

P-NITRO-ETILBENZOL OXIDÁCIÓJÁNAK VIZSGÁLATA, KÜLÖNÖS
TEKINTETTEL A P-NITRO-ACETOFENON KÉPZŐDÉSÉRE

Doktori értekezés

A József Attila Tudományegyetem Természettudományi
Karához benyújtja

G i l d e A n n a

Készült

a József Attila Tudományegyetem Radiokémiai

Tanszékén

Szeged

1970



Diss. B 694



1. ELMÉLETI RÉSZ

1.1. Szénhidrogének folyadékfázisu oxidációjának rövid elméleti áttekintése

A szénhidrogének oxidációja nagy gyakorlati jelentőséggel bír. Számos ipari eljárás, különböző vegyületek nagyipari előállítása alapul a szénhidrogének oxidációján. A különböző szénhidrogének oxidációs reakcióit számos kutató tanulmányozta. A vizsgálatok kiterjedtek az oxidációs reakciók kinetikai vizsgálatára, a termékek mennyiségének meghatározására, a reakciók mechanizmusának a tisztázására, illetve egy-egy termék előállítás optimális körülményeinek meghatározására.

Jelentős azoknak a vizsgálatoknak a száma, melyek a folyadékfázisban lejátszódó oxidációval foglalkozik. Apoláros oldószerekben vagy oldószer nélküli folyadékfázisu szénhidrogén oxidációs reakciók gyök-lánc mechanizmus szerint jöhetnek létre. A szénhidrogének folyadékfázisu oxidációja általában hidroperoxidokon, mint stabil primer közti-termékeken keresztül valósul meg.

A folyadékfázisu oxidáció, különben azonos körülmények között, könnyebben megy végbe, mint ugyanezen anyagok gázfázisu oxidációja. Ez annak tulajdonítható, hogy a szén-

hidrogén koncentrációja folyadékfázisban lényegesen nagyobb, a szabadgyökök letörési sebessége a nehezebben megvalósuló diffúzió következtében kisebb, és a hidroperoxidok felhalmozódásának feltételei kedvezőbbek, mint gázfázisban.

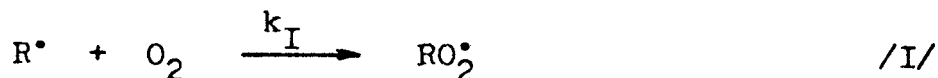
Számos elméletet dolgoztak ki az oxidációs reakciók mechanizmusára vonatkozóan. A. BACH /1/ és C. ENGLER /2/ elmélete szerint a szénhidrogének, elsősorban a telítetlen szénhidrogén vegyületek molekuláiból peroxid képződik azáltal, hogy az oxigén addicionálódik a szerves molekulákra. Ekkor oxigénben gazdag, RO_2 primér peroxid képződik, amely a felvett oxigént egy másik molekulának adja át és végtermékbe megy át. L. RIECHE /3/ megállapítása szerint a kettőskötést tartalmazó vegyületekben a kettőskötéssel szomszédos C-atom hidrogénje lazított, ezért az oxigén beékelődése itt történik. Elméletét a ciklohexén és a tetralin esetében bizonyította.

Általában a J.L. BOLLAND és G. GEE /4/ által feltételezett mechanizmussal írják le a szénhidrogének folyadékfázisú oxidációját.

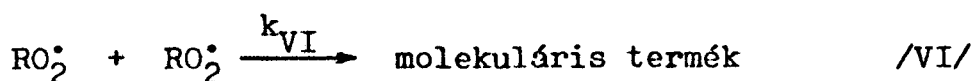
Az iniciálás:



a láncfolytatás:



és a láncletörés:

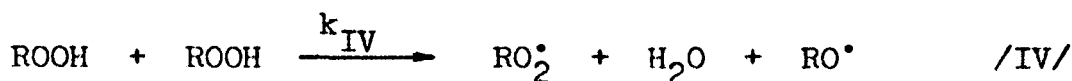
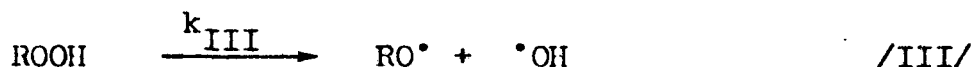


reakciókkal adható meg.

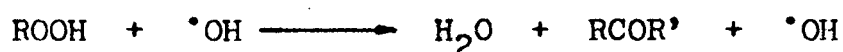
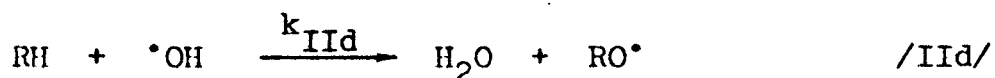
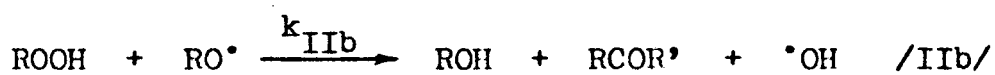
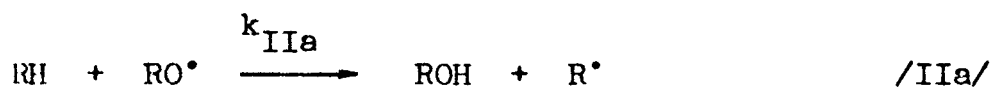
Az első viszonylag stabil termék a hidroperoxid. Elég magas oxigénnyomásnál a reakció iniciálásánál képződött $\text{R}^\bullet$ gyökök nagyon gyorsan reagálnak az O_2 molekulákkal és az $\text{RO}_2^\bullet$ gyökkoncentráció így sokkal nagyobb, mint az $\text{R}^\bullet$ gyököké. Ez indokolja a feltüntetett letörési lépést.

A folyadékfázisban végbemenő oxidációs reakcióknak is jellemző tulajdonsága az öngyorsulás, mivel a felhalmozódott peroxid vegyületek iniciáló hatást fejtenek ki a folyamatra. A peroxidok bomlása során újabb gyökök keletkeznek melyek degenerált elágazást eredményeznek. A keletkezett gyökök újabb láncok kialakulásához vezetnek.

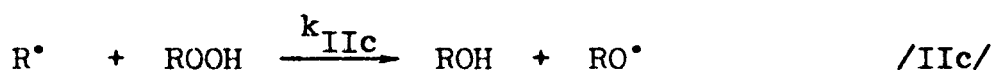
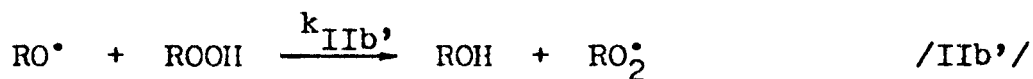
A keletkezett hidroperoxid termikus bomlása elsőrendű reakció /6/, nagy hidroperoxid koncentrációknál viszont L. BATEMAN /7/ szerint másodrendű reakció



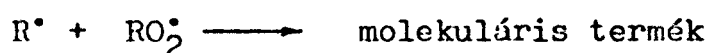
A képződött gyökök reagálnak az RH-val, vagy a hidroperoxid bomlását segítik és új gyököket hoznak létre /6/, /8/.



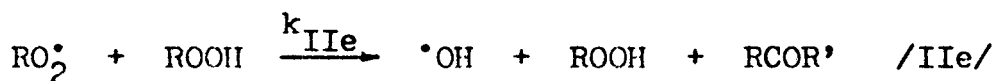
G.H. TWIGG /9/ a következő lépéseket veszi még fel:



és a láncletörésnél:



A IV és IIb' lépésekben képződött $\text{RO}_2^\bullet$ gyökök a hidroperoxid-dal is reagálnak:

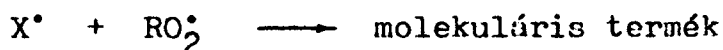


F.W.K. ALTES, P.J. VAN DEN BERG /10/ úgy vélik, hogy a hidroperoxid bomlásából képződött $\text{X}^\bullet$ gyökök reagálnak az RH-val, és új $\text{R}^\bullet$ gyököket hoznak létre, amelyek a már leírt

mechanizmus szerint folytatják a láncot:



A letörési reakciókra feltételezik:



Az arilalkánok oxidációs reakciói mind elméleti, mind gyakorlati szempontból igen jelentősek, ezért nagyon részletesen tanulmányozottak. Oxidációjuk kivitelezésére igen sokféle reagens használatát írja le az irodalom. Az oxidáló ágens a vegyületek legnagyobb részénél az alfa szénatomon lép reakcióba. Az oxidáció eredményeképpen a körülményektől függően az aralkil szénhidrogének oldalláncán a megfelelő oxovegyületeken keresztül benzolkarbonsav keletkezik. A közbelső termékek a legtöbb szerző szerint a megfelelő hidroperoxidok.

Az etilbenzol oxidációjának vizsgálatával legkorábban EJ. BERTHELOT /11/ foglalkozott, aki fény jelenlétében végezte el az etilbenzol dehidrogénezését és benzolt, stirolt, toluolt, valamint fenacetilént izolált.

C. CIAMICIAN és P. SILBER /12/ az oxigén jelenlétében szobahőmérsékleten fény hatására létrejött oxidációt vizs-

gálták. Acetofenont, hangyasavat és benzoesavat izoláltak. A termékek közül az acetofenon és a stirol fontos ipari alapanyagok ezért is igen jelentősek ezen vizsgálatok.

M.S. EVENTOVA és G.N. PRITKOVA /13/ oxigéngázzal oxidálták a n-, szekunder- és tercier-butilbenzolt. 160°C-on szekunder butilbenzoltból 60 perc után hangyasavat, ecetsavat, benzoesavat, fenolt és nyomnyi acetofenont mutatnak ki, a 180. percben az acetofenon mennyisége nagyon megnőtt és nyomnyi mennyiségben etanolt is kimutattak. A tercier-butilbenzoltból 180 perc után hangyasav, benzoesav, fenol és benzaldehid, valamint aceton képződött, melyek mellett gyantás termékeket is kimutattak.

R.V. KUCSER, S.D. KAZMIN és N.A. KOVBUZ /14/ az izo-propilbenzolt, illetve a difenil-metil-metánt 130°C-on oxidálták oxigénnel és kiszámolták az elemi folyamatok aktiválási energiáit.

I.P. SKIBIDA és E.M. GONIKBERG /15/ az etilbenzol oxidációjánál hidroperoxidokat, metil-fenil-karbinolt és acetofenont, mint főtermékeket határoztak meg.

GÁL D., E.A. BLUMBERG, A.Ya. VALENDÁ és N.M. EMÁNUEL /16/ vizsgálták a propilén és etilbenzol együttes oxidációját, melynek során külön is tanulmányozták az etilbenzol oxidációját és az etilbenzol hidroperoxidjának bomlását különböző hőmérsékleteken. Tanulmányozták az oxidáció mecha-

nizmusát, tisztázták és igazolták a degenerált elágazásból származó gyökök további reakció lépéseit, valamint meghatározták ezen lépések sebességi állandóinak viszonyát. Kiszámították az etilbenzol hidroperoxid monomolekulás és bimolekulás bomlásának sebességi állandóját és az elemi lépések aktiválási energiáit.

1.2. Szénhidrogének folyadékfázisu oxidációja katalizátor jelenlétében

Szénhidrogének folyadékfázisu oxidációjánál gyakran alkalmazzák katalizátorként a változó vegyértékű fémek sóit. A katalitikus oxidációk vizsgálatát több szempont szerint végezték. Tanulmányozták a termékek összetételére gyakorolt hatását, valamint részletes vizsgálatok találhatók az irodalomban a katalizátor szerepének tisztázására.

R.H. REITSEMA, N.L. ALLPHIN /17/ alkylaromás szénhidrogénekből kiindulva az aromás szubsztituált savak egy új szintézisét dolgozták ki 275°C -on, katalizátorként különféle kromátokat alkalmazva. A reakció eredményeként etilbenzolból igen jó termeléssel nyerték a fenilecetsavat. A másik főterméket, a benzilalkoholt is izolálták. A propilbenzolból fő tömegében fenetilkarbonsavat és benzilalkoholt, valamint propánt izoláltak,

S. YAMADA és munkatársai /18/, /19/ szek-n-butilbenzolt, illetve izopropilbenzolt oxidáltak 140°C -on oxigénnel BaO_2 jelenlétében vagy távollétében különböző időig. Megállapították, hogy a BaO_2 mentes oxidációnál a hidroperoxidok átalakulása elsőrendű reakció. BaO_2 jelenlétében a reakció sebessége csökken. Másik közleményükben az acetofenon képződést /20/ hasonló körülmények között vizsgálták és kimutatták,

hogy a BaO_2 jelenlétében végzett oxidáció esetében a BaO_2 addíciója következtében az acetofenon képződött mennyisége lecsökken. Ugyanakkor a fenti addíció megnöveli a PhEtMe-OOH termelését. Az aktiválási energia 22 kkal/mól-nak adódott.

C.F.H. TIPPER /21/ különböző típusu, köztük aril-alkán szénhidrogéneket oxidált O_2 segítségével folyadék és gőzfázisban is. A hidroperoxidok képződésére tett megállapításokat különböző só, fém katalizátorok esetében.

N.M. EMÁNUEL és munkatársai /23/ tanulmányozták az etilbenzol O_2 gázzal történő oxidációját nikkel-sztearát jelenlétében. Kimutatták, hogy a katalizátor aktivitása az oxidáció folyamán fokozatosan nő. Ebből azt a következtetést vonták le, hogy a nikkel-sztearát a szénhidrogének katalitikus oxidációjában nem szigorúan vett katalizátorként, hanem a reakcióláncok számát növelő iniciátorként szerepel. A katalizátor aktivitása, hatásmechanizmusa tehát a reakció folyamán változik.

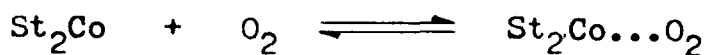
R.V. KUCSER és A.I. JURZSENKO /23/ etilbenzolt, n-butilbenzolt oxidáltak levegővel, mérték az oxigénfelnyelés kinetikáját és a peroxidokat jodometriásan határozták meg. A vizsgálatokat NaOH , auramin és kobalt-sztearát jelenlétében végezték és megállapították, hogy a NaOH nem csökkenti a képződött peroxidok mennyiségét, azaz a reakciót nem gyorsítja.

Vizsgálták az ideális NaOH koncentrációt is. Az auraminról kimutatták, hogy fény hatására magasabb hőmérsékleten erősen bomlik és bomláskor gyökök keletkeznek, melyek iniciálnak. A hatás kétszeres etilbenzolnál a n-butilbenzolnál talált hatással összehasonlítva és a koncentráció változtatása lényeges befolyást nem gyakorol a reakció sebességére. A kobalt-sztearát esetében bizonyították, hogy hatása a sebességet azáltal növeli meg, hogy a hidroperoxidok mennyiségét lecsökkenti. A kobalt-sztearát hatását az etilbenzol oxidációjára más szerzők /24/ is vizsgálták és hasonló megállapításokat tettek.

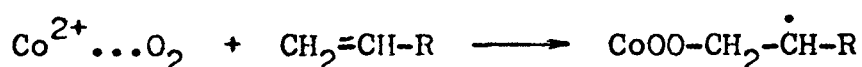
S.D. KAZMIN, R.V. KUCSER /25/ izo-propil-benzolt és difenil-metil-metánt 130°C-on O₂-vel oxidálva megállapították, hogy a Fe- és Co-sztearát megnövelik a hidroperoxidok képződését.

Folyadékfázisú oxidáció homogén katalízisénél az oxidáció minden lépésénél feltételezik a katalizátor szerepét.

Folyadékfázisban a katalizátor hatását a lánc iniciálásában a következő mechanizmus szerint adják meg:/31/



Stirol esetében /44/, mivel a polimer peroxid a katalizátorral szemben passzív, a katalizátor hatása a lánc iniciálásánál jól követhető, a feltételezett mechanizmus:



A Co^{3+} -sztearát jelenlétében /44/ a következő mechanizmus szerinti gyökképződést tételeznek fel peroxid mentes szakaszban:



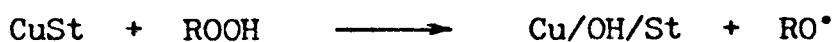
Több szerző a katalitikus hatás tisztázására az oxidáció köztitermékének, a hidroperoxidnak katalitikus bomlását tanulmányozta.

N.M. EMÁNUEL és munkatársai /26/ részletesen tanulmányozták az etilbenzolból képződött peroxidok és a változó vegyértékű fémek sói közötti reakció kinetikáját. Részletesen tanulmányozták néhány inhibitor szerepét is.

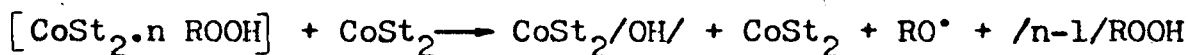
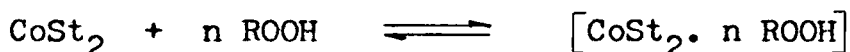
Más munkákban is /27/, /28/, /29/, /30/ a katalizátor szerepét a hidroperoxid bomlásánál veszik elősorban figyelembe. Általános szkéma szerint kobalt esetében a katalizátor hatás:



Etilbenzol esetén réz-sztearát katalizátor mellett /27/, /31/ a hidroperoxid katalitikus bomlására a következő mechanizmust adják meg:

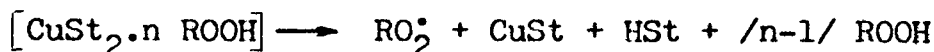
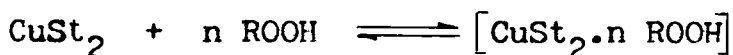


Kimutatott /44/, hogy a katalizátor a hidroperoxiddal intermediér komplexet képez; pl. a n-decil-hidroperoxid kobalt-sztearát jelenlétében



Bizonyították a komplex kialakulását, kimutatták, hogy $n = 1$, tehát a komplex egy ROOH és egy CoSt_2 molekulából áll, és meghatározták a komplex szétesés sebességi állandóját.

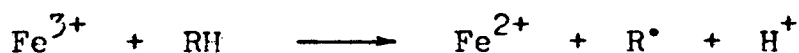
n-decil-hidroperoxid bomlása réz-sztearát jelenlétében /44/ szintén tanulmányozott. A feltételezett mechanizmust az alábbiak mutatják be.



Van olyan utalás is /31/, /32/, mely szerint a katalizátor a termékek összetételére is jelentős hatást fejt ki és résztvesz a lánc folytatásában.

A n-dekán oxidációjánál réz-sztearát katalizátor jelenlétében /32/ meghatározták a hidroperoxid bomlás sebességi állandóját és a többi termék képződési sebességét, valamint kimutatták, hogy a nem katalitikus oxidációtól eltérő módon a peroxidok nem az egyetlen átmeneti termékek. Az oxidációs termékek lényeges része közvetlenül az $RO_2^{\bullet}$ gyökökből keletkezik, kikerülve a hidroperoxid képződés stádiumát.

Nehézfémionok katalizáló hatására A.J. CHALK, J.F. SMITH valamint G. BAWN /33/, /34/ a következő mechanizmust tételeznek fel:



Ismeretes nehézfémkomplexek katalizáló hatása oxidációs folyamatokra. Ezeknek a hatásmechanizmusa nem olyan egyértelmű, mint a fémion katalizis. O. WARBURG /35/ elmélete szerint a fémkomplex nem vegyértékváltozáson keresztül vesz részt a folyamatban, csupán az oxigén aktiválását végzi.

Több szerző /36/, /37/ a komplexkatalizist is vegyértékváltozással magyarázta, azonban feltételezésük szerint ez a vegyértékváltozás a komplexben egy lazított folyamat, tehát sokkal könnyebben történik, mint szabad fémionnál és ez okozza a katalitikus hatás megnövekedését.

Uj elméletet dolgozott ki BECK M. /38/ a Co^{II} -glicil-glicin komplex katalizáló hatását vizsgálva, mely szerint a komplex oxigénhordozó tulajdonsággal rendelkezik és a katalizáló hatását azáltal fejtí ki, hogy az oxigén molekula kötését fellazítja és így alkalmasabbá teszi a reakcióra.

1.3. A p-nitro-etilbenzol oxidációjával kapcsolatos irodalmi összefoglalás

A p-nitro-etilbenzol megfelelő körülmények között kivitelezett oxidációjával p-nitro-acetofenont lehet előállítani. Mivel a p-nitro-acetofenon fontos gyógyszeripari alapanyag, az oxidáció körülményeinek a megválasztása, a katalizátorok vizsgálata is az acetofenon termelés irányában történt.

