

A p-nitro-etilbenzol folyadékfázisú oxidációjának vizsgálata katalizátor jelenlétében

Hajdu Éva

JATE Radiokémiai Tanszéke

A szénhidrogének oxidációja nagy gyakorlati jelentőséggel bír. A kutatások kiterjednek az oxidációs reakciók kinetikai vizsgálatára, a termékek mennyiségének meghatározására, a reakció mechanizmusának megismerésére.

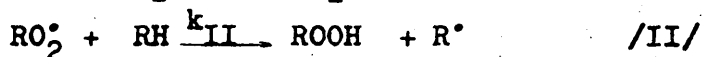
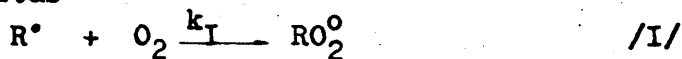
A gyógyszergyártás egyik fontos alapanyagának a p-nitro-acetofenonnak az egyik előállítási módja a p-nitro-etilbenzol oxidációja molekuláris oxigénnel. Feladatunk tüztük ki ennek a reakciónak a tanulmányozását katalizátor nélkül és katalizátor jelenlétében.

A szénhidrogének folyadékfázisú oxidációját általában a BOLLAND és GEE [1] által feltételezett mechanizmussal írják le:

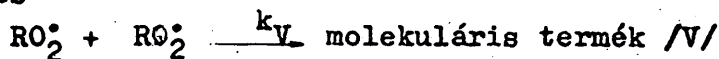
iniciálás



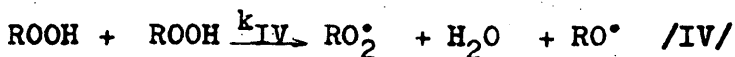
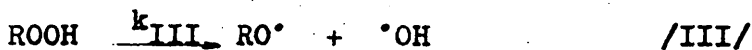
láncfolytatás



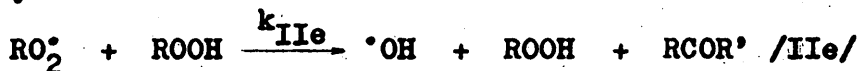
láncletörés



A keletkezett hidroperoxid termikus bomlása elsőrendű reakció [2], nagy hidroperoxid koncentrációknál viszont BATEMAN [3] szerint másodrendű.



A képződött RO_2^{\cdot} gyökök a hidroperoxiddal is reagálnak [4].



Méréseink során hidroperoxidot, acetofenont határoztunk meg. A reakciókat 100 ml térfogatu visszafolyós hűtővel, mintavevővel és gázvezetővel ellátott csiszolatos üvegedényben végeztük, 120°C-on. A reakciók során, meghatározott időpontokban befagyasztott mintákból a p-nitro-etilbenzol hidroperoxidját jodometriásan, a p-nitro-acetofenont spektrofotometriásan határoztuk meg.

Katalizátorként Co/III/-acetyl-acetonátot alkalmaztunk. Ez igen jól oldódik a p-nitro-etilbenzolban. Az oxidáció folyamatát az adott hőmérsékleten úgy vizsgáltuk, hogy meghatároztuk a termékösszetétel változását a katalizátor koncentráció függvényében, beleértve a 0 katalizátor koncentrációt is.

A katalizátor hatásmechanizmusának felderítése érdekében először a katalizátor nélküli folyamatot vizsgáltuk. A leírt mechanizmus szerint a hidroperoxid képződés sebességi egyenlete

$$w_{ROOH} = k_{II} [RH] \left(\frac{k_{III} [ROOH]}{k_V} \right)^{1/2}$$

amelyből a felhalmozódott hidroperoxid kinetikus görbéi alapján megállapítottuk a hidroperoxid képződés sebességi állandóját.

$$\underline{k_{II} = 1,9 \text{ lit.mól}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}}$$

Az oxidációs folyamat mechanizmusának részletes tanulmányozásához megvizsgáltuk a köztitermék, a hidroperoxid továbbalakulását, mivel az oxidációból a hidroperoxid mono-, illetve bimolekulás bomlás sebességi állandójának meghatározása igen pontatlan. A katalitikus oxidáció tanul-

mányozásához is szükség van a bomlási lépések tisztázására.

