

KATALYSE DURCH PHTHALOCYANINE - V ¹

AUTOXYDATION VON CUMOL IN GEGENWART VON VANADYL-PHTHALOCYANIN

Heinz Kropf ²

Institut für Chemische Technologie und Brennstofftechnik

der Bergakademie Clausthal

(Received 16 May 1962)

IN Fortsetzung unserer Untersuchungen über die Katalyse der Autoxydation von Benzolkohlenwasserstoffen, insbesondere von Cumol, durch Phthalocyanine³ prüften wir nunmehr auch die diesbezügliche Aktivität von Vanadyl-phthalocyanin. Dieser Komplex erschien uns insofern besonders interessant, als unterschiedlich zu den bislang vor allem untersuchten Phthalocyaninen des Kupfers, Kobalts und Nickels^{3b} (sowie auch von Mangan et al.^{3a}) das Schwermetall zusätzlich durch ein Sauerstoffatom koordiniert ist. Jedoch gehört der Vanadyl-Komplex gleichfalls in die Gruppe der stabilen, aus konz. Schwefelsäure umfällbaren Phthalocyanine.⁴

Die Autoxydationen wurden mit jeweils 0,25 Mol Cumol (30 g) in der früher beschriebenen Weise^{3b,c} im Temperaturbereich von 65-100° durchgeführt. Die Katalysatorkonzentration betrug 0,25 und 0,5 mMol/Mol Cumol. Zur Eliminierung der Induktionsperiode wurden jeweils 1,25 mMol Cumylhydroperoxyd zugesetzt, entsprechend einer Konzentration von 5 mMol/Mol

¹ IV. Mitteilung: H. Kropf, Erdöl und Kohle 15, 78 (1962).

² Anschrift: Priv.-Doz. Dr. Heinz Kropf, Zentrallaboratorium der Deutschen Erdöl-AG., Hamburg-Wilhelmsburg.

^{3a} H. Hock und H. Kropf, J. Prakt. Chem. (4) 9, 173 (1959); ^b H. Kropf, Liebigs Ann. 637, 73 (1960); ^c H. Kropf, Ibid. 637, 94 (1960).

⁴ P.A. Barrett, C.E. Dent und R.P. Linstead, J. Chem. Soc. 1719 (1936).

Cumol. Der Verlauf der Sauerstoffaufnahme mit der Reaktionsdauer ist aus Abb. 1 und 2 ersichtlich.

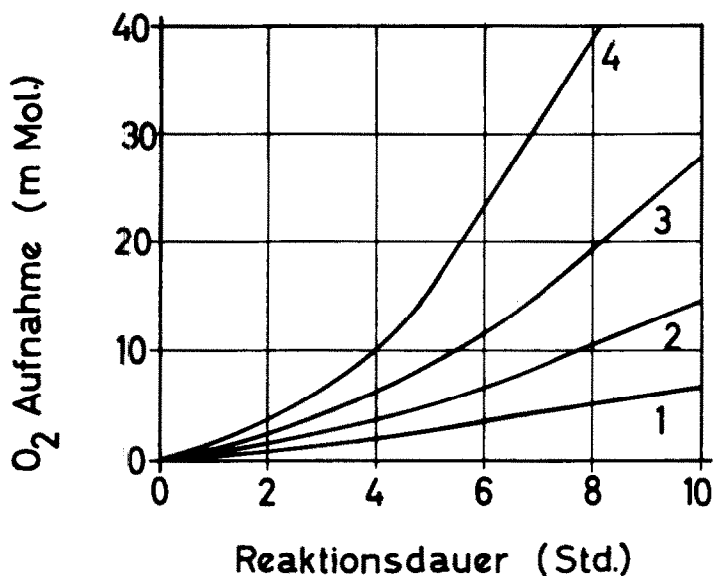


ABB. 1

Autoxydation von Cumol (0,25 Mol) in Gegenwart von Vanadyl-phthalocyanin (0,0625 mMol): Anfangskonzentration an Cumyl-hydroperoxyd 5 mMol/Mol. Abhängigkeit der Sauerstoffaufnahme von der Reaktionsdauer bei 65,1° (1), 76,7° (2), 88,3° (3) und 98,6° (4).