P-M. KOCKERCIN és munkatársai /39/ a p-nitro-etilbenzol kálium-permanganáttal történő oxidációját a I-II és V-VIII csoportba tartozó elemek szulfátjainak és nitrátjainak jelenlétében hajtja végre. Maximális kitermelést alumínium-szulfáttal értek el.

Egy csehszlovák szabadalom /40/ ugyancsak kálium-permanganátot alkalmaz az oxidációhoz, de magnézium-szulfát jelenlétében hajtja végre.

CHIA-CHIANC SHEN és munkatársai /41/ mangán- acetát és kalcium-karbonát katalizátorok jelenlétében oxidálták a p-nitro-etilbenzolt állandó oxigéngáz áramoltatással. Szerintük a katalizátor főleg a reakció sebességének növelésére hat, de kismértékben a kitermelést is növeli.

Egy olasz szabadalom /42/ szerint a p-nitro-etilbenzol oxigénnel történő oxidációját a kobalt-sztearát, mint

katalizátor elősegíti, sőt a kitermelés fokozható, ha az oxigén átbuborékoltatása után kálium-permanganáttal kezelik az elegyet.

S.S. SABNIS és munkatársai /43/ a p-nitro-etilbenzol levegővel történő spontán oxidációjával nyernek p-nitroacetofenont.

2. CÉLKITÜZÉSEK

A gyógyszergyártás egyik fontos alapanyagának, a p-nitro-acetofenonnak az egyik előállítási módja a p-nitro-etilbenzol oxidációja molekuláris oxigénnel. Feladatul tűztük ki ennek a reakciónak a tanulmányozását.

Tanulmányozni kívántuk azon körülményeket, amelyek kedvezően befolyásolják a reakciót, megvizsgáltuk a reakció lefolyását katalizátor nélkül és különböző katalizátorok jelenlétében.

A katalizátor nélküli reakciónál célul tűztük ki a hőmérséklet hatásának vizsgálatát a p-nitro-etilbenzol hidroperoxidjának felhalmozódására illetve fogyására és a kívánt termék, a p-nitro-acetofenon képződésére.

A katalizátor jelenlétében végzett oxidáció során olyan katalizátorokat alkalmaztunk, melyek az adott reakció-körülmények között jól oldódnak p-nitro-etilbenzolban. Az így kiválasztott katalizátorok alkalmazásánál mértük a katalizátor koncentráció és a hőmérséklet változtatás hatását a reakcióra. Az oxidációs reakciók követésére a termékek analízisét választottuk, ezek alapján a reakciók kezdeti sebességét és sebességi állandóit, az aktiválási energiákat, valamint a megfelelő időponthoz tartozó termelési értékeket határoztuk meg.

Az oxidáció részletesebb tanulmányozására megvizsgáltuk a p-nitro-etilbenzol hidroperoxidjának, mint stabilis köztiterméknek a bomlását katalizátor nélkül és különböző katalizátor koncentrációknál, valamint a hőmérséklet hatását a katalizátor nélküli és katalizált bomlásra. Ezzel a katalizátor szerepének tisztázására igyekeztünk adatokat nyerni.

Mivel a Radiokémiai Tanszéken már évek óta folynak kísérletek az etilbenzol oxidációjával kapcsolatban, mód nyílik a két reakció összehasonlítására, így a nitro-csoportnak az oxidációra gyakorolt hatását illetően is felvilágosítást kaphatunk.

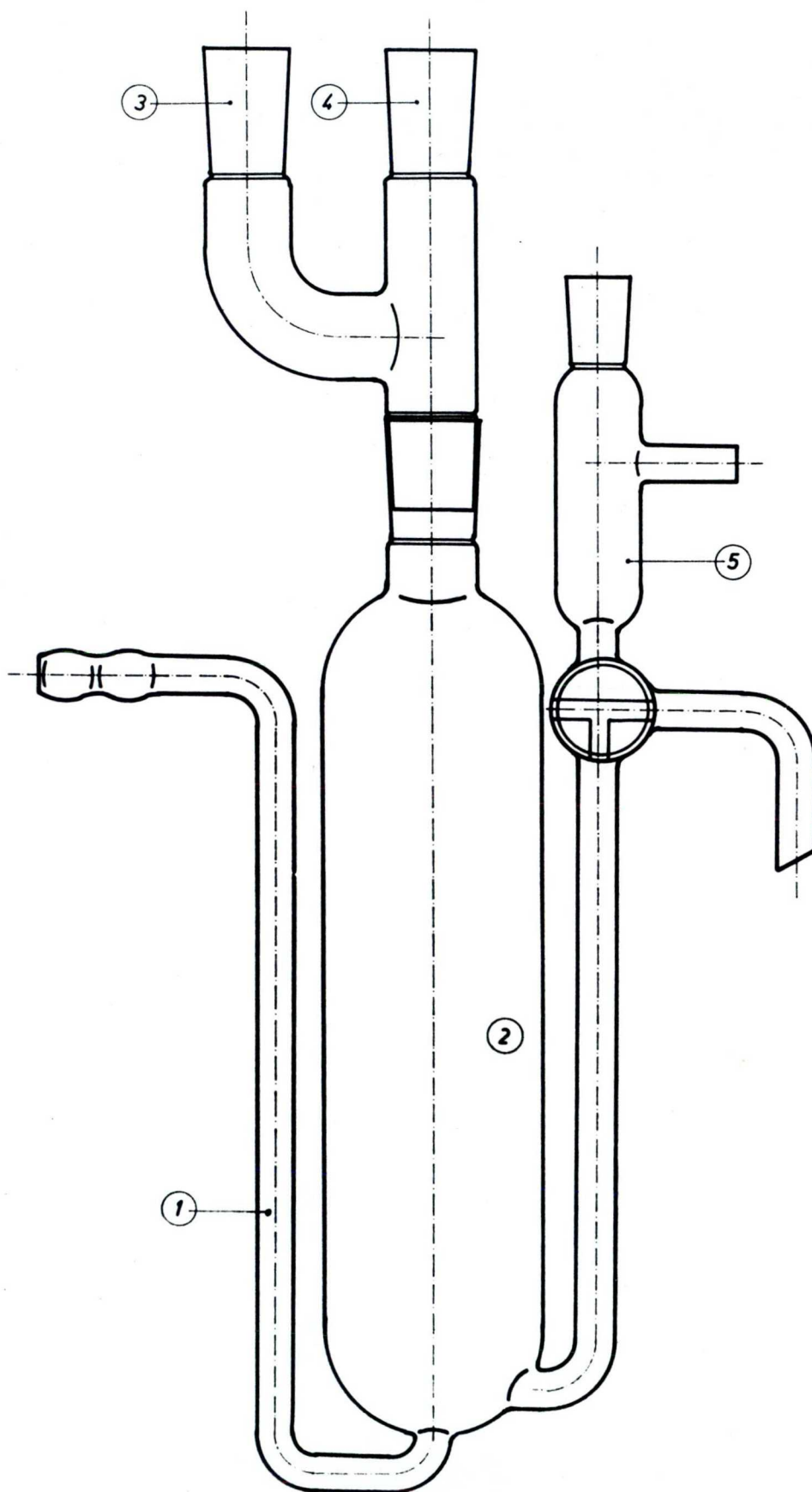
3. KISÉRLETI MÓDSZER

A p-nitro-etilbenzolt folyadékfázisban, oldószer nélkül molekuláris oxigénnel oxidáltuk katalizátor nélkül, illetve különböző katalizátorok jelenlétében. A megfelelő katalizátorok kiválasztásánál az oxidációknál általában alkalmazott változó vegyértékű fémek olyan vegyületét, komplexét alkalmaztuk, melyek a p-nitro-etilbenzolban az alkalmazott koncentrációkban, a reakció hőmérsékletén oldódnak.

A hidroperoxid bontását O_2 kizárásával argon-áramban végeztük. A reakciók során különböző időpontokban mintákat vettünk, melyekből a hidroperoxid és a p-nitro-acetofenon mennyiségét határoztuk meg.

3.1. Kísérleti berendezés a reakciók kivitelezésére

Azonos anyagból készült egyforma méretű reakcióedényekben végeztük a nem katalizált, katalizált oxidációkat, valamint a hidroperoxid bontási reakciókat. Mivel nem volt célunk a különböző falhatások tanulmányozása, a reakciók során igyekeztünk azonos falu edényt alkalmazni. Ezért a reakcióedényeket minden alkalommal azonosan készítettük elő és minden reakcióedényben először katalizátor nélküli reakciókkal ellenőriztük a reprodukálhatóságot. Minden katalizátorhoz külön, a fentiek szerint előkészített, edényt alkalmaztunk.



1. ábra
Reakcióedény

3.2. Analizisek

A reakció különböző időpontjában vett mintákat a további reakció elkerülése végett lehűtöttük, majd meghatároztuk a hidroperoxid és az acetofenon koncentrációját. A meghatározásokat előzőleg ismert koncentrációknál ellenőriztük, amikor azt is megvizsgáltuk, hogy a kiindulási anyag, illetve a katalizátor az alkalmazott koncentrációkban zavarja-e a meghatározást. A hidroperoxid meghatározást benzoilperoxidra, az acetofenon meghatározást p-nitro-acetofenonra állítottuk be.

3.2.1. Hidroperoxid meghatározása

0,5 ml mintához 3 ml kloroform-ecetsav 1 : 1 arányu elegyét adtuk. A levegő oxigénjének zavaró hatásút szén-sav-hó hozzáadásával küszöböltük ki. A szilárd KJ-ot a széndioxid pezsgés közben adtuk az oldathoz, levegő mentesen elzártuk és egy éjszakai állás után 0,01 n $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -al titráltuk.

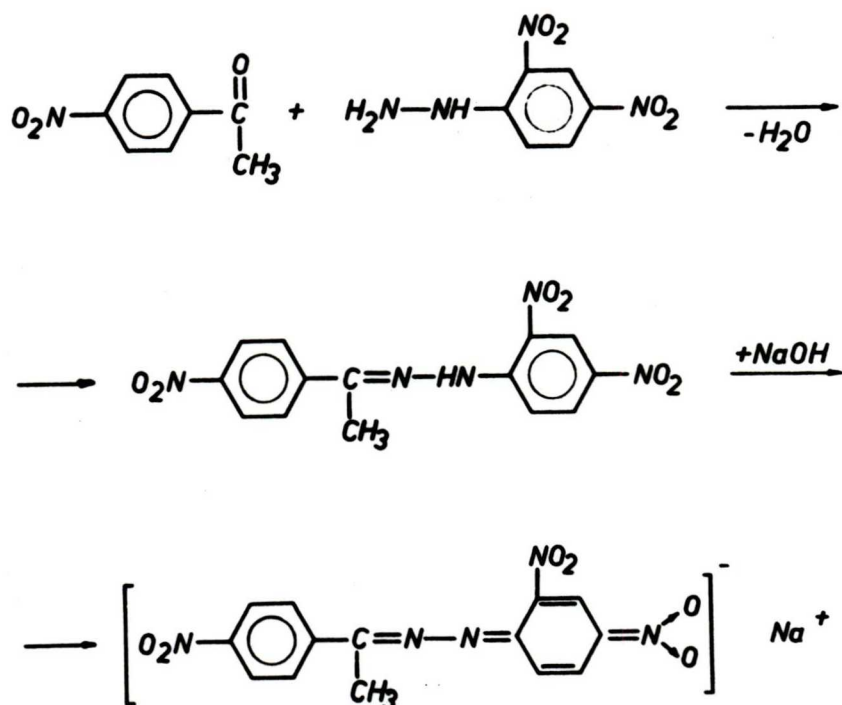
3.2.2. p-nitro-acetofenon meghatározása

A p-nitro-acetofenon savas közegben 2,4-dinitro-fenil-hidrazinnal hidrazont képez, mely lug hatására nitronsavvá alakul.

A reakciókat 100 ml térfogatu visszafolyós hűtővel /3/, mintavevővel /5/ és gázbevezetővel /1/ ellátott csiszolatos üvegedényben /1. ábra/ végeztük, melyet ultratermosztátba helyeztünk. A gázáram állandó nyomását és sebességét membrános áramlás-szabályozó biztosította, az áramlási sebességet szilikonolajjal töltött differenciál-manométerrel mértük. Az oxidációs reakciókat 1800 ml/óra áramlási sebességű oxigénnel végeztük.

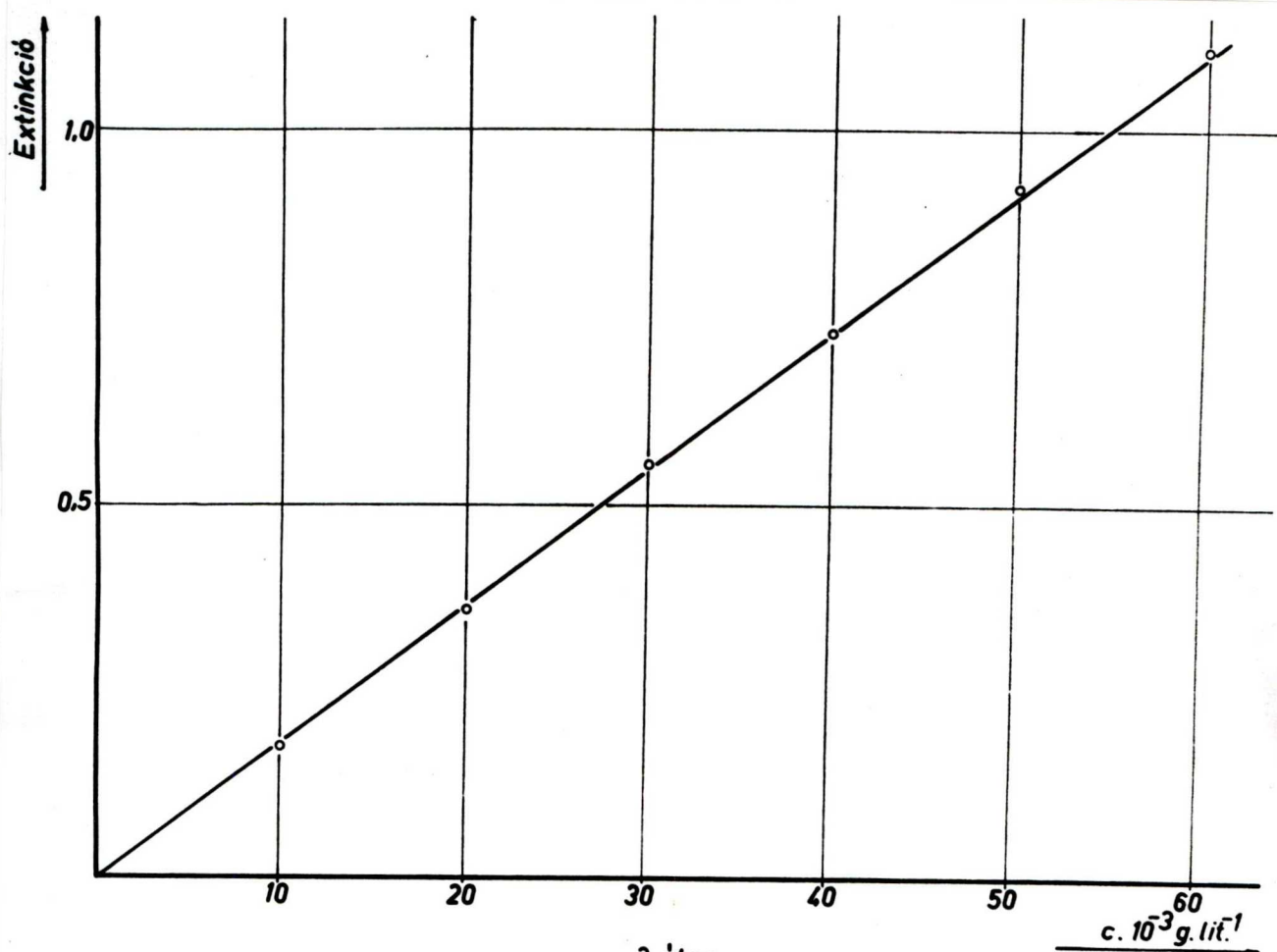
A p-nitro-etilbenzolt a szobahőmérsékletű reakcióedénybe öntöttük, az 1-es gázbevezetőn keresztül megindítottuk az oxigén bevezetést, 15 perces O_2 buborékoltatás után a termosztátba helyeztük a reakcióedényt és a kívánt hőmérséklet elérése után -amit a/4/csiszolatban elhelyezett hőmérőn olvastunk le - vettük a mintákat az/5/ mintavevővel. Katalizátor alkalmazása esetén a hőmérséklet beállásakor a megfelelő mennyiségű katalizátort, illetve katalizátor p-nitro-etilbenzolos oldatát adtuk a reakcióedénybe előzetesen bemért p-nitro-etilbenzolhoz.

A p-nitro-etilbenzol hidroperoxidjának bontását is az 1. ábrán bemutatott készülékben végeztük. A hidroperoxid p-nitro-etilbenzolos oldatán szobahőmérsékleten 15 percig vezettünk keresztül argont /1/ és ezután helyeztük a termosztátba. A bontási reakciók során 1800 ml/óra áramlási sebességű argon-gázt alkalmaztunk a keverés és az O_2 mentesség biztosítására. A mintavételt a hűtő tetőjének elzárásával argon-nyomással oldottuk meg.



A nitronsav metanolos oldatának extinkcióját mértük, ebből következtettünk a koncentrációra. A méréseket "Spektromom 360" spektrofotométerrel végeztük, 530 nm-en, mivel ezen a hullámhosszon mutatott maximumot a p-nitro-acetofenonból képződött nitronsav oldat extinkciója. Ezen a hullámhosszon kalibrációs görbét vettünk fel /2. ábra/, különböző ismert koncentrációju p-nitro-acetofenonnal.

Az oxidáció során a különböző időpontokban vett mintákat metanollal higitottuk. A higitásra azért volt szükség, mivel az adott berendezéssel csak 70 g/ml koncentrációjú p-nitro-acetofenon oldat extinkcióját tudtuk megmérni. A kísérletek során olyan higitásokat alkalmaztunk, melynél az extinkciót pontosan mérhettük. A megfelelően higitott minta 1 ml -éhez 1 ml , sósavra $2n$, $0,1 \%$ -os 2,4-dinitro-fenilhidrazin metanolos oldatát adtuk. $20\text{--}25$ perc állás után 5 ml $1 n$ NaOH 50% -os metanolos oldatát öntöttük hozzá. 15 órai állás után mértük az extinkciókat, melyből a kalibrációs görbe alapján számítottuk ki a p-nitro-acetofenon koncentrációt.



2. ábra
Kalibrációs görbe. $\lambda = 530 \text{ nm}$

4. KISÉRLETI EREDMÉNYEK

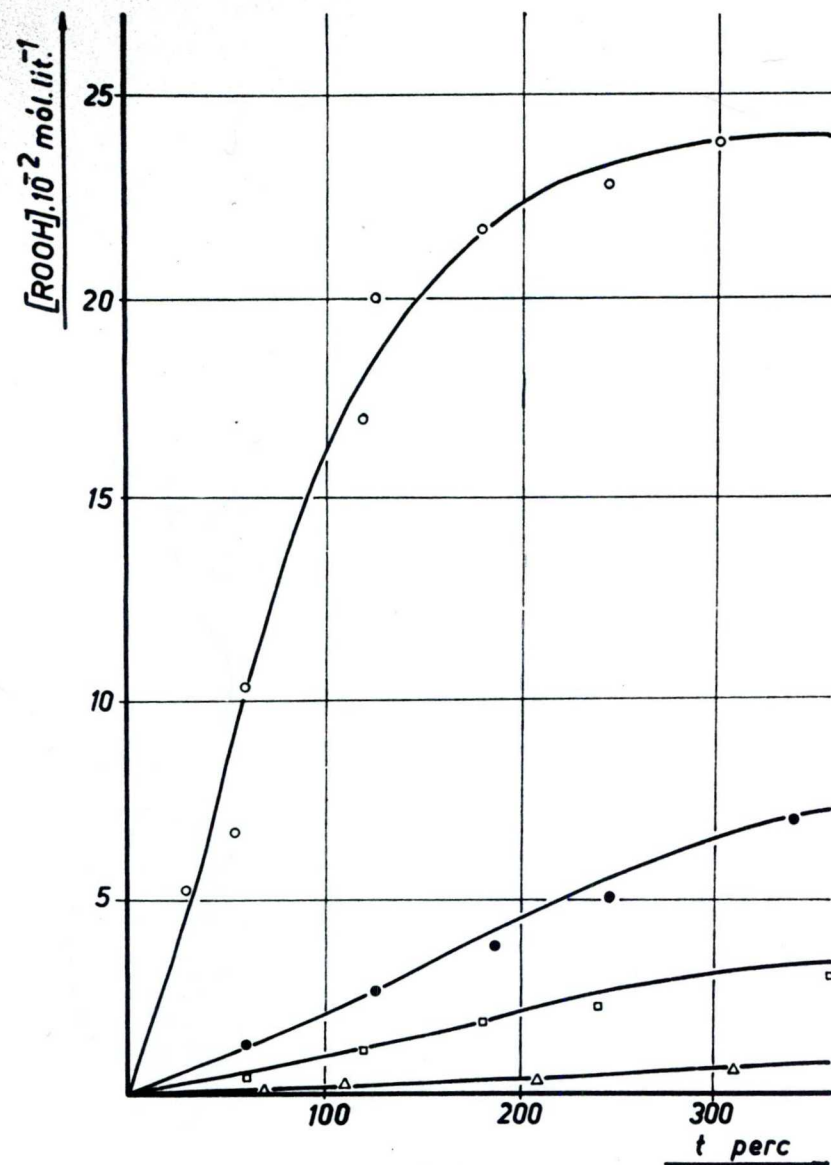
4.1. Oxidáció katalizátor nélkül

Kísérleteinkhez a p-nitro-etilbenzolt 10 %-os $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ oldattal, desztillált vízzel, 10 %-os NaOH oldattal, desztillált vízzel mostuk, vákuumon, argon-áramban desztilláltuk.

