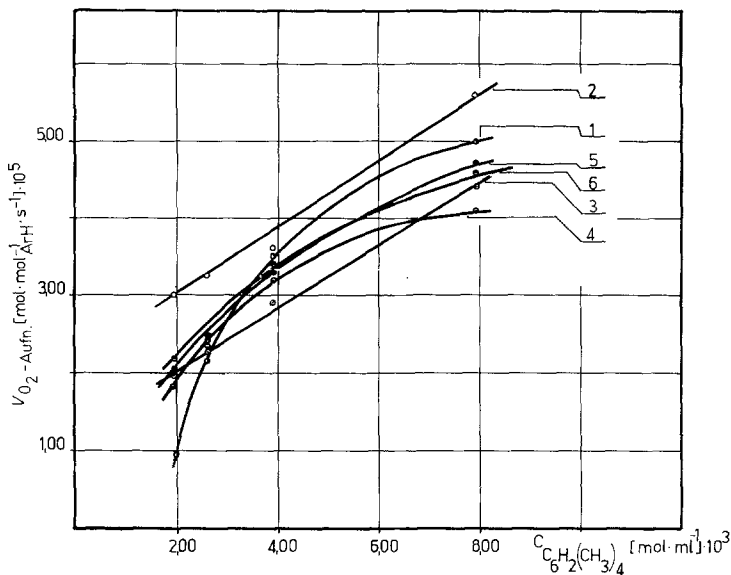


Abb. 1. Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme von der Konzentration des zu oxydierenden Durols in Eisessig für die untersuchten Katalysatorsysteme (die Kurvennummern entsprechen den im Text angegebenen Katalysatornummern)

auf einen gewissen Einfluß der Anionen der Salze. Bei dem zum ersten Mal für die Duroloxydation verwendeten Kobaltnikotinat und Kobaltisonikotinat wird besonders bei niedrigen Durolkonzentrationen eine hohe katalytische Aktivität beobachtet, die auch bei anderen Aromatensystemen festgestellt worden ist^{1, 2}.

Die in Abb. 2 dargestellte Abhängigkeit betrachtet die Beschleunigung in der Kinetik der O_2 -Aufnahme bei der katalytischen Oxydation von Durol in eisessigsäurem Medium in Gegenwart von verschiedenen Brompromotoren. Der beste Effekt unter den acht untersuchten Brompromotoren wurde bei Bromacetamid beobachtet, das zum ersten Mal von uns benutzt wurde. Der Aktivierungsmechanismus ist hier wahrscheinlich entsprechend dem bei der Oxydation von anderen

Aromatensystemen mit Promotoren ähnlicher Struktur vorgeschlagenen Mechanismus³.

Man kann bei der Oxydation von polaren organischen Verbindungen die Reaktionen der Hydroperoxidbildung und der Rekombination der Peroxyradikale als Wechselwirkung zwischen zwei Dipolen betrachten. Um die Geschwindigkeitsabhängigkeit dieser Reaktionen

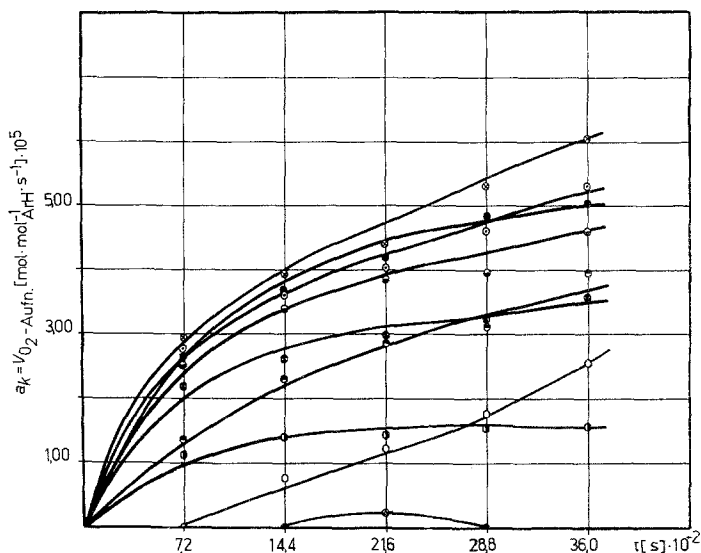


Abb. 2. Abhängigkeit der Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme von der Zeit bei der Duroxydation in Eisessig für die untersuchten Brompromotoren: \odot — NH_4Br , \bullet — NaBr , \ominus — NBS , \bullet — CuBr , \blacklozenge — $\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_4$, \odot — $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, \blacklozenge — PBr_3 , \circ — ohne Promotor, \otimes — N-Bromacetamid

von der Polarität des Mediums zum Ausdruck zu bringen, kann die Gleichung von *Kirkwood*⁴ angewandt werden, deren Richtigkeit in vielen Fällen der einfachen spezifischen Solvatation mehrfach bestätigt wurde. Der Einfluß der unspezifischen Solvatation auf die Kinetik der Oxydation von Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase wurde in den Arbeiten⁵⁻⁷ betrachtet. Die Polarität des Mediums beeinflusst die Geschwindigkeit eines gegebenen radikalischen Prozesses im Falle einer teilweisen Polarisation der Ladungen im vorhergehenden Komplex. Die Bildung des letzten hängt von der Natur und den Eigenschaften der Reagentien, konkreter vom Ionisationspotential des Kohlenwasserstoffmoleküls und der Elektronenaffinität des Radikals, ab.