A bomlási reakciókat argon-áramban, 120°C-on végeztük. A bomlási reakciók kezdeténél, mivel a hidroperoxid koncentráció igen nagy, mind a mono-, mind a bimolekulás reakciókat figyelembe kell venni.

$$-\frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = w_{\text{ROOH}} = k_{\text{III}}[\text{ROOH}] + k_{\text{IV}}[\text{ROOH}]^2$$

amelyből a mérési eredmények alapján a katalizátor nélküli folyamatokban a monomolekulás és a bimolekulás bomlás sebességi állandói a következők.

$$k_{\text{III}} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_{\text{IV}} = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ lit.mól}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$$

A p-nitro-etilbenzol hidroperoxidjának bontását $8,3 \cdot 10^{-6}$ és $4,7 \cdot 10^{-4}$ mól.lit⁻¹ Co/III/-acetyl-acetonát koncentráció tartományban is elvégeztük, 120°C-on, azonos kiindulási hidroperoxid koncentráció / $1,85 \cdot 10^{-1}$ mól.lit⁻¹/ mellett. Mértük a hidroperoxid fogyást, és az acetofenon felhalmozódást. A katalizátor koncentráció növelésével nő az azonos idő alatt elbomlott hidroperoxid, illetve képződött acetofenon mennyisége. A $\lg w_{t=0, \text{ROOH}}$ és a katalizátor koncentráció logaritmusának összefüggése alapján megállapítottuk, hogy a katalizátor koncentrációtól első hatvány szerint függenek a kezdeti időponthoz tartozó sebességek.

A p-nitro-etilbenzol hidroperoxidjának bontását elvégeztük különböző kiindulási hidroperoxid koncentrációknál is, állandó katalizátor koncentráció mellett. A $\lg w_{t=0}$, a $\lg [\text{ROOH}]$ függvényében egyenest adott, így a hidroperoxid fogyás kezdeti sebességének empirikus kifejezése:

$$w = k_{\text{III}} [\text{ROOH}]_0 [\text{kat.}]_0$$

amelyből a hidroperoxid bomlásának sebességi állandója katalitikus esetben

$$\underline{k_{III} = 21,3 \text{ lit.mól}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}}$$

A katalitikus oxidációt $8,3 \cdot 10^{-6}$ és $8,3 \cdot 10^{-4}$ mól.lit⁻¹ katalizátor koncentráció tartományban végeztük. A mintákból hidroperoxidot és acetofenont határoztunk meg. Megállapítottuk, hogy a katalizátor koncentráció növelésével a felhalmozott hidroperoxid mennyisége maximumon megy át, a képződött acetofenon mennyisége pedig nő. Így a hidroperoxid felhalmozódás kezdeti sebessége is maximumon megy át, az acetofenon képződés kezdeti sebessége viszont nő a katalizátor koncentráció növelésével. A hidroperoxid képződés egyenlete katalitikus esetben:

$$w = k_{II} [\text{RH}] \left(\frac{w_0 + k_{III} [\text{ROOH}] [\text{kat.}]}{k_V} \right)^{1/2}$$

Az acetofenon képződés sebességének a katalizátor koncentrációtól való függésére felvettük a $\lg \left(w_{t=0} \right)_{\text{RCOR}'} = f \left(\lg [\text{kat}] \right)$ összefüggést, amely szerint az acetofenon képződés sebességi egyenletében a katalizátor koncentráció az 1/2-es hatványon szerepel. Az acetofenon képződés egyenlete a mechanizmus alapján katalizátor nélkül:

$$w_{\text{RCOR}'} = k_V [\text{RO}_2^\bullet]^2 + k_{IIe} [\text{RO}_2^\bullet] [\text{ROOH}]$$

Katalitikus reakció esetében feltételezésünk szerint, az acetofenon elsősorban RO_2^\bullet gyökökből képződik, az egyenlet második tagja elhanyagolható. Mivel a gyökök egymás közötti reakciója igen gyors, az acetofenon képződésének sebesség meghatározó lépése nem a gyökök reakciója, hanem a gyököket létrehozó reakció lesz. Így, ha feltételezzük a startreakcióban a katalizátor 1/2 hatványu részvé-

$$c_0 = k_0 [\text{RH}] [\text{kat}]^{1/2}$$

amelyből a startreakció sebességi állandója katalitikus reakcióban:

$$k_0 = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ lit}^{1/2} \cdot \text{mól}^{-1/2} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

Meghatároztuk a p-nitro-etilbenzol hidroperoxid bomlás mono- és bimolekulás sebességi állandóit, katalitikus oxidációnál a startreakció és a katalitikus hidroperoxid bomlás sebességi állandóit. Megállapítottuk, hogy a Co/III/-acetyl-acetonát a p-nitro-etilbenzol oxidációjának startlépésében, valamint a p-nitro-etilbenzol hidroperoxidja bomlásánál játszik szerepet. Ezek a megállapítások jó egyezést mutatnak több szerző [5,6] más anyagok folyadékfázisú oxidációjára vonatkozó eredményeivel.

I r o d a l o m

- [1] Bolland, J.L., G.Gee: Trans.Faraday Soc. 42: 236, 1946.
- [2] Emerson, W.S.: J.Amerc. Chem. Soc. 70: 3764, 1948.
- [3] Bateman, L.: Ibid. 8: 147, 1954.
- [4] Twigg, C.H.: Chem. Ind.London, 1962: 4.
- [5] Korszun, I.F., V.Ya. Shlyapintoch, N.M. Emanuel: Izv.AN. USSR 1961: 788.
- [6] Emanuel, N.M., Z.K. Maizus, I.P. Skibida: Angew.Chem. 81: 91,1969.