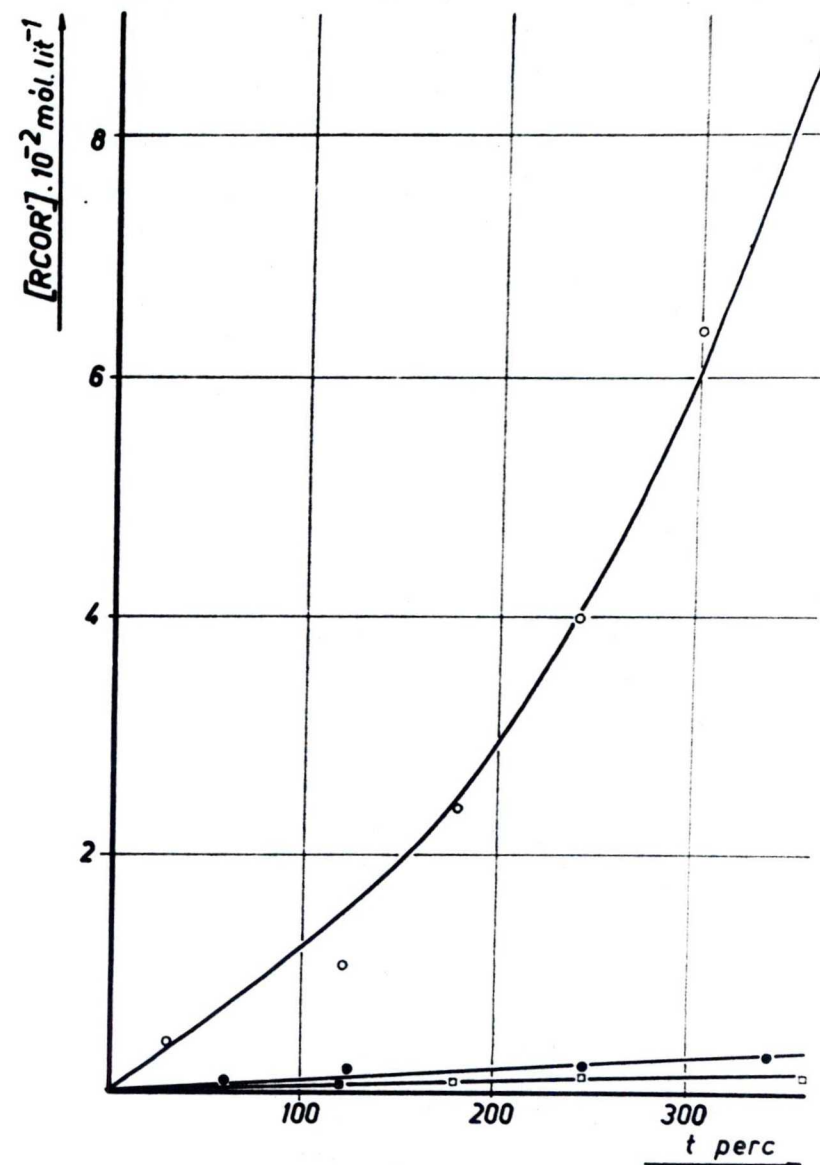
Az oxidációt a 3.1. pontban leírtak szerint végeztük 100°C , 110°C , 120°C és 145°C hőmérsékleten. A különböző időpontokban vett mintákból hidroperoxidot, acetofenont határoztunk meg. 100°C -on acetofenon mérhető mennyiségben nem keletkezett. Felvettük a kinetikus görbéket /3., 4. ábra/. Meghatároztuk a hidroperoxid felhalmozódás, a p-nitro-acetofenon képződés sebességét és a $t = 0$ időre vonatkoztatott sebességi értékeket, valamint kiszámítottuk 6 órás reakcióidőre a hidroperoxid és acetofenon termelést /1. Táblázat/.

A folyadékfázisu oxidáció sebességi egyenlete a következő közelítéssel található meg az irodalomban. Amennyiben az ROOH bomláshoz vezető lépések elhanyagolhatóak, tehát a folyamat kezdeti szakaszán:

$$w = - \frac{d[\text{O}_2]}{dt} = - \frac{d[\text{RH}]}{dt} \sim \frac{d[\text{ROOH}]}{dt} = w_{\text{ROOH}} \quad /1/$$



3. ábra
Oxidáció katalizátor nélkül
Hidroperoxid felhalmozódás
△ 100°C; ◻ 110°C; ● 120°C; ○ 145°C



4. ábra
Oxidáció katalizátor nélkül
Acetofenon képződés
○ 110°C; ◻ 120°C; Δ 145°C

A feltételezett mechanizmus szerint a II. elemi lépés vezet a hidroperoxid kialakulásához, a hidroperoxid felhalmozódás sebessége:

$$w_{\text{ROOH}} = k_{\text{II}} [\text{RH}][\text{RO}_2^\bullet] \quad /2/$$

Ismeretes, hogy a reakció stacionárius állapotában az iniciálás sebessége egyenlő a láncletörés sebességével. Figyelembe véve, hogy a hidroperoxid molekulák bomlásából /III/ keletkező gyökök is iniciálhatnak és, hogy a reakció kezdeti szakaszán kis hidroperoxid koncentrációnál a hidroperoxid bomlás feltételezhetően monomolekulás

$$w_o + k_{\text{III}}[\text{ROOH}] = k_{\text{VI}}[\text{RO}_2^\bullet]^2 \quad /3/$$

$$[\text{RO}_2^\bullet] = \sqrt{\frac{w_o + k_{\text{III}}[\text{ROOH}]}{k_{\text{VI}}}} \quad /4/$$

4-et a 2-es egyenletbe helyettesítve, a hidroperoxid felhalmozódás sebességi egyenlete:

$$w_{\text{ROOH}} = k_{\text{II}}[\text{RH}] \sqrt{\frac{w_o + k_{\text{III}}[\text{ROOH}]}{k_{\text{VI}}}} \quad /5/$$

Iniciátor nélkül a w_o értéke igen kicsi /irodalmi adatok szerint $10^{-8} - 10^{-9}$ mól.lit⁻¹sec⁻¹/, ezért elhanyagolható,

tehát a hidroperoxid felhalmozódás sebességi egyenlete a következő lesz:

$$w_{\text{ROOH}} = k_{\text{II}} \sqrt{\frac{k_{\text{III}}}{k_{\text{VI}}}} [\text{RH}][\text{ROOH}]^{1/2} \quad /6/$$

Ábrázolva a $\frac{w_{\text{ROOH}}}{[\text{RH}]} = f([\text{ROOH}])^{1/2}$ összefüggést a különböző hőmérsékletekre egyeneseket kaptunk, melyeknek az iránytangenséből a $k_{\text{II}} \sqrt{\frac{k_{\text{III}}}{k_{\text{VI}}}}$ értékek meghatározhatók /1. Táblázat/. Mivel a gyökök rekombinációjának /VI/ sebességét, az irodalomban található adatok alapján feltételezhetően a C-atom rendősége határozza meg, ezért a k_{VI} értékére az irodalomban /45/ az etilbenzolra leírt értéket, $2 \cdot 10^7 \text{ lit.mól}^{-1}\text{sec}^{-1}$ -t vesszük, így a k_{II} -t, a hidroperoxid képződés sebességi állandóját ki tudjuk számítani a k_{III} ismeretében. A k_{III} értéke a 4.1.2 pontban ismertetettek szerint: $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$ 120°C -on. A fenti adatok alapján:

$$\underline{k_{\text{II}}_{120^\circ\text{C}} : 1,9 \text{ lit.mól}^{-1}\text{sec}^{-1}}$$

Ugyanílyan megfontolások alapján, a k_{III} 145°C -on: $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ így a

$$\underline{k_{\text{II}}_{145^\circ\text{C}} : 2,4 \text{ lit.mól}^{-1}\text{sec}^{-1}}$$

melynek kiszámításánál a k_{VI} -ra szintén $2 \cdot 10^7$ lit.mól. $^{-1}$ sec $^{-1}$ értéket vettünk, mivel a gyökök rekombinációjának sebessége a hőmérséklettől csak kis mértékben függ ugyanis különböző szerzők e folyamat aktiválási energiáját 0-1 kkal/mól közöttinek találták.

4.1.1. A hőmérséklet hatása az oxidációra

A hőmérséklet emelésével jelentősen megnő mind a hidroperoxid felhalmozódás, mind az acetofenon képződés sebessége.

A különböző hőmérsékleten meghatározott és $t = 0$ időre extrapolált sebességi értékekből meghatároztuk a p-nitro-etilbenzol hidroperoxid, valamint a p-nitro-acetofenon képződésének aktiválási energiáit:

$$\underline{E_{ROOH} : 26 \text{ kkal.mól.}^{-1}}$$

$$\underline{E_{RCOR} : 33 \text{ kkal.mól.}^{-1}}$$

A különböző hőmérsékleten meghatározott $k_{II} \sqrt{\frac{k_{III}}{k_{VI}}}$ /1.Táblázat/ hőmérséklet függéséből

$$\underline{E : 20 \text{ kkal.mól.}^{-1}}$$

bruttó aktiválási energia adódott, mely a II, III és VI

lépések értelmében:

$$E = E_{II} + \frac{1}{2} E_{III} - \frac{1}{2} E_{VI}$$

szerint tevődik össze. Ha a VI lépés aktiválási energiája 1 kkal.mól.^{-1} , a 4.1.2. pontban leírandók szerint E_{III} , a hidroperoxid bomlás aktiválási energiája: $22 \text{ kkal.mól.}^{-1}$, a hidroperoxid képződés aktiválási energiája:

$$\underline{E_{II} \sim 10 \text{ kkal.mól.}^{-1}}$$

1. Táblázat

Oxidáció katalizátor nélkül

Hőmér- séglet °C	$w_{t=0}$ ROOH mól.lit ⁻¹ sec ⁻¹	$w_{t=0}$ RCOR' mól.lit ⁻¹ sec ⁻¹	$k_{II} \sqrt{\frac{k_{III}}{k_{VI}}}$	6 óra alatt keletkezett	
				ROOH mól %	RCOR' mól %
100	$0,5 \cdot 10^{-6}$	-	-	$9 \cdot 10^{-2}$	-
110	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-2}$
120	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	1,0	$4,0 \cdot 10^{-2}$
145	$23,0 \cdot 10^{-6}$	$16,0 \cdot 10^{-7}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$	3,2	1,2

4.1.2. Hidroperoxid bomlás katalizátor nélkül

Az oxidációs folyamat mechanizmusának részletes tanulmányozására vizsgáltuk a köztitermék, a hidroperoxid továbbalakulását, mivel az oxidációból a k_{III} -nak, illetve a k_{IV} -nek a hidroperoxid mono-, illetve bimolekulás bomlás sebességi állandóinak meghatározása igen pontatlan.

A p-nitro-etilbenzol hidroperoxidját p-nitro-etilbenzolos oldatban bontottuk. A hidroperoxid oldatot a p-nitro-etilbenzol 100°C-on történő oxidációjával készítettük, ezen a hőmérsékleten az acetofenon az oxidátumban még nem volt kimutatható. A 0,186 mól.lit⁻¹ koncentrációju hidroperoxid oldat bontását a 3.1. pontban leírtak szerint végeztük 120°C-on és 145°C-on. A különböző időpontokban vett mintákból hidroperoxidot és acetofenont határoztunk meg.

Felvettük a hidroperoxid fogyás és az acetofenon képződés kinetikus görbéit /5., 6. ábra/. Meghatároztuk a hidroperoxid fogyás, illetve az acetofenon képződés sebességeit, a $w_{t=0}$ sebességi értékeket a 2. Táblázatban adtuk meg.

A bomlási reakciók kezdeténél, mivel a hidroperoxid koncentrációja nagy, mind a mono- /III/, mind a bimolekulás /IV/ reakciókat figyelembe kell venni, ezért:

$$- \frac{d[ROOH]}{dt} = w_{ROOH} = k_{III}[ROOH] + k_{IV}[ROOH]^2 \quad /7/$$

$$\frac{w_{\text{ROOH}}}{[\text{ROOH}]} = k_{\text{III}} + k_{\text{IV}}[\text{ROOH}]$$

melyből a k_{III} illetve a k_{IV} értéke grafikusan meghatározható. A 120°C-on és a 145°C-on kapott k_{III} és k_{IV} értékeket a 2. Táblázat tartalmazza.

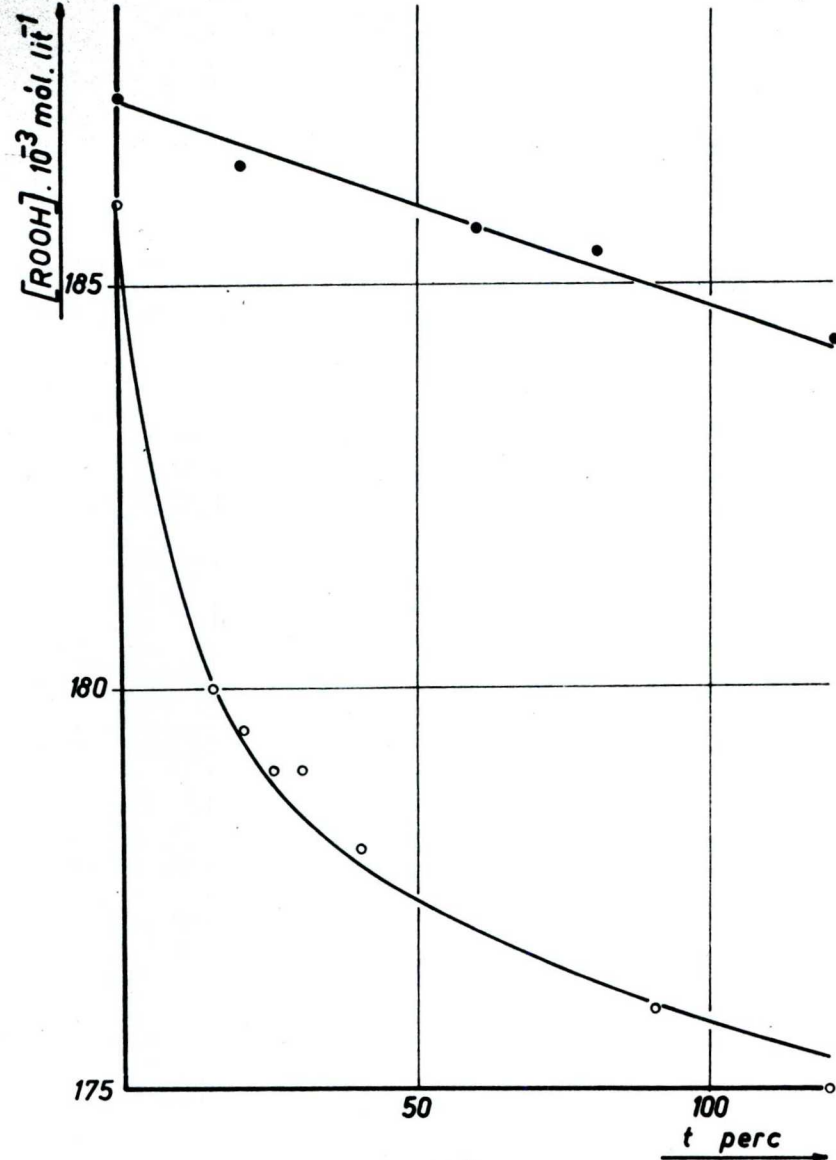
A különböző hőmérsékleten kapott $w_{t=0}$ sebességi értékekből a hidroperoxid bomlás aktiválási energiája:

$$\underline{E_{\text{ROOH}} : 22 \text{ kkal.mól.}^{-1}}$$

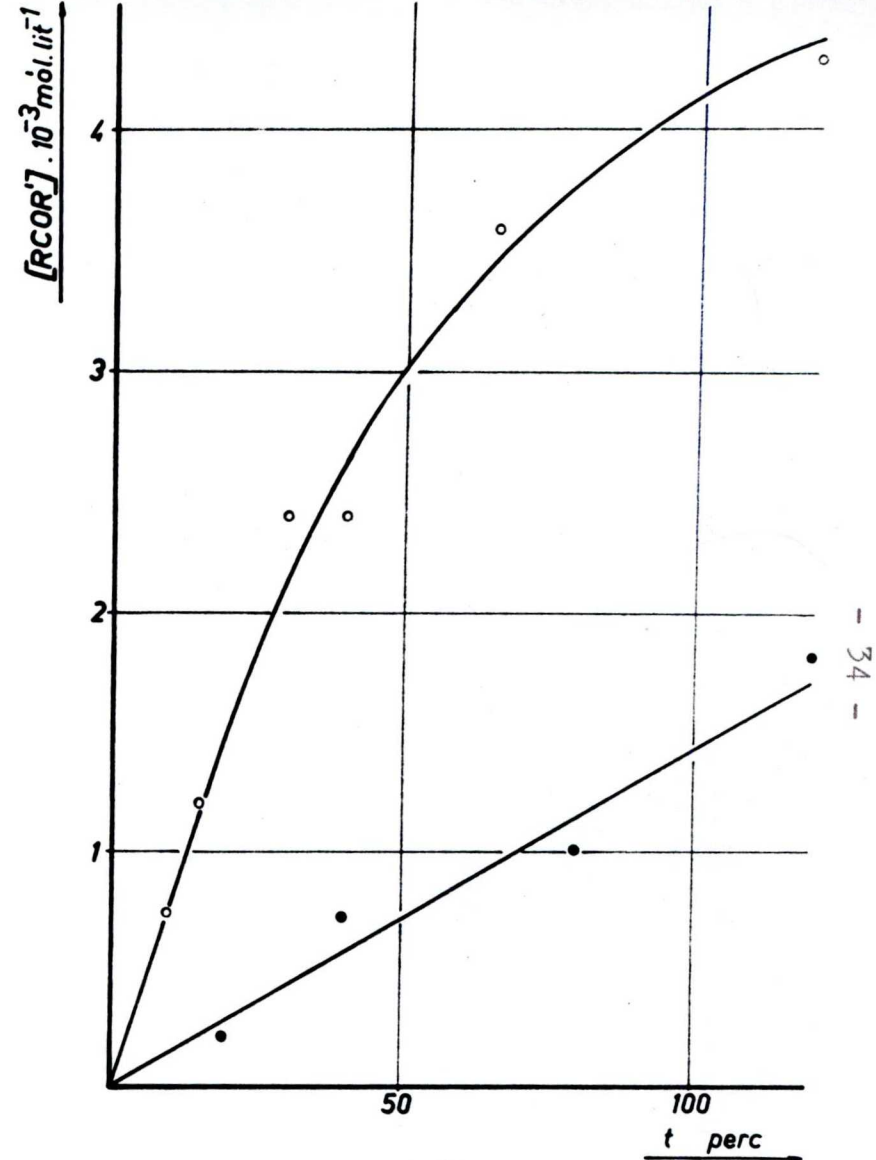
2. Táblázat

Hidroperoxid bomlás katalizátor
nélkül

Hőmérséklet °C	$w_{t=0} \text{ ROOH}$ mól.lit ⁻¹ sec ⁻¹	$w_{t=0} \text{ RCOR'}$ mól.lit ⁻¹ sec ⁻¹	k_{III} sec ⁻¹	k_{IV} lit.mól ⁻¹ sec ⁻¹
120	$0,5 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$
145	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$13 \cdot 10^{-7}$	$12 \cdot 10^{-5}$	$10 \cdot 10^{-4}$