Zunächst wird ein Bereich ansteigender, sodann ein Bereich konstanter, maximaler Reaktionsgeschwindigkeit durchlaufen. Ebenso wie beim Kupferphthalocyanin ist innerhalb des untersuchten Bereichs der Sauerstoffaufnahme kein Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten. Es ist daher anzunehmen, dass in der Kettenabbruchsreaktion hier ebenfalls Dicumylperoxyd entsteht, nicht jedoch α -Methylstyrol, das in der Folge zu chemisorptiv hemmendem α -Methylstyrol-peroxyd autoxydiert werden würde.¹

Die aus den $[O_2]$ -t-Diagrammen ermittelten maximalen Reaktionsgeschwindig-

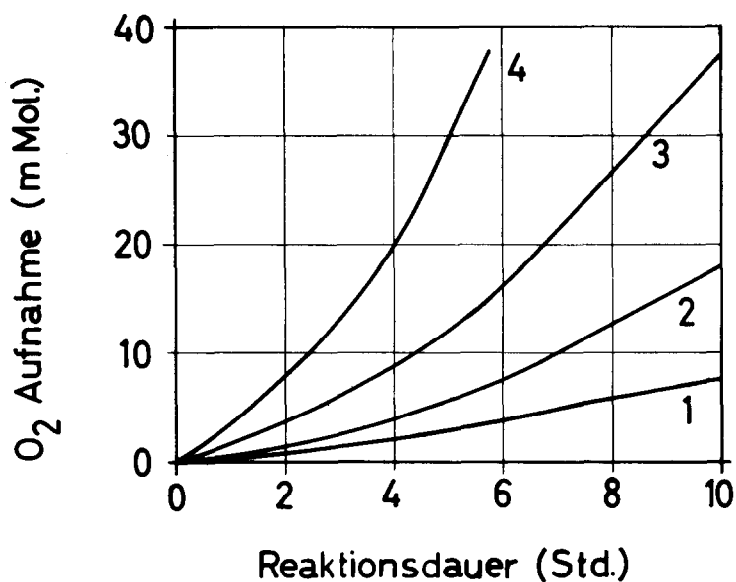


ABB. 2

Autoxydation von Cumol (0,25 Mol) in Gegenwart von Vanadyl-phthalocyanin (0,125 mMol): Anfangskonzentration an Cumyl-hydroperoxyd 5 mMol/Mol. Abhängigkeit der Sauerstoffaufnahme von der Reaktionsdauer bei 65,1° (1), 76,7° (2), 88,3° (3) und 98,6° (4).

keiten sowie die nach

$$RG = \frac{a + b \left[\frac{VO-pc}{VO-pc} \right]}{c + d \left[\frac{VO-pc}{VO-pc} \right]},$$

unter Verwendung der früher erhaltenen $\frac{a}{b}$ -Werte, $\frac{3b}{b}$ extrapolierten Werte bei $[VO-pc] = \infty$ sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Die RG_{\max} -Werte gehorchen gut der Arrhenius'schen Gleichung (s. Abb. 3). Die berechneten Bruttoaktivierungsenergien sind ebenfalls aus Tabelle 1 ersichtlich; sie sind danach gleich der der unkatalysierten Reaktion ($\Delta E = 16 \text{ kcal/Mol}^{3b,5}$). Die Häufigkeitsfaktoren, durchweg berechnet mit $\Delta E = 16,0 \text{ kcal/Mol}$ als wahrscheinlichstem Wert, nehmen mit steigender Katalysatorkonzentration zu.

⁵ J.P. Fortuin, Diss. TH Delft (1952).