Auf Abb. 3 sind die Angaben über die Kinetik der Oxydation von Durol in polarem Medium dargestellt. Es ist darauf die lineare Abhängigkeit zwischen dem Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante der Kohlenstoffoxydation von dem Anfangswert des Parameters $(\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1)$ zu sehen. Aus der Abbildung wird folgende Abhängigkeit ersichtlich:

$$\lg k = \lg k_0 + 24,59 \frac{\epsilon - 1}{2\epsilon + 1} \quad (1)$$

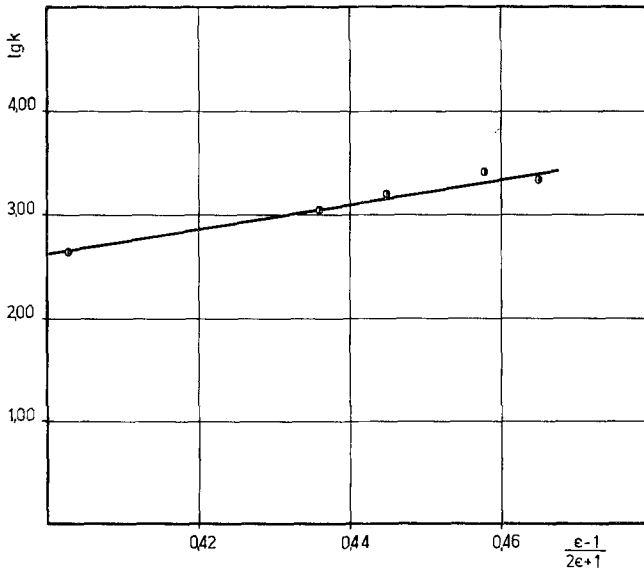


Abb. 3. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Kohlenstoffoxydation von dem Anfangswert des Parameters $\epsilon - 1/(2\epsilon + 1)$

wobei

$\lg k$ Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante für ein Medium aus reinem Essigsäureanhydrid.

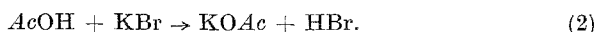
$\lg k_0$ Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante für ein Medium aus reiner Essigsäure.

24,59 Neigung der Geraden.

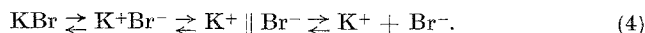
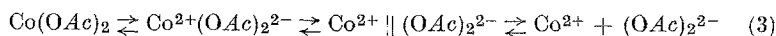
ϵ Dielektrizitätskonstante des Mediums für die Anfangsbedingungen.

Die Werte des Logarithmus der Geschwindigkeitskonstante werden nach einer von uns abgeleiteten kinetischen Gleichung für die Sauerstoffaufnahme in einer unserer vorhergehenden Arbeiten⁸ erhalten. Es ist bekannt, daß die Assoziation der Ionen ihre Reaktionsfähigkeit in flüssiger Phase verändert. Die Ionenwechselwirkungen

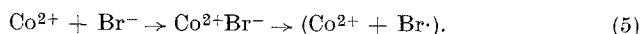
sind in einem Medium mit niedriger Dielektrizitätskonstante sehr stark und deswegen ist die Konzentration der freien Ionen gering. Die Ionenbildung kann beim Lösen eines Stoffes in einem gegebenen Lösungsmittel infolge einfacher dielektrischer Dissoziation unter der Wirkung von ϵ des Mediums und infolge spezifischer chemischer Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel erfolgen. Es ist bekannt, daß $\text{Co}(\text{OAc})_2$ und KBr bei der Oxydation in flüssiger Phase in Eisessig Ionen bilden, denn in der Lösung verläuft eine spezifische Solvataation der Kationen von der Art:



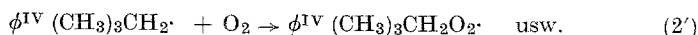
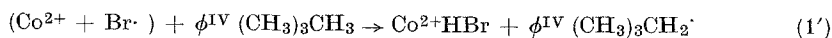
Am Anfang des Oxydationsprozesses dissoziieren diese Ionenkristalle in der Lösung in reinem $(\text{AcO})_2\text{O}$, wobei die Hauptrolle in dem Dissoziationsprozeß die Dielektrizitätskonstante des Mediums spielt, d. h., sie spielen die Rolle von ionophoren Stoffen. Man kann annehmen, daß in Essigsäureanhydrid die Entwicklungsstufe der Ionenpaarbildung aus zwei entgegengesetzt geladenen Ionen nach folgendem Schema verläuft:



Da die Ionenpaarbeständigkeit von der Natur des Elektrolytes, der Dielektrizitätskonstanten des Mediums, den Donator—Akzeptor-Eigenschaften und der Temperatur abhängt, sind die ionophoren Stoffe in $(\text{AcO})_2\text{O}$ als freie Ionen vorhanden. Auf diesem Grund betrachten wir die Entstehung von neuen getrennt solvatisierten Paaren folgender Art als wahrscheinlich:



Beim Betrachten des Mechanismus der Oxydation von anderen Aromatensystemen in Eisessig mit Co_2 als Katalysator und KBr als Promotor nimmt *Kamiya*¹⁰ die Entstehung des Komplexes Co^{2+}HBr an, der die wirksame Form des Katalysatorsystems darstellt. In Essigsäureanhydrid halten wir beim Vorhandensein von solvat-getrenntem Ionenpaar $\text{Co}^{2+}\text{Br}^-$ die Bildung der Koordinationsbindung $(\text{Co}^{2+} + \text{Br}^-)$ für möglich. Dann ist für den Ablauf der Elementarreaktionen des Oxydationsprozesses folgendes Schema wahrscheinlich*:



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

Während die Entstehung des Komplexes ($\text{Co}^{2+} + \text{Br}'$) in dem Schema von *Kamiya* für den Prozeß in Eisessig erst bei dessen Reaktion (4) erfolgt, beteiligt er sich in dem vorliegenden Fall an der Initiationsreaktion. Damit kann der hohe Wert der Geschwindigkeitskonstante bei der Oxydation von Durol in Essigsäureanhydrid erklärt werden. Wie aus dem vorgeschlagenen Mechanismus zu ersehen ist, wird der Prozeß bedeutend auch von dem Einfluß des hohen Wertes der Dielektrizitätskonstante des $(\text{AcO})_2\text{O}$ -Mediums auf die Elementarentwicklungsstufen der Fortsetzung und Rekombination beschleunigt.

Experimenteller Teil

Die Versuche wurden an einer gasometrischen Standardapparatur¹¹ durchgeführt. 1,2,4,5-Tetramethylbenzol (Koch and Light) wurde oxydiert. Es wurden Essigsäure (Chemapol) und Essigsäureanhydrid (Ciech) benutzt. Die verwendeten Katalysatoren wurden vor Gebrauch aus Äther umkristallisiert und bei 100 °C 45 Min. im Vakuumtrockenschrank stehen gelassen. Die Versuche für die Änderung der Polarisation des Mediums wurden so durchgeführt, daß mit einer Mikropipette (Genauigkeit 0,001 ml) die Mengen von CH_3COOH und $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ für die Mischung abgemessen wurden.

Literatur

- ¹ A. D. Stefanova, L. K. Jankov und D. I. Dimitrov, Mh. Chem. **103**, 786 (1972).
- ² A. D. Stefanova, D. I. Dimitrov und L. K. Jankov, Mh. Chem. **103**, 1011 (1972).
- ³ S. K. Ivanov und D. M. Shopov, C. r. Acad. Bulg. d. Sci. **24**, No. 2, 219 (1971).
- ⁴ J. Kirkwood, J. Chem. Phys. **2**, 351 (1934).
- ⁵ G. E. Zaikov und Z. K. Maizus, J. Fis. Khim. (USSR) **43**, 115 (1969); Chem. Abstr. **70**, 105647 q (1969).
- ⁶ G. E. Zaikov, Z. K. Maizus und N. M. Emanuel, Kinetika i kataliz **7**, 401 (1966); Chem. Abstr. **65**, 10459d (1966).
- ⁷ G. E. Zaikov und Z. K. Maizus, Izv. Akad. Nauk SSSR, Nr. 7, 1175 (1962); Chem. Abstr. **58**, Nr. 6, 5469e (1963).
- ⁸ A. D. Stefanova, Ph. I. Iotov und D. I. Dimitrov, Mh. Chem. **106**, 723 (1975).
- ⁹ R. M. Fuoss, J. Chem. Educ. **32**, 527 (1955).
- ¹⁰ Y. Kamiya, Tetrahedron **22**, 2039 (1966).
- ¹¹ N. M. Emanuel, E. T. Denisov und Z. K. Maizus, Tsepnie reaktsii oksilenia uglevodoro dov v zidkoi faze, Izd., S. 33. Moskva: Nauka. 1965.

Korrespondenz und Sonderdrucke:
 Doz. Dr. A. D. Stefanova
 Hochschule für Chemische Technologie
 Sofia
 Bulgarien