5. ábra
Hidroperoxid bontása katalizátor nélkül
Hidroperoxid fogyás
• 120°C; ○ 145°C



6. ábra
Hidroperoxid bontása katalizátor nélkül
Acetofenon képződés
• 120°C; ○ 145°C

4.2. Co³⁺-acetyl-acetonát hatása a p-nitro-etilbenzol oxidációjára

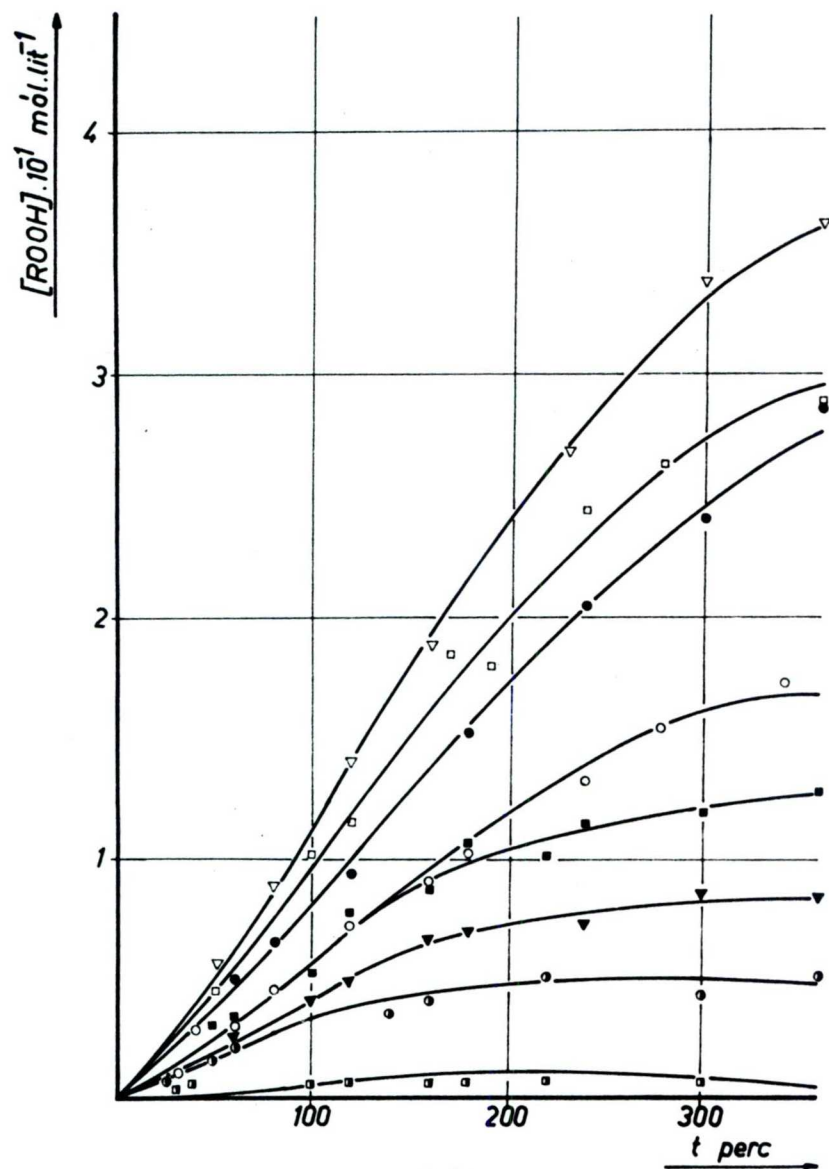
Több, oxidációs reakciónál alkalmazott katalizátort vizsgáltunk meg, hogy alkalmazható-e a p-nitro-etilbenzol oxidációjánál.

Co-, Ni-, Mn-, Cr- rezinátokkal és palmitátokkal végeztünk kísérleteket. A palmitátok katalitikus hatása nagyobb, azonban kevésbé oldódnak a p-nitro-etilbenzolban mint a rezinátok. Katalitikus hatásuk sorrendje a következő:



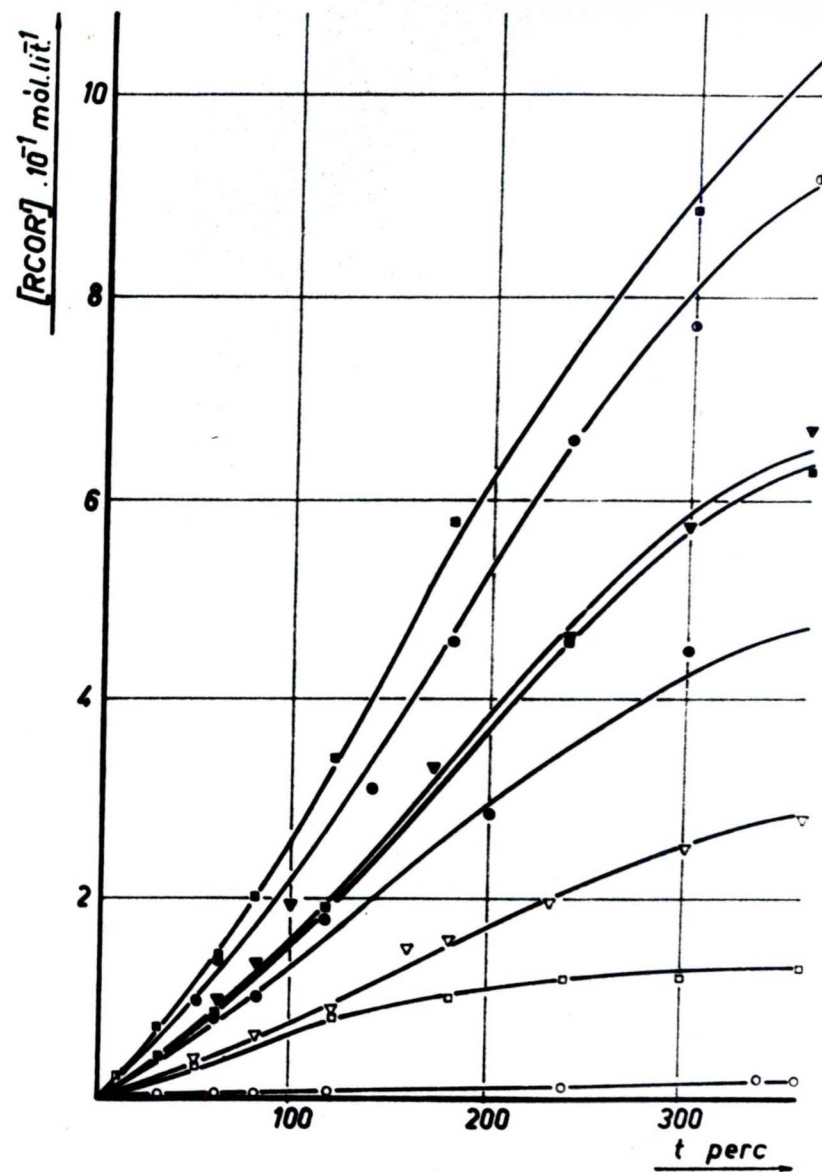
Különböző hőmérsékleten a sorrend nem változik. A különböző kobaltsók közül megvizsgált -butirát, -acetát, -ftalát, -tartarát, -sztearát, -palmitát katalitikus hatását jóval felülmúlja a Co³⁺-acetyl-acetonát katalitikus hatása. Ezért a következőkben ennek részletes vizsgálatát valósítottuk meg.

A katalitikus oxidációt a 3.1. pontban leírtak szerint 120°C-on végeztük $8,3 \cdot 10^{-6}$ és $8,4 \cdot 10^{-4}$ mól.lit⁻¹ közötti katalizátor koncentráció tartományban. A különböző időpontokban vett mintákból hidroperoxidot és acetofenont határoztunk meg. Felvettük a hidroperoxid felhalmozódás kinetikus görbéit /7. ábra/. Látható, hogy a katalizátor koncentráció növelésével a felhalmozódott hidroperoxid mennyisége maximumon megy át. A képződött acetofenon mennyisége a katalizátor koncent-



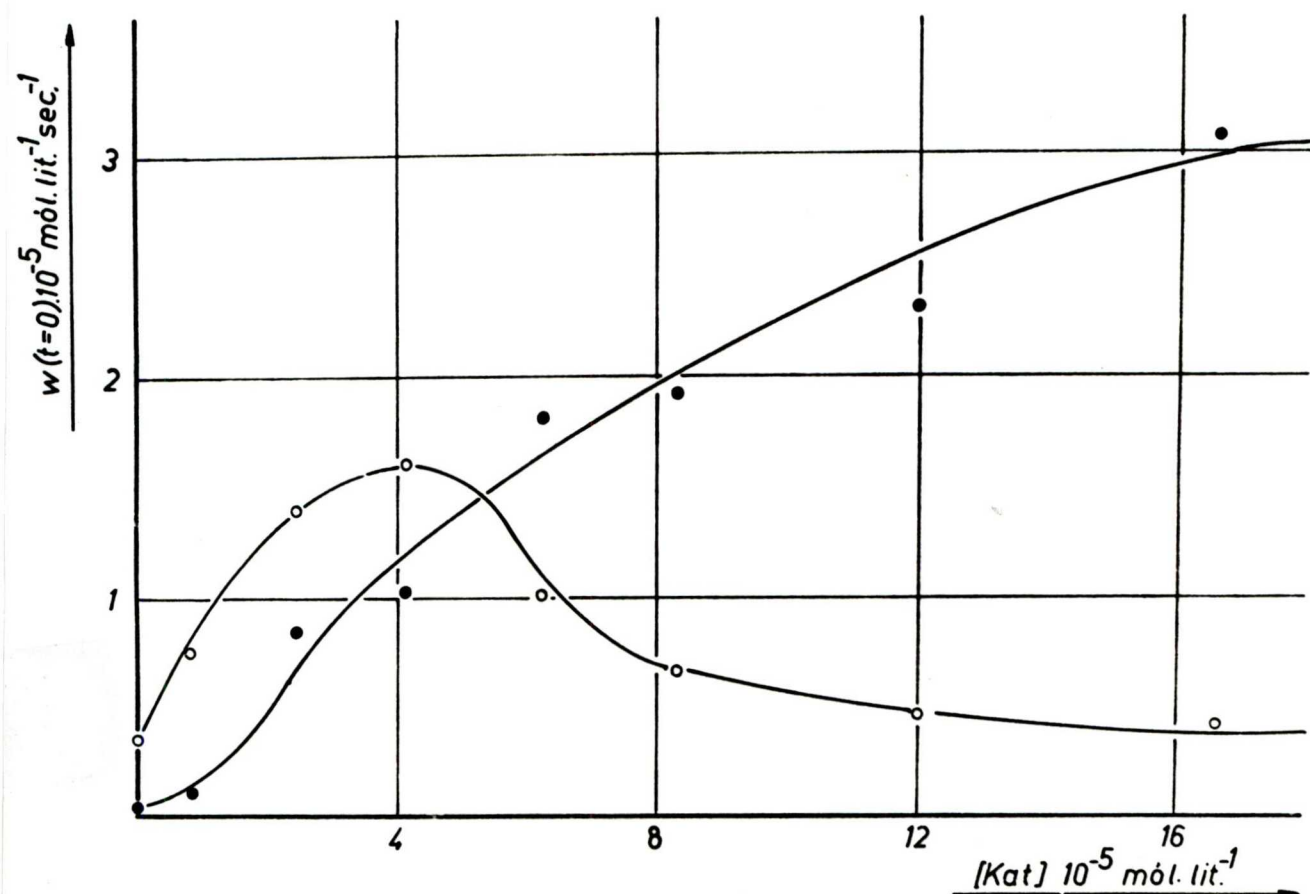
7. ábra
Oxidáció Co^{3+} jelenlétében 120°C -on
Hidroperoxid felhalmozódás

$[Kat.] = \bullet 8,3 \cdot 10^{-6}; \square 2,5 \cdot 10^{-5}; \nabla 4,1 \cdot 10^{-5}; \bullet 6,2 \cdot 10^{-5}; \blacksquare 8,3 \cdot 10^{-5}; \blacktriangledown 1,2 \cdot 10^{-4}; \bullet 1,7 \cdot 10^{-4}; \blacksquare 8,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol.lit}^{-1}$



8. ábra
Oxidáció Co^{3+} jelenlétében 120°C -on
Acetofenon képződés

ráció növelésével nő /8. ábra/. A kinetikus görbékől számított sebességgörbéket a $t = 0$ időpontra extrapolálva /3. Táblázat/ és ábrázolva a katalizátor koncentráció függvényében /9. ábra/, látható, hogy a hidroperoxid felhalmozódás kezdeti sebessége maximumon megy át, az acetofenon képződés kezdeti sebessége viszont nő a katalizátor koncentráció növelésével. Kiszámítottuk 6 óráig a hidroperoxid és acetofenon termelést /3. Táblázat/.



9. ábra
○ ROOH; ● RCOR'

3. Táblázat

Oxidáció Co^{3+} -acetyl-acetonát jelenlétében 120°C -on

kat.konc. mól.lit ⁻¹	$w_{t=0} \text{ ROOH}$ mól.lit ⁻¹	$w_{t=0} \text{ RCOR'}$ sec ⁻¹	6 óra alatt keletkezett ROOH mól % RCOR' mól %	
-	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	1,0	$4 \cdot 10^{-2}$
$8,3 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	2,6	0,3
$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-6}$	4,0	2,0
$4,1 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	4,7	3,1
$6,2 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	3,9	6,4
$8,3 \cdot 10^{-5}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	1,7	7,4
$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	1,1	8,3
$1,7 \cdot 10^{-4}$	$4,1 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	0,6	12,7
$8,4 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-2}$	14,4

Katalitikus oxidációnál az 5. egyenlet a következő módon fejezhető ki:

$$w = k_{II} [RH] \left(\frac{w'_0 + k_{III} [ROOH][kat]}{k_{VI}} \right)^{1/2} \quad /8/$$

ahonnan a w'_0 , a startreakció sebessége, katalitikus reakcióban durva közelítéssel kiszámítható, és az

$$w'_0 \sim 10^{-6} \text{ mól.lit.}^{-1} \text{sec}^{-1}$$

Az acetofenon képződés sebességének a katalizátor koncentrációtól való függésére felvettük a $\lg(w_{t=0} \text{RCOR}') = f(\lg[kat])$ összefüggést /10. ábra/. A kapott egyenes alapján az acetofenon képződés sebességi egyenletében a katalizátor koncentráció $1/2$. hatványon szerepel.

Az acetofenon képződés sebessége nem katalizált esetben:

$$w_{\text{RCOR}'} = k_{VI} [RO_2^*]^2 + k_{IIe} [RO_2^*][ROOH] \quad /9/$$

Katalitikus reakció esetében, feltételezésünk szerint, az acetofenon elsősorban RO_2^* 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 részvételét:

$$w_{o,k} = k_{o,k} [RH][kat]^{1/2} \quad /10/$$

$$w_{RCOR'} = k_{VI} [RO_2^\bullet]^2 = w_{o,k} + k_{III} [ROOH][kat] \quad /11/$$

$$w_{RCOR'} = k_{o,k} [RH][kat]^{1/2} + k_{III} [ROOH][kat] \quad /12/$$

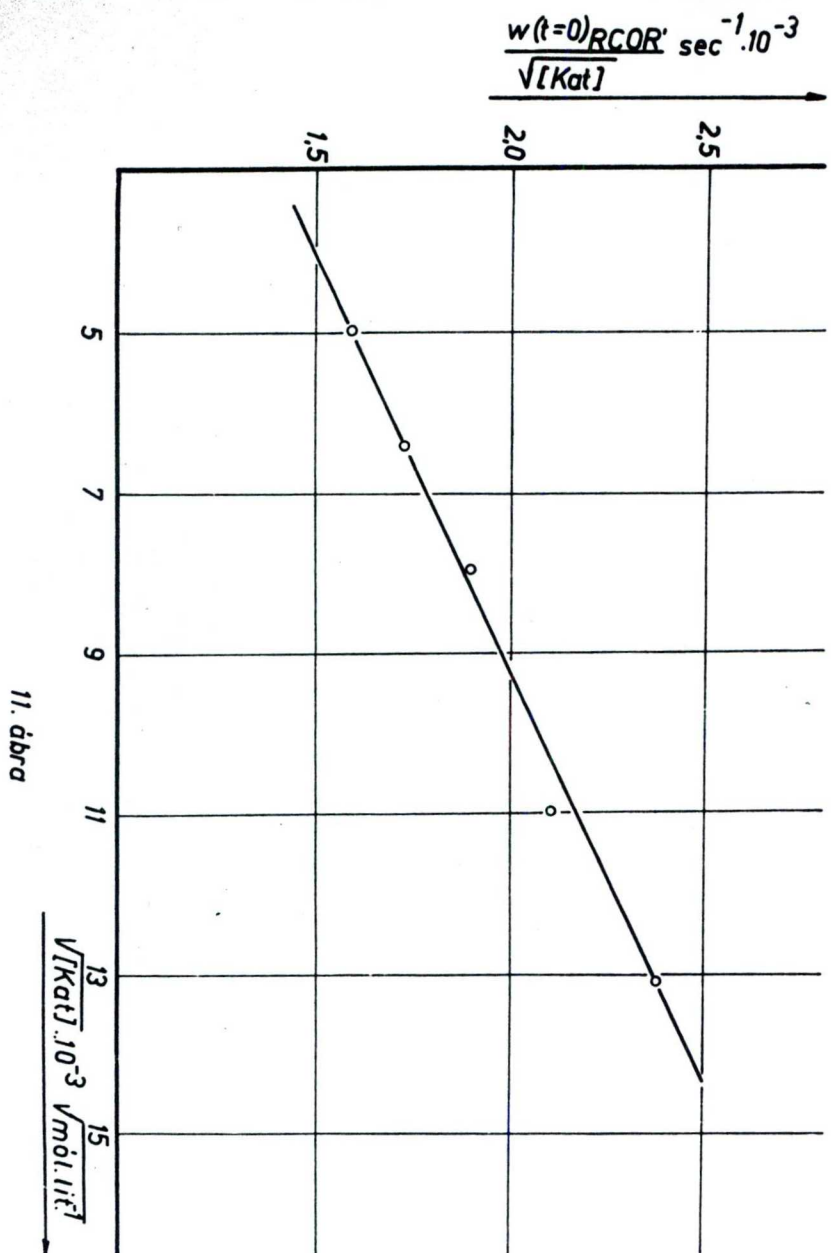
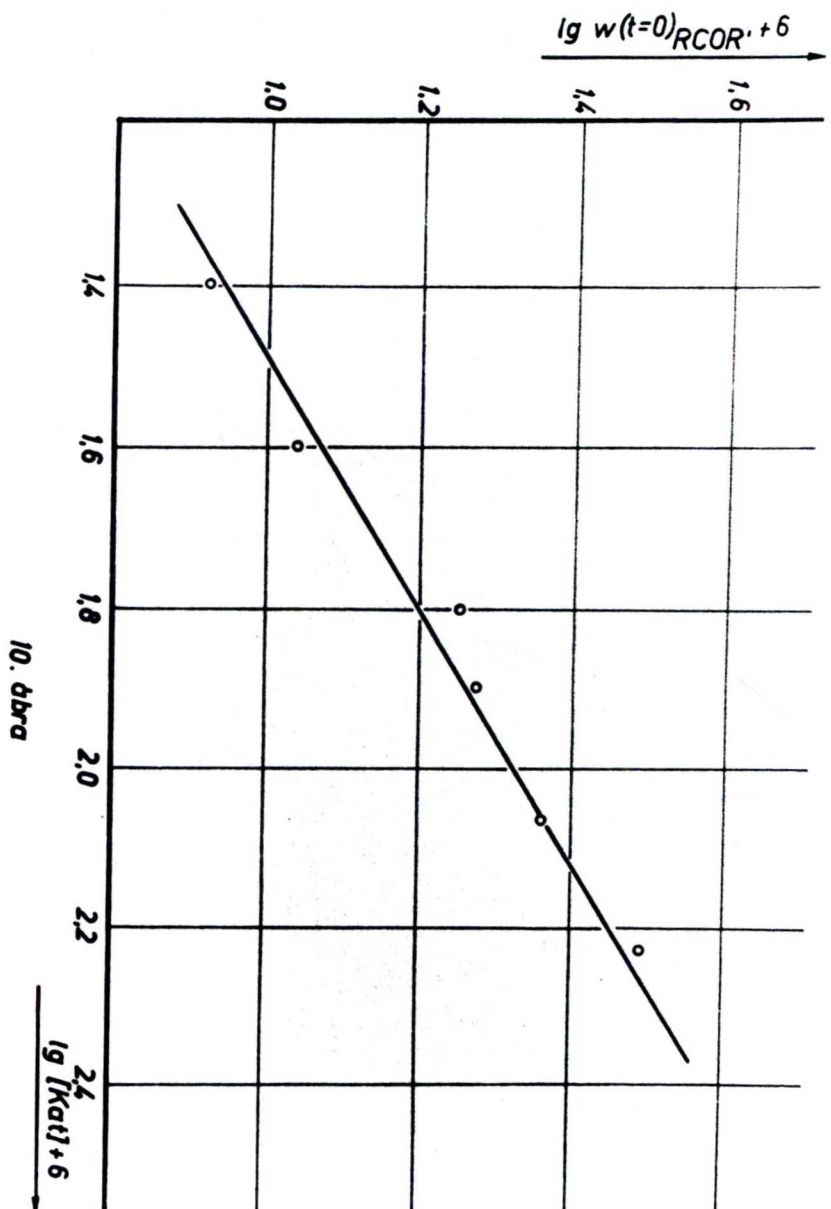
$$\frac{w_{RCOR'}}{\sqrt{[kat]}} = k_{o,k} [RH] + k_{III} [ROOH] \sqrt{[kat]}$$