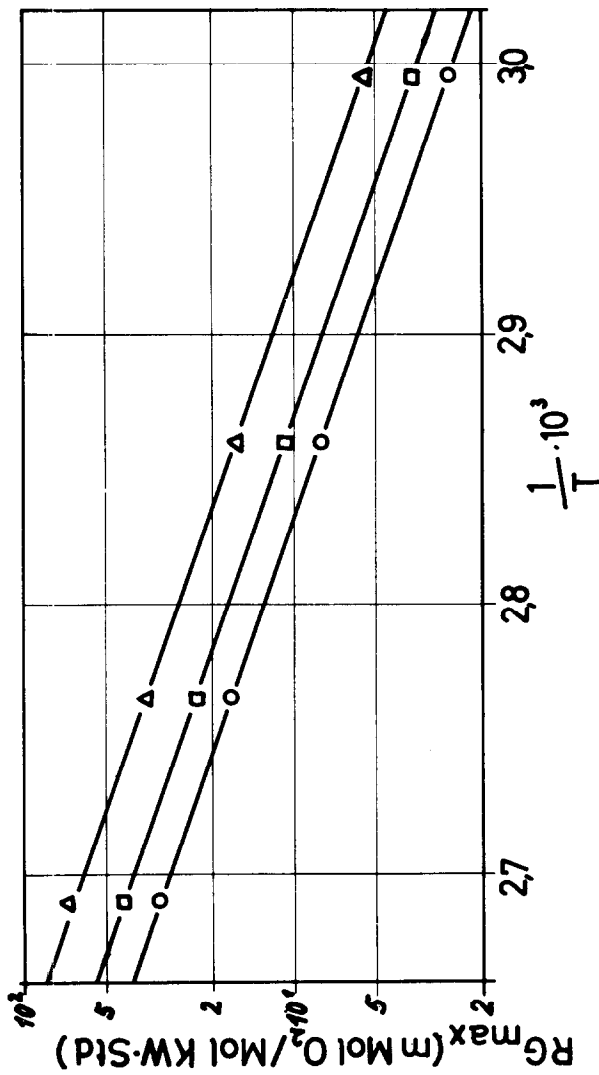


ABB. 3

Autoxydation von Cumol in Gegenwart von Vanadyl-phthalocyanin. $\log R_{G_{\max}}$ in Abhängigkeit von $1/T$. Konzentration an VO-phthalocyanin (mMol/Mol) = 0,25 (1), 0,5 (2) und ∞ (3).

TABELLE 1

Autoxydation von Cumol in Gegenwart von Vanadyl-phthalocyanin.
Maximale Reaktionsgeschwindigkeiten, Bruttoaktivierungsenergien und Häufigkeitsfaktoren

VO-pc (mMol/Mol KW)	CHP (mMol/Mol KW)	Temp. (°C)	RG _{max} (mMol O ₂ /Mol KW Stde.)	ΔE _{max} (kcal/Mol)	α
0,25	5	65,1	2,7	16,4	7,85·10 ¹⁰
	5	76,7	7,85		
	5	88,3	17,3		
	5	98,6	31,7		
0,5	5	65,1	3,6	16,0	1,08·10 ¹¹
	5	76,7	10,8		
	5	88,3	22,9		
	5	98,6	42,2		
∞	5	65,1	5,5	16,5	1,8 · 10 ¹¹
	5	76,7	16,15		
	5	88,3	35,25		
	5	98,6	68,8		

Unterschiedlich zu den bisher untersuchten Komplexen von Kupfer, Kobalt und Nickel^{3b} weisen beim Vanadyl-phthalocyanin die Arrhenius-Geraden jedoch keinen Knick auf, d.h. es findet kein Wechsel des Reaktionsmechanismus - bei niederen Temperaturen Katalyse durch Aktivierung des molekularen Sauerstoffs, bei höheren Temperaturen Katalyse des bimolekularen Hydroperoxydzerfalls - statt. Vielmehr lassen die Werte der Bruttoaktivierungsenergien darauf schliessen, dass hier im gesamten Temperaturbereich die Autoxydation durch Beförderung des Hydroperoxydzerfalls katalysiert wird. Auf einen derartigen Katalysemechanismus weisen auch die Hydroperoxyd-Ausbeuten hin, die durchweg unter 95% liegen. Wir nehmen daher an, dass beim Vanadyl-phthalocyanin infolge der Koordinierung des Schwermetalls mit Sauerstoff eine chemisorptive Aktivierung des molekularen Sauerstoffs nicht mehr erfolgen kann bzw. sehr erschwert wird.

Die Untersuchung wurde mit Mitteln des Fonds der Chemischen Industrie durchgeführt, für deren Bereitstellung ich verbindlichst danken möchte.

Mein besonderer Dank gilt Herrn emer. Prof. Dr. Dr. h.c. H. Hock und Herrn o. Prof. Dr. H. Luther, deren wohlwollende Unterstützung mir die Durchführung der Arbeit im Institut für Chemische Technologie und Brennstofftechnik der Bergakademie Clausthal ermöglichte.