Ábrázolva a $\frac{w_{RCOR'}}{\sqrt{[kat]}} = f(\sqrt{[kat]})$ összefüggést /11. ábra/ a kapott egyenes tengelymetszetéből:

$$\underline{k_{o,Co^{3+}} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ lit.}^{1/2} \text{mól.}^{-1/2} \text{sec}^{-1}}$$

4.2.1. A hőmérséklet hatása a katalizált oxidációra

A kísérleteket a 3.1. pontban leírtak szerint végeztük $8,4 \cdot 10^{-4} \text{ mól.lit.}^{-1}$ katalizátor koncentráció mellett 100°C , 110°C , 120°C és 145°C hőmérsékleteken. A különböző időpontokban vett mintákból hidroperoxidot és acetofenont határoztunk meg. Felvettük a hidroperoxid felhalmozódás és az acetofenon képződés kinetikus görbéit /12,13. ábra/. Kiszá-



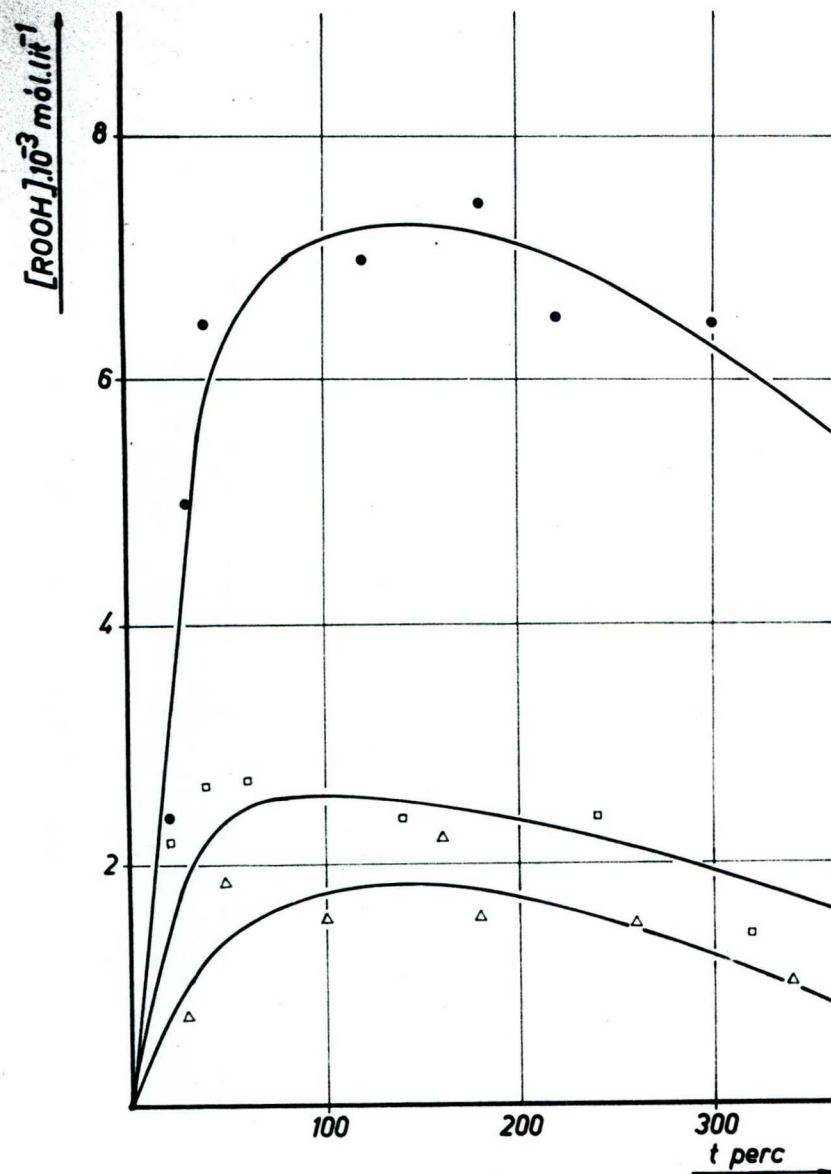
mitottuk a termelési értékeket, valamint meghatároztuk a hidroperoxid felhalmozódás és az acetofenon képződés sebességét és a $t = 0$ időpontra extrapolált sebességi értékeket /4. Táblázat/. A 13. ábrából, valamint a táblázatból látható, hogy a hőmérséklet emelésével az acetofenon képződés kezdeti sebessége a hőmérséklet emelésével jelentősen megnő.

A különböző hőmérsékleten meghatározott $w_{t=0}$ értékek logaritmusát az $1/T$ függvényében ábrázolva meghatároztuk a hidroperoxid és az acetofenon képződés aktiválási energiáját katalizátor jelenlétében:

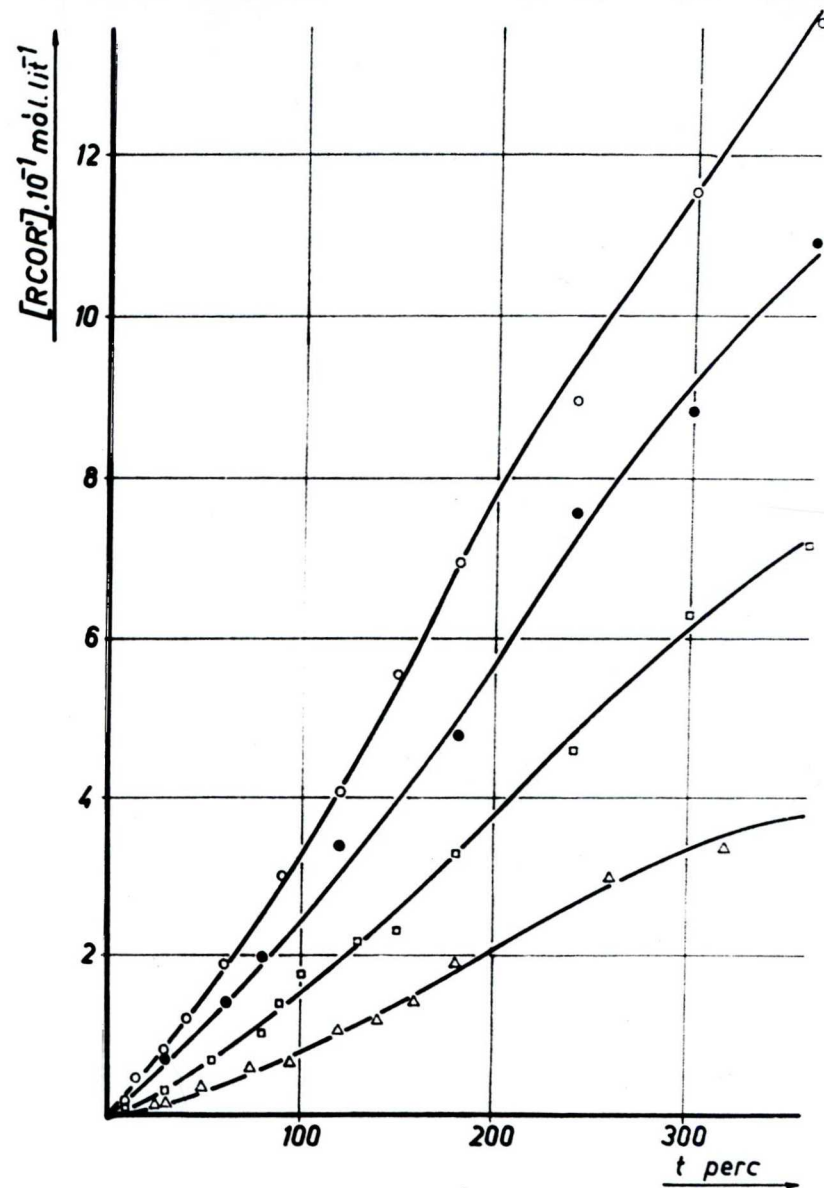
$$\underline{E_{\text{ROOH}, \text{kat}} : 9 \text{ kkal.mól.}^{-1}}$$

$$\underline{E_{\text{RCOR}', \text{kat}} : 12 \text{ kkal.mól.}^{-1}}$$

Nem katalitikus esetben /41.1. pont/ $E_{\text{ROOH}} : 26 \text{ kkal.mól.}^{-1}$;
 $E_{\text{RCOR}'}$: $33 \text{ kkal.mól.}^{-1}$.



12. ábra
Oxidáció Co^{3+} jelenlétében
Hidroperoxid felhalmozódás
 $\triangle 100^\circ\text{C}$; $\square 110^\circ\text{C}$; $\bullet 120^\circ\text{C}$



13. ábra
Oxidáció Co^{3+} jelenlétében
Acetofenon képződés
 $\triangle 100^\circ\text{C}$; $\square 110^\circ\text{C}$; $\bullet 120^\circ\text{C}$; $\circ 145^\circ\text{C}$

4. Táblázat

Oxidáció $8,4 \cdot 10^{-4}$ mól.lit⁻¹ Co³⁺-acetyl-acetonát jelenlétében

Hőmér- séklet °C	$w_{t=0}$ ROOH mól.lit ⁻¹ sec ⁻¹	$w_{t=0}$ RCOR' mól.lit ⁻¹ sec ⁻¹	6 óra alatt keletkezett	
			ROOH mól %	RCOR' mól %
100	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-2}$	5,0
110	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-2}$	8,8
120	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-2}$	14,4
145		$5,0 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-1}$	18,5

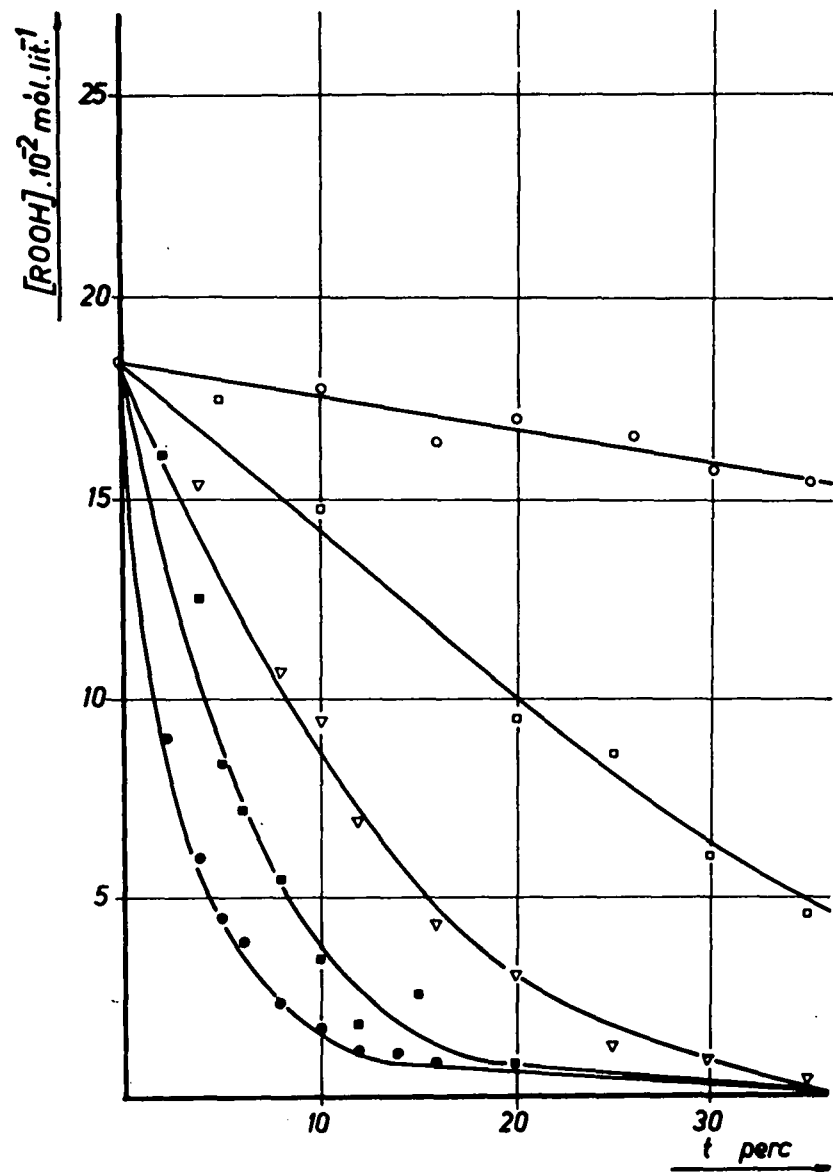
4.2.2. Co³⁺-acetyl-acetonát hatása a hidroperoxid bomlására

A 4.1.2. pontban ismertettük a hidroperoxid bomlás vizsgálatát nem katalitikus esetben. Megvizsgáltuk a katalitikus oxidációnál is a katalizátor hatás mechanizmusának tisztázására a köztitermék, a hidroperoxid bomlását oxigén kizárásával katalizátor jelenlétében.

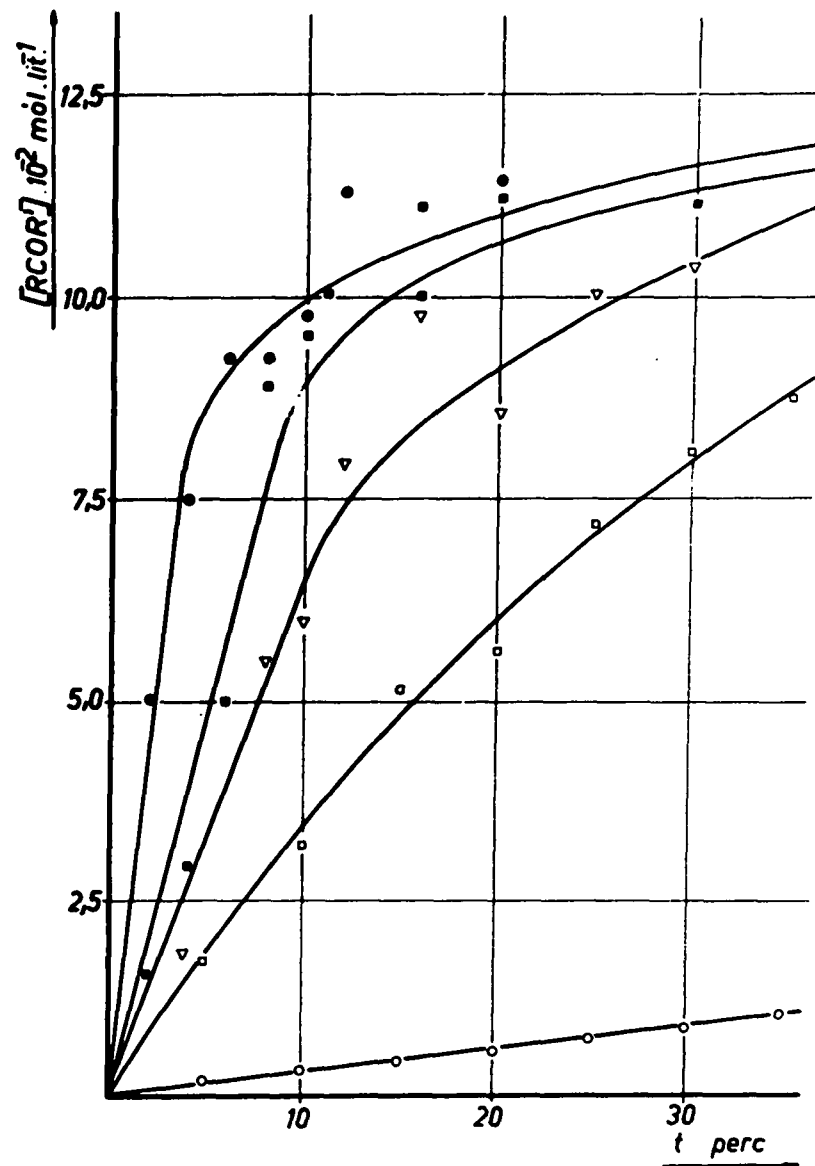
A p-nitro-etilbenzol hidroperoxidjának bontását különböző katalizátor koncentráció mellett végeztük el 120°C-on atmoszférikus nyomáson, argon áramban, azonos kiindulási hidroperoxid koncentráció / $1,85 \cdot 10^{-1} \text{mól.lit}^{-1}$ / mellett.

A különböző időpontokban vett mintákból hidroperoxidot és acetofenont határoztunk meg. Felvettük a hidroperoxid fogyás, valamint az acetofenon képződés kinetikus görbéit különböző katalizátor koncentrációknál /14., 15. ábra/. A hidroperoxid fogyás kinetikus görbéiből látható, hogy a hidroperoxid nem esik szét teljesen, van egy bizonyos maradék hidroperoxid, melynek mennyisége független a katalizátor koncentrációjától. A katalizátor koncentráció növelésével nő a hidroperoxid fogyás és az acetofenon képződés kezdeti sebessége /5. Táblázat/.

A $\lg w_{t=0} \text{ ROOH}$ értékeket ábrázolva a katalizátor koncentráció logaritmusának függvényében /16. ábra/ egyenest kaptunk, mely szerint a katalizátor koncentrációjától első hatvány szerint függenek a $t=0$ időponthoz tartozó sebességek,



14. ábra
Hidroperoxid bontás Co^{3+} jelenlétében 120°C-on
Hidroperoxid fogyás
 $[\text{Kat}] = 8.3 \cdot 10^{-6}; 2.5 \cdot 10^{-5}; 4.1 \cdot 10^{-5}; 8.3 \cdot 10^{-5}; 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.lit}^{-1}$



15. ábra
Hidroperoxid bontás Co^{3+} jelenlétében 120°C-on
Acetofenon képződés
 $[\text{Kat}] = 8.3 \cdot 10^{-6}; 2.5 \cdot 10^{-5}; 4.1 \cdot 10^{-5}; 8.3 \cdot 10^{-5}; 1.6 \cdot 10^{-4} \text{ mol.lit}^{-1}$

tehát

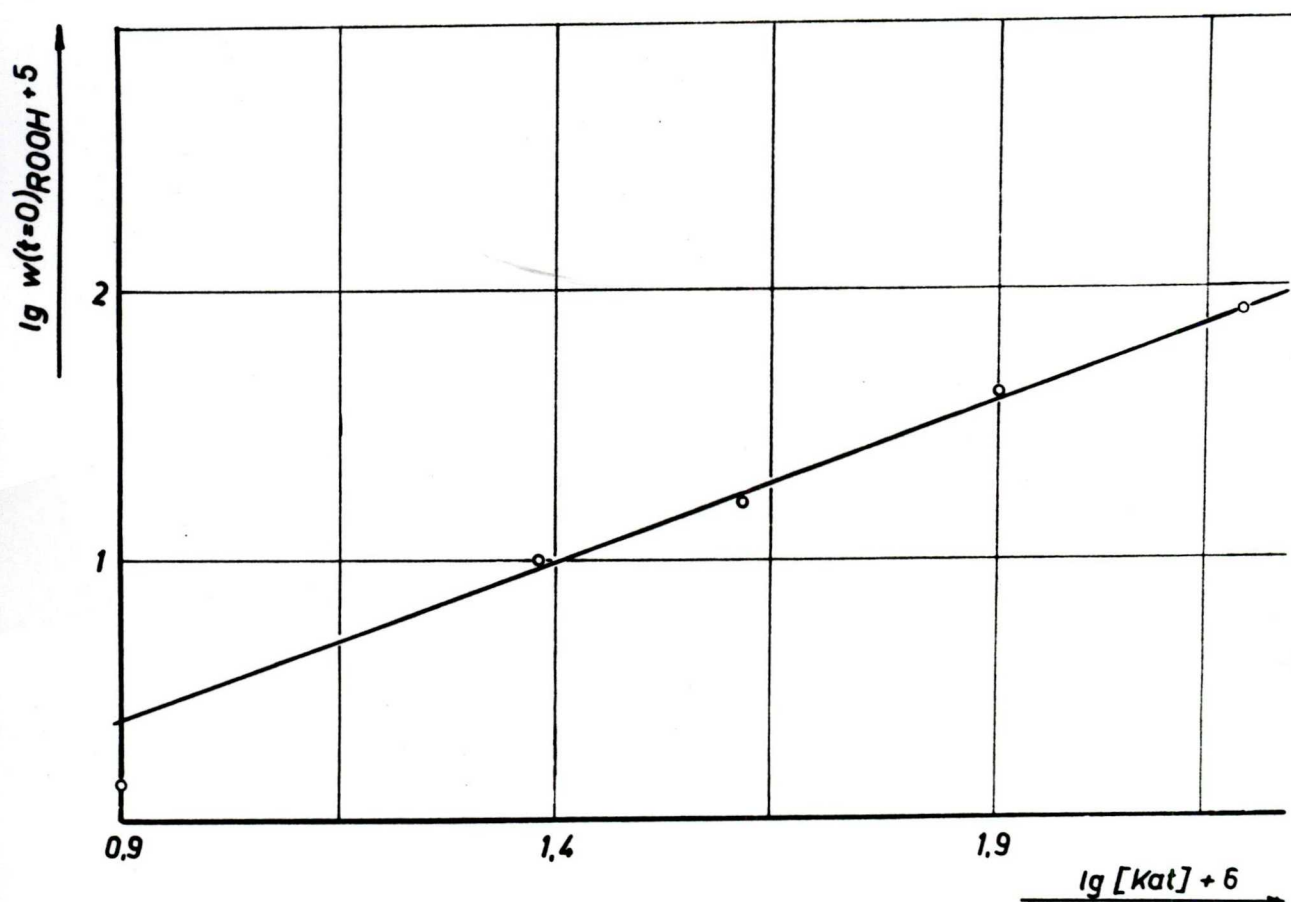
$$w_{t=0} \text{ ROOH} = k_{\text{III}} \text{ Co}^{3+} [\text{ROOH}]^n [\text{kat}]$$

/13/

5. Táblázat

Hidroperoxid bomlás Co^{3+} -acetyl-acetonát jelenlétében
120°C-on

katalizátor koncentráció mól.lit^{-1}	$w_{t=0} \text{ ROOH}$ $\text{mól.lit}^{-1}\text{sec}^{-1}$	$w_{t=0} \text{ RCOR'}$
-	$0,5 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$
$8,3 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$
$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
$4,1 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-5}$
$8,3 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
$1,7 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$

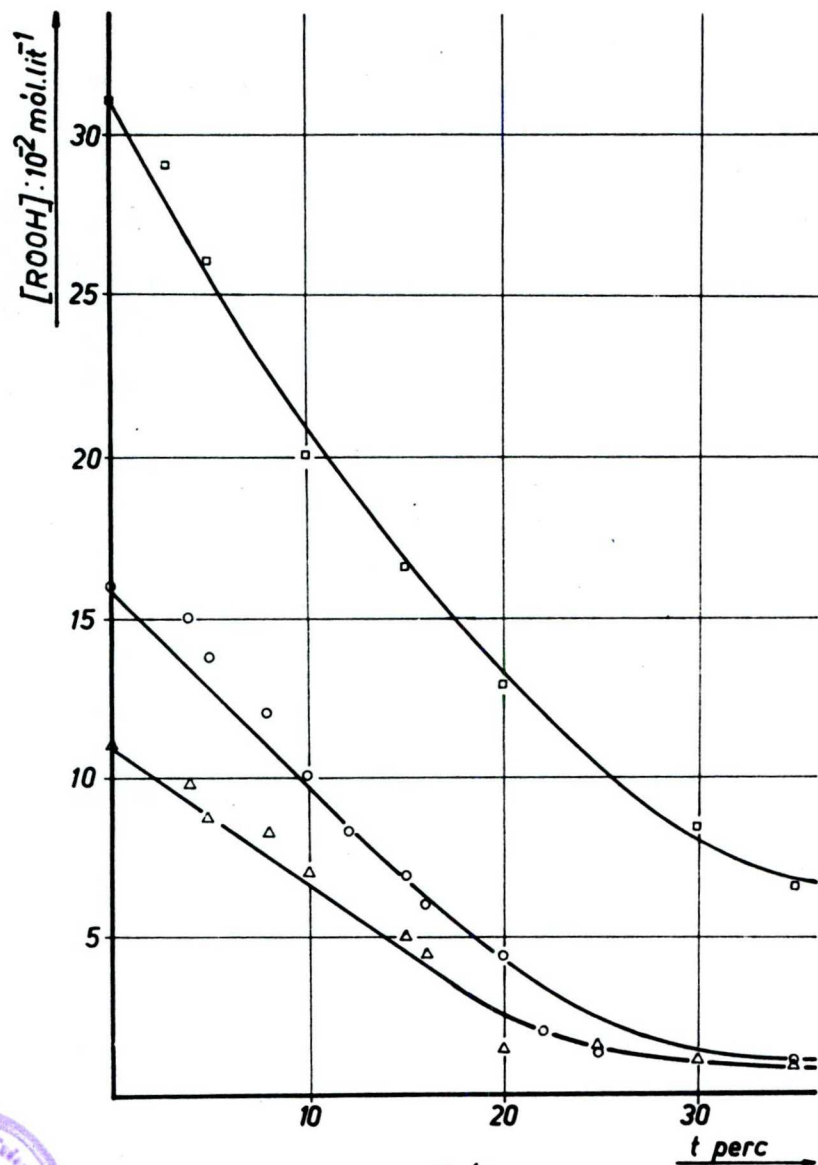


16. ábra

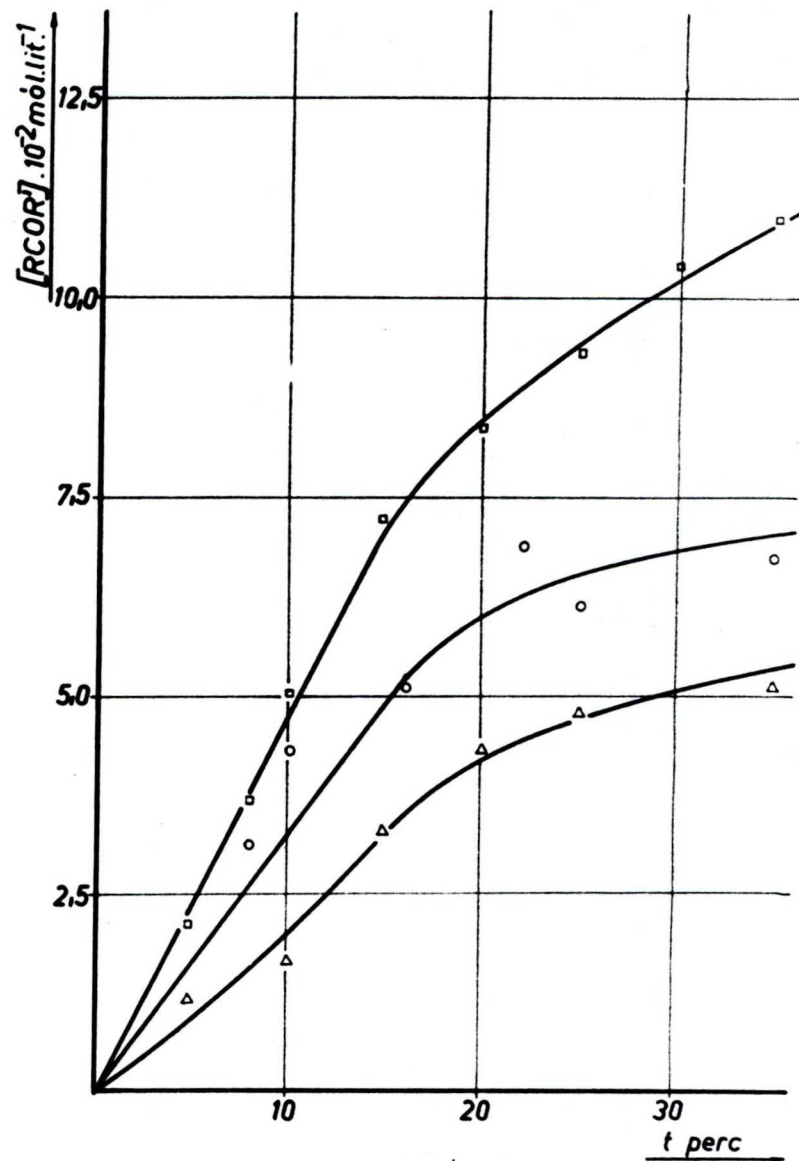
A p-nitro-etilbenzol hidroperoxid bontását elvégeztük különböző kiindulási hidroperoxid koncentrációknál is, konstans katalizátor koncentráció mellett $/8,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.lit}^{-1}/$. A hidroperoxid fogyás, az acetofenon képződés kinetikus görbéit a 17. és 18. ábra mutatja. A hidroperoxid fogyás kinetikus görbéiből számított sebességgörbéket $t = 0$ időpontra extrapolálva és a $\lg w_{t=0}$ értékeket ábrázolva a $\lg [ROOH]$ függvényében /19. ábra/ a kapott egyenes iránytangense 1, így a hidroperoxid fogyás sebességi egyenlete a következő:

$$w_{t=0} = k_{III} C_{O_3} [ROOH]_0 [kat]_0 \quad /14/$$

A /14/ egyenletből a hidroperoxid bomlásának sebességi állan-



17. ábra
Hidroperoxid bontás Co^{3+} jelenlétében
Hidroperoxid fogyás
 $[\text{ROOH}]_0 = \triangle 1,1 \cdot 10^{-1}; \circ 1,6 \cdot 10^{-1}; \square 3,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.lit}^{-1}$

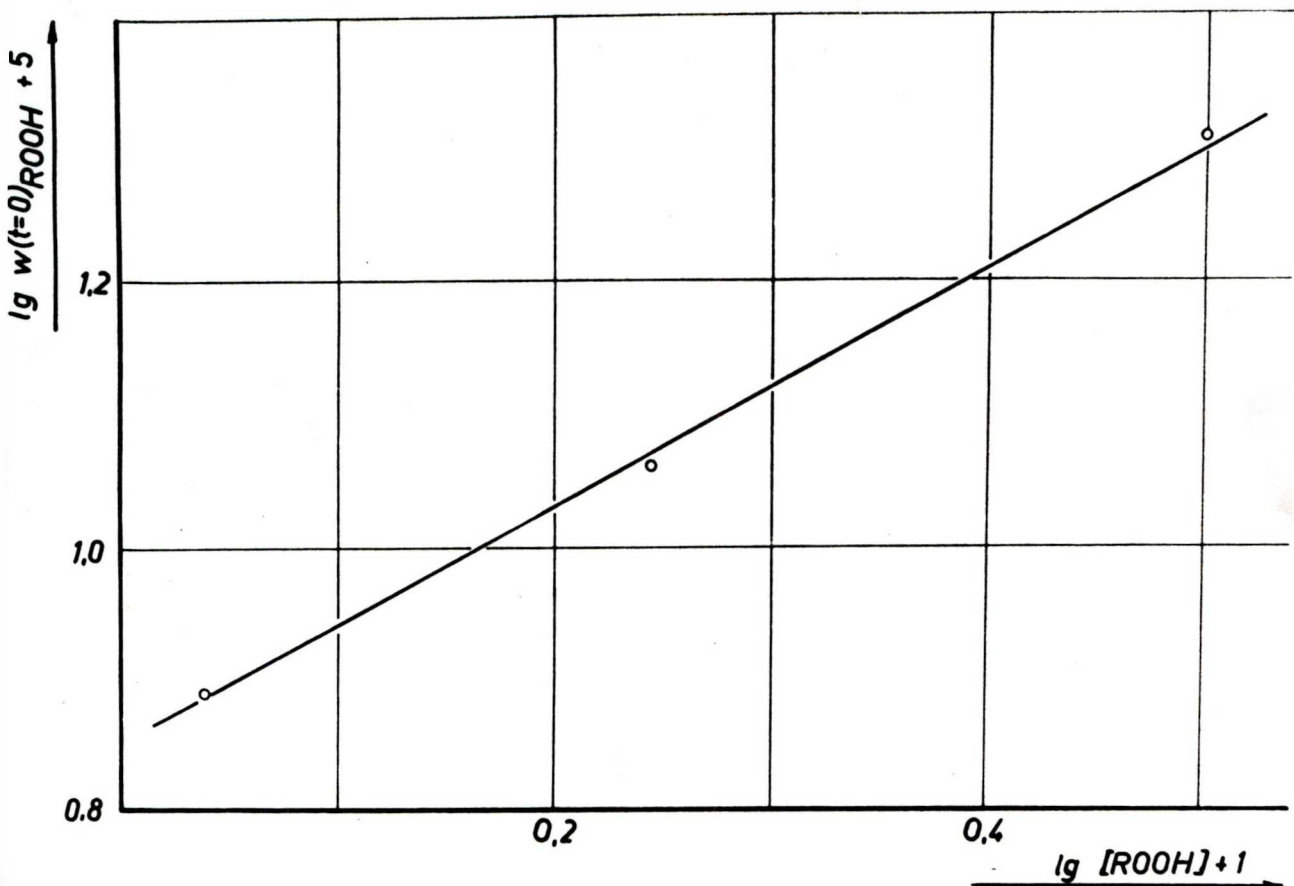


18. ábra
Hidroperoxid bontás Co^{3+} jelenlétében
Acetofenon képződés
 $[\text{ROOH}]_0 = \triangle 1,1 \cdot 10^{-1}; \circ 1,6 \cdot 10^{-1}; \square 3,1 \cdot 10^{-1} \text{ mol.lit}^{-1}$

dója katalitikus esetben:

$$\underline{k_{\text{III}} \text{Co}^{3+} : 21,3 \text{ lit.mól.}^{-1}\text{sec}^{-1}}$$

Az etilbenzol hidroperoxid katalitikus bomlásánál k_{III} 60°C-on: 39, 70°C-on: 80 lit.mól.⁻¹sec⁻¹; nem katalitikus esetben a hidroperoxid mono- illetve bimolekulás bomlás sebességi állandója 10⁻⁵ nagyságrendű /4.1.2. pont/.



19. ábra

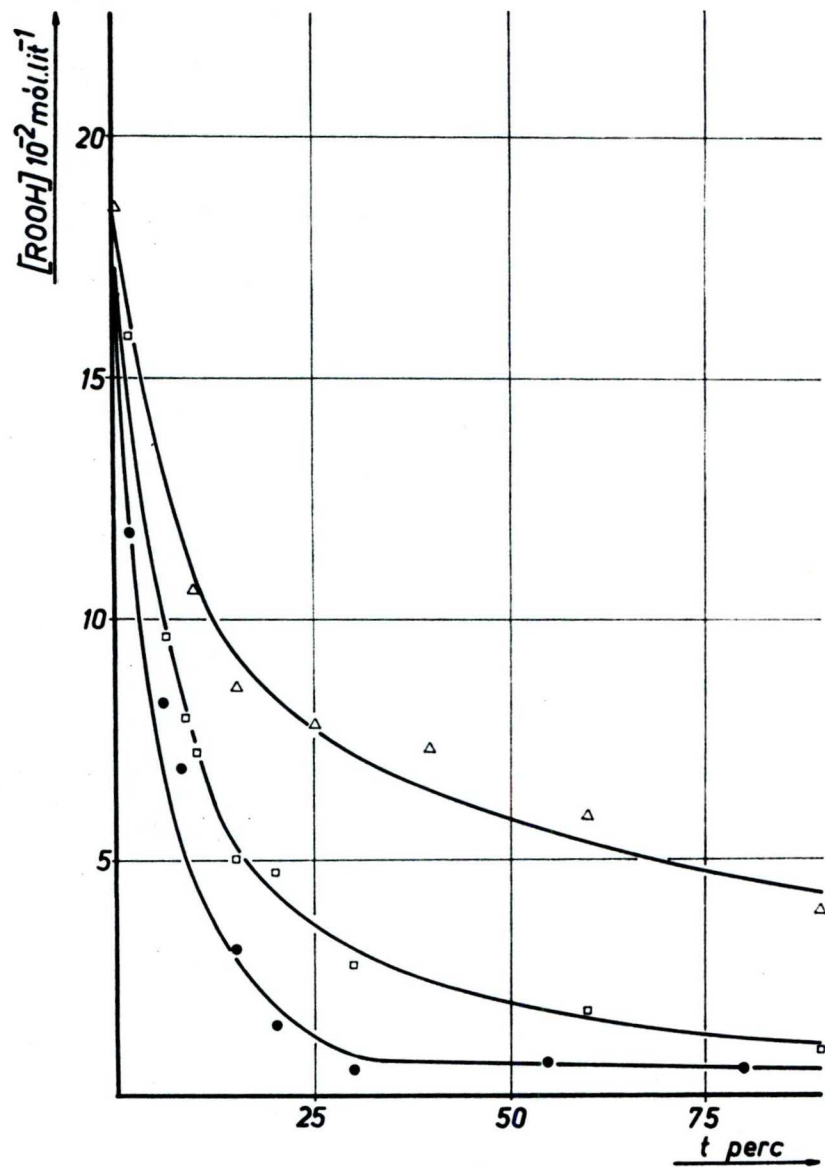
4.2.3. A hőmérséklet hatása a hidroperoxid katalitikus bomlására

A hidroperoxid bontását elvégeztük azonos kiindulási hidroperoxid koncentráció $/1,86 \cdot 10^{-1} \text{mól.lit}^{-1}/$ és azonos katalizátor koncentráció $/8,4 \cdot 10^{-4} \text{mól.lit}^{-1}/$ mellett 100-, 110- és 120°C-on, 145°C-on a hidroperoxid bomlás olyan gyors volt, hogy az alkalmazott módszerrel nem tudtuk követni. A reakciók során követtük a hidroperoxid fogyást és az acetofenon képződést /20., 21. ábra/, a $t=0$ időponthoz tartozó sebességi értékeket a 6. Táblázatban foglaltuk össze.

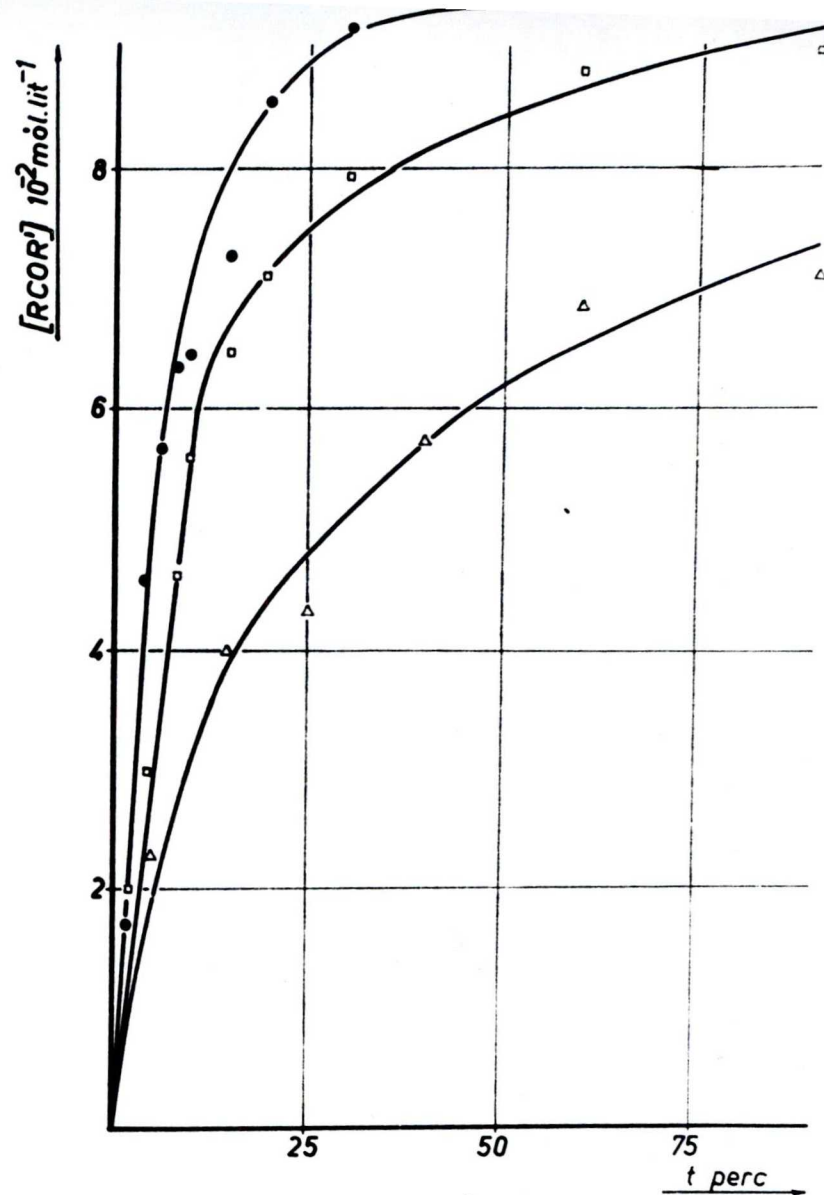
A kinetikus görbékéből, valamint a táblázatból látható, hogy a hőmérséklet emelésével jelentősen megnő a hidroperoxid fogyás és az acetofenon képződés kezdeti sebessége. A különböző hőmérsékletekhez tartozó kezdeti sebességeket $1/T$ függvényében ábrázolva meghatároztuk a hidroperoxid katalitikus bomlásának aktiválási energiáját, melyre

$$\underline{E_{\text{ROOH}} : 10,4 \text{ kkal mól}^{-1}}$$

értéket kaptunk. Nem katalitikus esetben a hidroperoxid bomlásnál $21,9 \text{ kkal mól}^{-1}$ értéket határoztunk meg /4.1.2. pont/.



20. ábra
 Hidroperoxid bontás Co^{3+} jelenlétében
 Hidroperoxid fogyás
 Δ 100°C; $\square$ 110°C; $\bullet$ 120°C

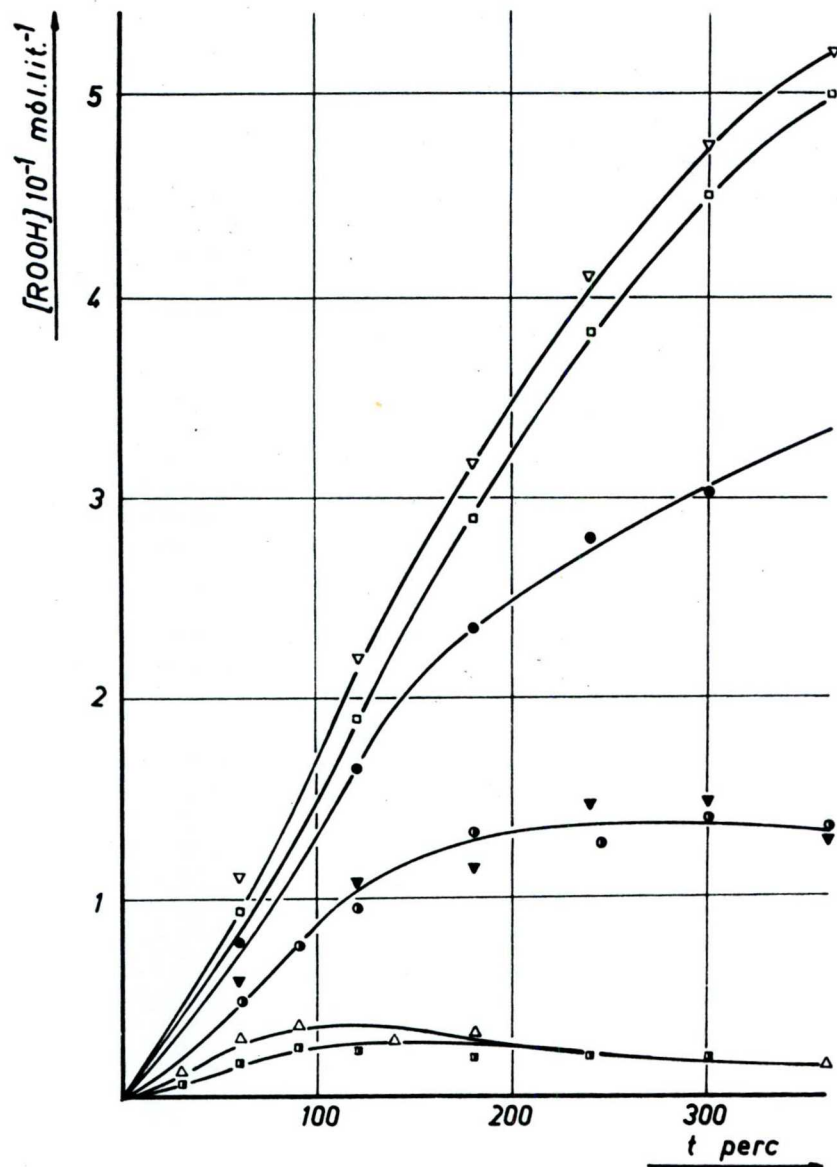


21. ábra
 Hidroperoxid bontás Co^{3+} jelenlétében
 Acetofenon képződés
 Δ 100°C; $\square$ 110°C; $\bullet$ 120°C

6. Táblázat

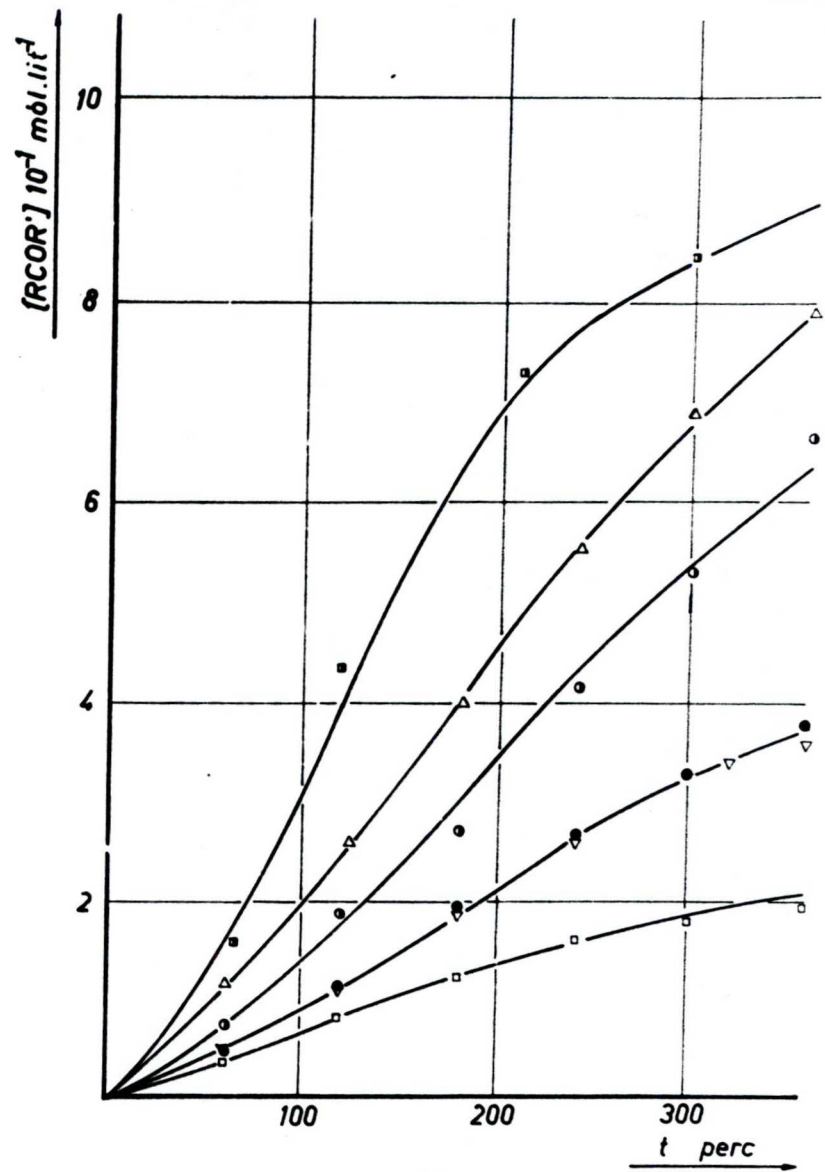
Hidroperoxid bomlás Co^{3+} -acetyl-acetonát $/8,4 \cdot 10^{-4} \text{mól.lit}^{-1}/$
jelenlétében

Hőmérséklet $^{\circ}\text{C}$	$w_{t=0} \text{ ROOH}$ $\text{mól.lit}^{-1} \text{sec}^{-1}$	$w_{t=0} \text{ RCOR'}$ $\text{mól.lit}^{-1} \text{sec}^{-1}$
100	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$0,7 \cdot 10^{-4}$
110	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
120	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$



22. ábra
Oxidáció Co^{2+} jelenlétében
Hidroperoxid felhalmozódás

$[Kat] = \square 0.2 \cdot 10^{-5}; \nabla 0.4 \cdot 10^{-5}; \bullet 0.6 \cdot 10^{-5}; \blacktriangledown 1.2 \cdot 10^{-5}; \circ 1.7 \cdot 10^{-5} \triangle 4.2 \cdot 10^{-5}; \blacksquare 8.4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.lit}^{-1}$



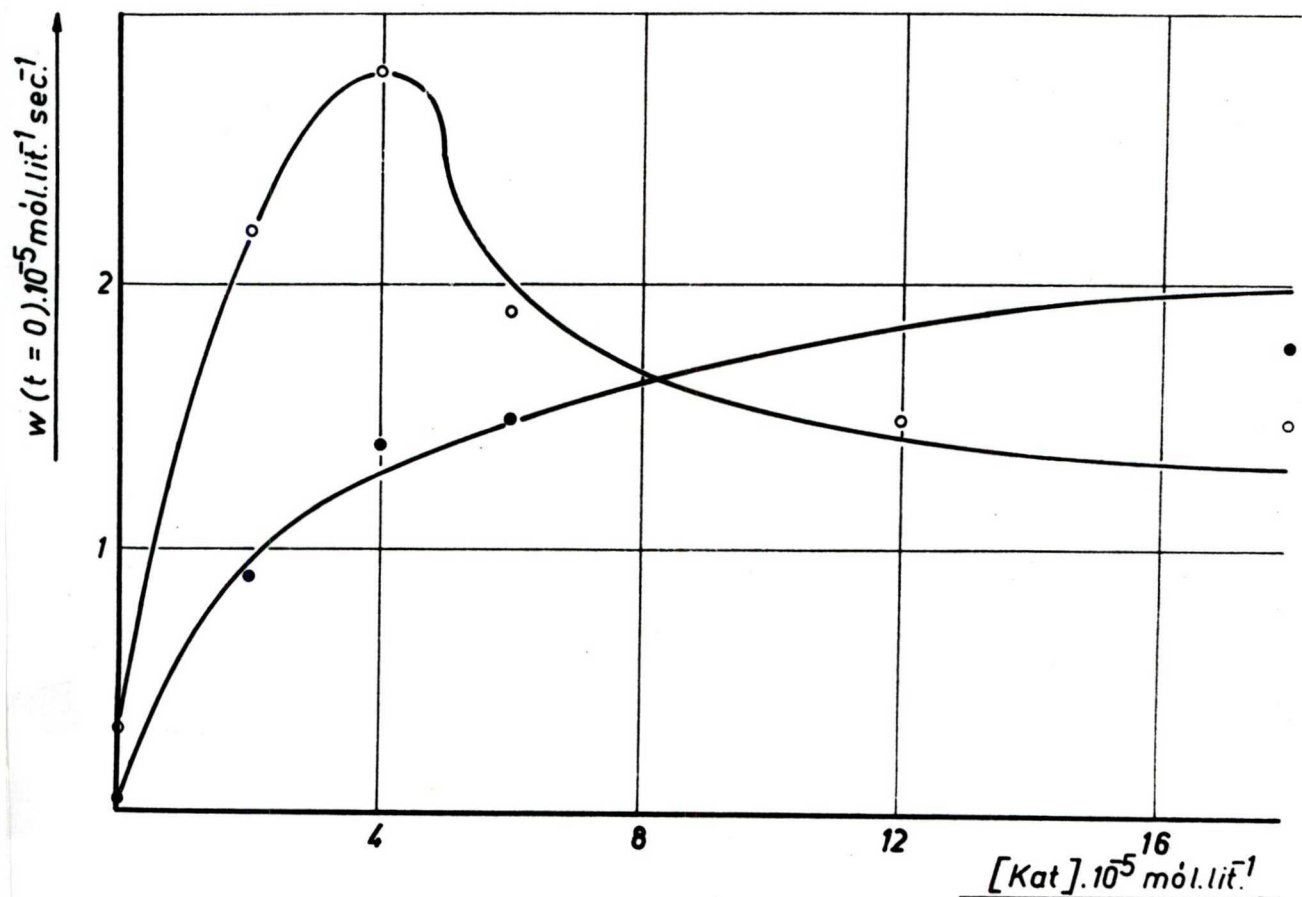
23. ábra
Oxidáció Co^{2+} jelenlétében
Acetofenon képződés

$[Kat] = \square 0.2 \cdot 10^{-5}; \nabla 0.4 \cdot 10^{-5}; \bullet 0.6 \cdot 10^{-5}; \blacktriangledown 1.2 \cdot 10^{-5}; \circ 1.7 \cdot 10^{-5} \triangle 4.2 \cdot 10^{-5}; \blacksquare 8.4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.lit}^{-1}$

4.3. Co^{2+} -acetyl-acetonát hatása a p-nitro-etilbenzol oxidációjára

Az oxidációt a 3.1. pontban leírtak szerint végeztük 120°C -on, $2 \cdot 10^{-5}$ - $8,4 \cdot 10^{-4}$ mól.lit^{-1} közötti katalizátor koncentráció tartományban. Követtük a hidroperoxid felhalmozódást és az acetofenon képződést /22., 23. ábra/, meghatároztuk a $t=0$ időponthoz tartozó sebességi értékeket /7. Táblázat/.

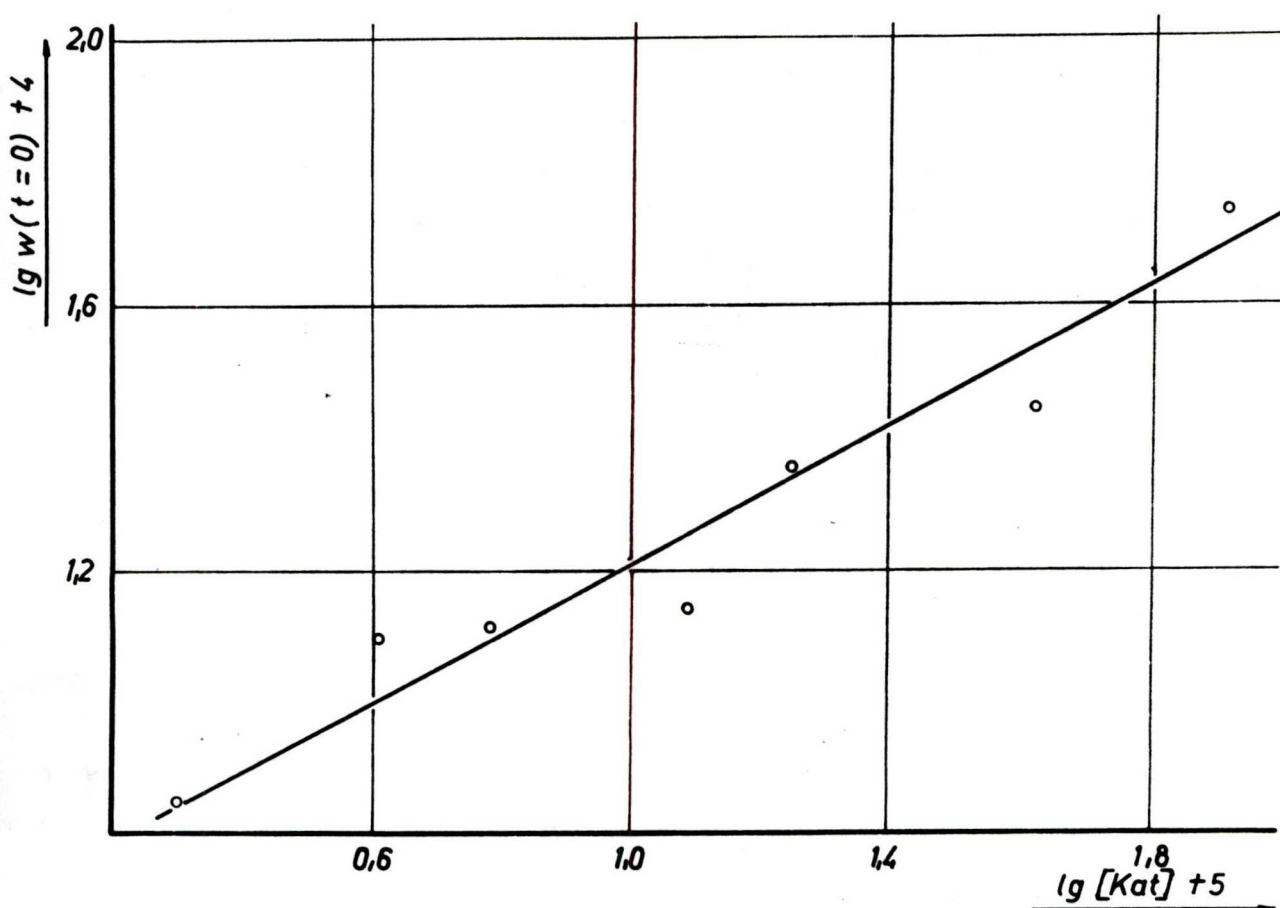
A katalizátor koncentráció növelésével a hidroperoxid felhalmozódás maximumon megy át, hasonlóan mint Co^{3+} -acetyl-acetonát katalizátor alkalmazásánál, a felhalmozódott hidroperoxid mennyisége azonban nagyobb mint ott. A képződött acetofenon mennyisége nő a katalizátor koncentráció növelésével,



24. ábra
○ ROOH; ● RCOR'

azonban alatta marad a Co^{3+} -acetyl-acetonátnál mért értékeknek. A $w_{t=0}$ értékeket a katalizátor koncentráció függvényében ábrázolva /24. ábra/ a 8. ábrán bemutatott Co^{3+} -acetyl-acetonátra vonatkozó ábrához hasonló, azonban magasabb maximum értékkel rendelkező görbét nyertünk a peroxid esetében és kevésbé meredeket az acetofenonra.

A kinetikus görbékől és a sebességek koncentráció függvényében történt ábrázolásából látható, hogy a Co^{2+} -acetyl-acetonát is katalizálja a p-nitro-etilbenzol oxidációját. azonban az acetofenon képződés alatta marad a Co^{3+} -nál talált értékeknek /7. Táblázat: 6 óra alatt keletkezett acetofenon mól.%/.



25. ábra

7. Táblázat

Oxidáció Co^{2+} -acetyl-acetonát jelenlétében 120°C -on

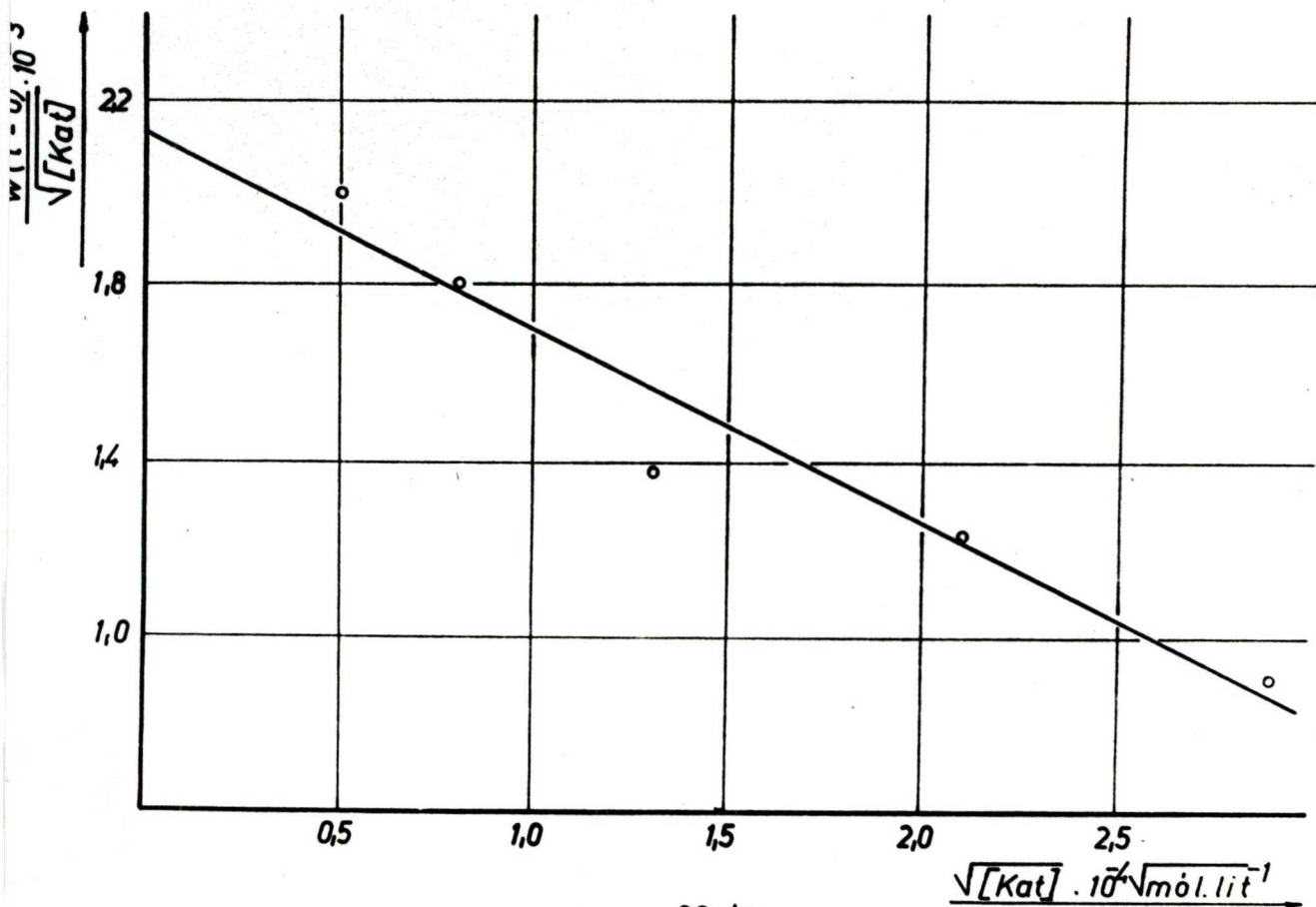
kat.konc. mól.lit^{-1}	$w_{t=0} \text{ ROOH}$ $\text{mól.lit}^{-1}\text{sec}^{-1}$	$w_{t=0} \text{ RCOR'}$ $\text{mól.lit}^{-1}\text{sec}^{-1}$	6 óra alatt keletkezett ROOH mól % RCOR' mól %	
-	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	1,0	$4 \cdot 10^{-2}$
$2,0 \cdot 10^{-5}$	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	7,6	2,6
$4,1 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	7,6	4,8
$6,2 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	4,3	5,4
$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$		2,2	5,5
$4,2 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	0,2	11,4
$8,4 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	0,2	11,5

Az acetofenon képződés sebességének a katalizátor koncentrációtól való függésére felvettük a $\lg (w_{t=0} \text{RCOR}') = f(\lg [\text{kat}])$ összefüggést /25. ábra/, mely alapján a Co^{2+} -acetil-acetonát koncentrációtól való függés feles reakciórendet adott.

A 4.2. pontban ismertetett 9-12 egyenletek alapján a $\frac{w_{\text{RCOR}'}}{\sqrt{[\text{kat}]}} = f(\sqrt{[\text{kat}]})$ összefüggés ábrázolásából /26. ábra/

$$k_o \text{Co}^{2+} : 2,8 \cdot 10^{-4} \text{ lit.}^{1/2} \text{mól.}^{-1/2} \text{sec}^{-1}$$

értéket nyertünk, mely nagyságrendileg megegyezik a $k_o \text{Co}^{3+}$ értékével.



26. ábra

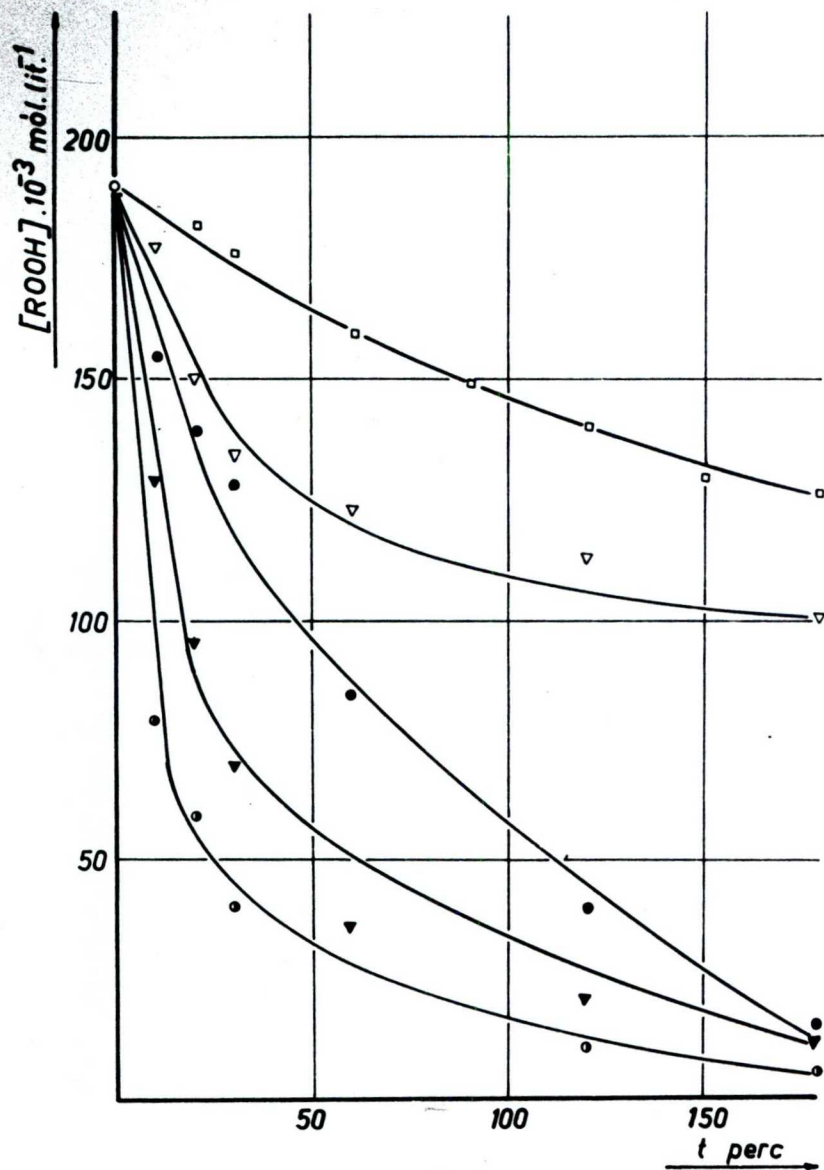
4.3.1. Co²⁺-acetyl-acetonát hatása a hidroperoxid bomlására

A Co²⁺-acetyl-acetonát hatása a katalizált oxidációban eltér a Co³⁺-acetyl-acetonát hatásától, így az oxigén kizárásával kivitelezett hidroperoxid bomlás is felvilágosítást adhat a Co³⁺ és Co²⁺ hatás eltérésére. A bontás kivitelezése az előzőekben leírtak szerint történt. A kiindulási hidroperoxid koncentráció $1,9 \cdot 10^{-1} \text{mól.lit}^{-1}$ volt, a katalizátor koncentráció az oxidációnál alkalmazott koncentrációknak felelt meg. Felvettük a hidroperoxid bomlás és az acetofenon képződés kinetikus görbéit /27., 28. ábra/. A katalizátor koncentráció növelésével nő a hidroperoxid bomlás és az acetofenon képződés sebessége. A kinetikus görbékből meghatározott $w_{t=0}$ értékeket a 8. Táblázat tartalmazza, melyből látható, hogy a sebességi értékek egy nagyságrenddel kisebbek mint a Co³⁺-acetyl-acetonát katalizátornál meghatározott értékek /5. Táblázat/.

A $\lg (w_{t=0}) = f(\lg [\text{kat}])$ függvénykapcsolatot ábrázolva /29. ábra/ egyenest kapunk, mely alapján megállapítható, hogy a Co³⁺-hoz hasonlóan, a katalizátor koncentráció a sebességi egyenletben 1. hatványon szerepel. Ha feltételezzük, hogy az [ROOH] kitevője is 1, mint a Co³⁺ esetében, akkor a 14. egyenlet segítségével a $k_{\text{III Co}^{2+}}$ meghatározható és a

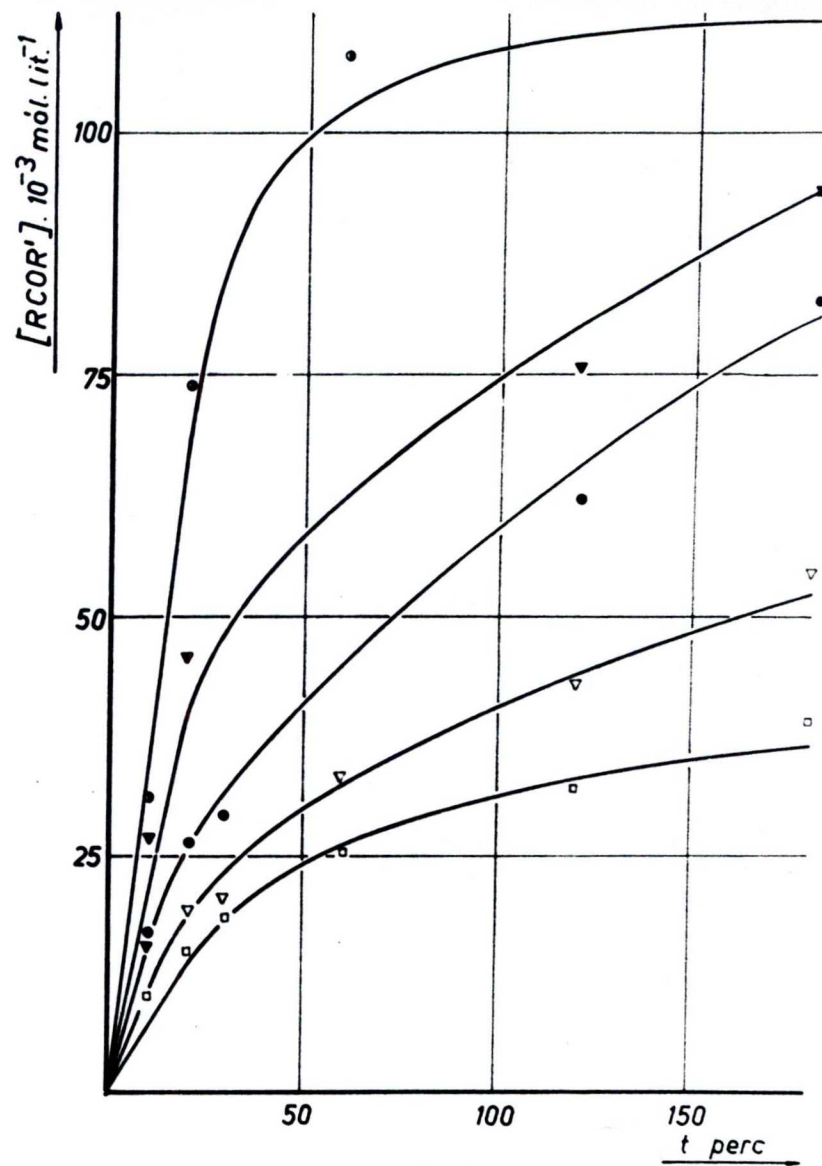
$$\underline{k_{\text{III Co}^{2+}} : 4,6 \text{ lit.mól.}^{-1}\text{sec}^{-1}}$$

értéket adja.



27. ábra
Hidroperoxid bontás Co^{2+} jelenlétében
Hidroperoxid fogyás

$[Kat] = \square 2 \cdot 10^{-5}; \nabla 4 \cdot 10^{-5}; \bullet 6 \cdot 10^{-5}; \blacktriangledown 12 \cdot 10^{-5}; \circ 17 \cdot 10^{-5} \text{ mol.lit}^{-1}$



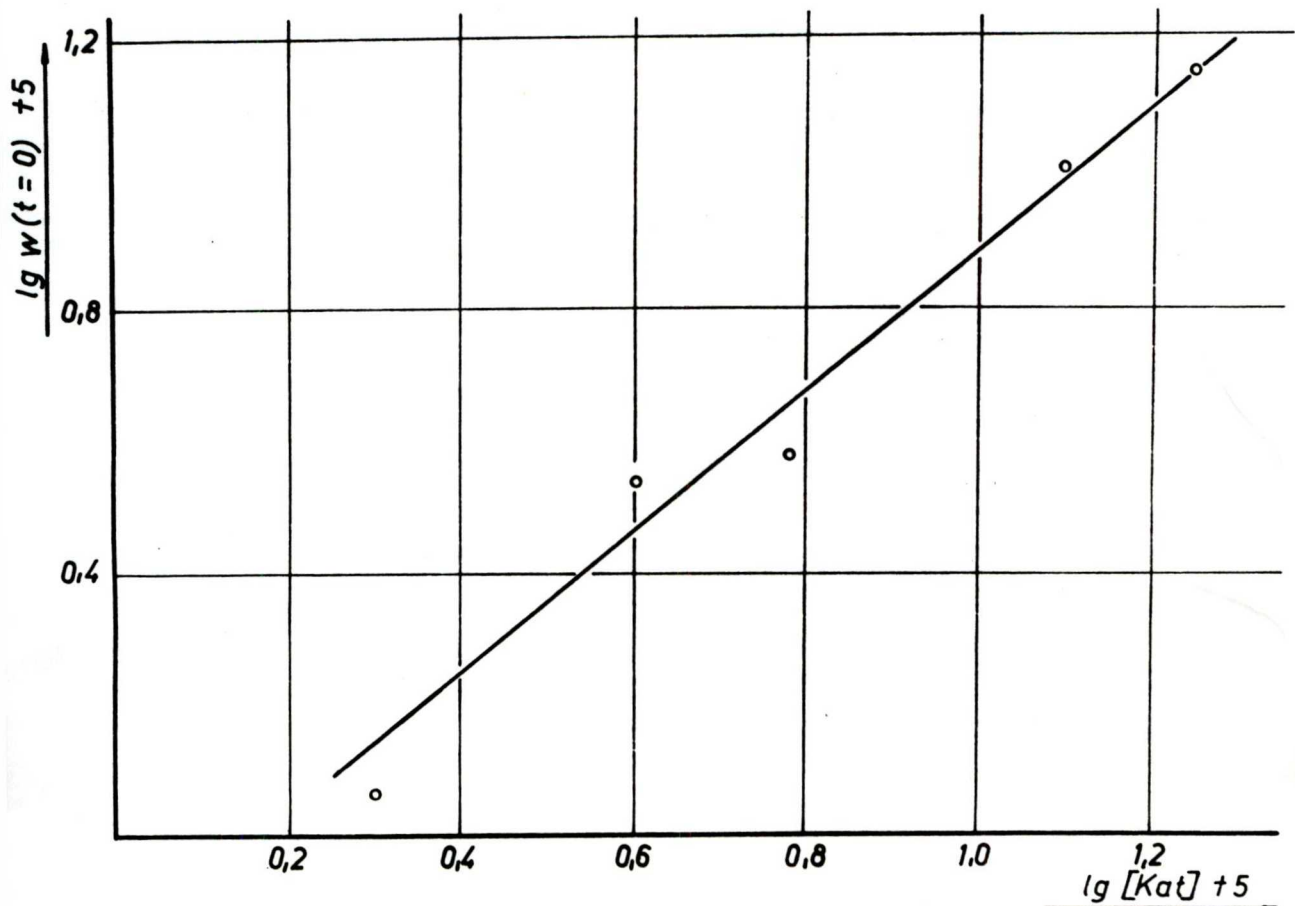
28. ábra
Hidroperoxid bontás Co^{2+} jelenlétében
Acetofenon képződés

$[Kat] = \square 2 \cdot 10^{-5}; \nabla 4 \cdot 10^{-5}; \bullet 6 \cdot 10^{-5}; \blacktriangledown 12 \cdot 10^{-5}; \circ 17 \cdot 10^{-5} \text{ mol.lit}^{-1}$

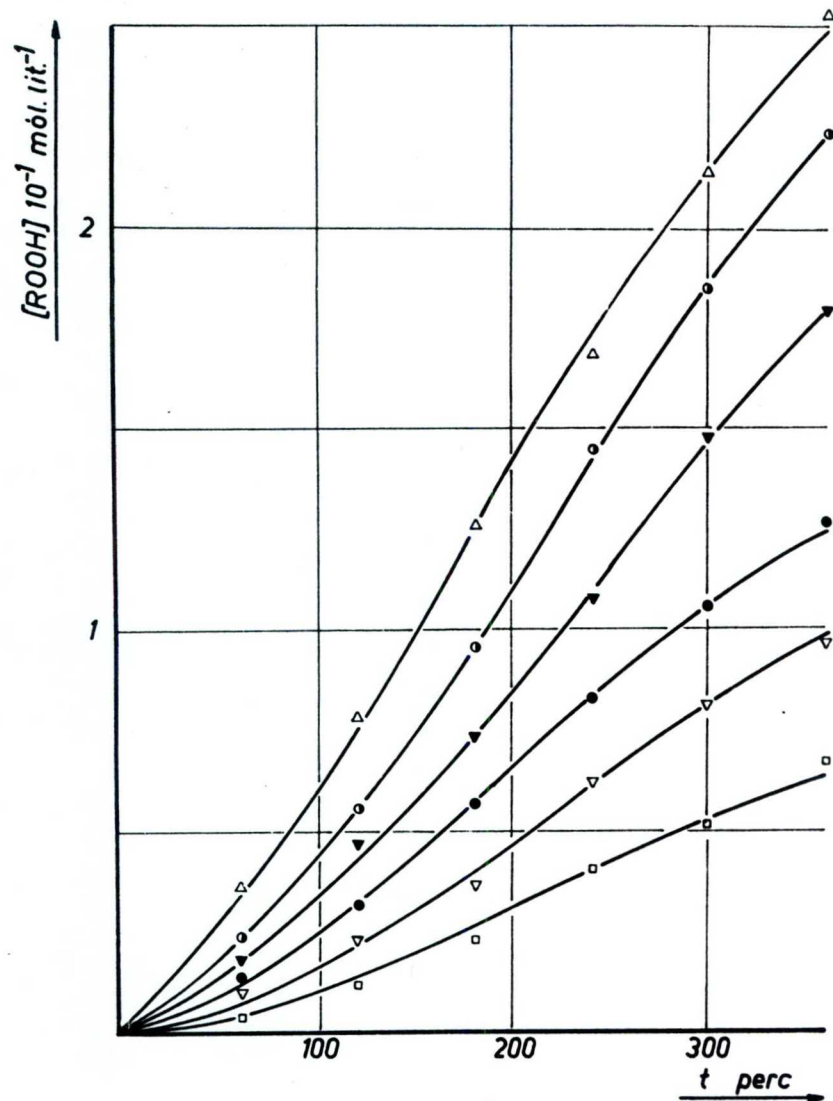
8. Táblázat

Hidroperoxid bomlás Co^{2+} -acetil-acetonát jelenlétében 120°C -on

katalizátor koncentráció mól.lit^{-1}	$w_{t=0} \text{ ROOH}$ $\text{mól.lit.}^{-1}\text{sec}^{-1}$	$w_{t=0} \text{ RCOR'}$ $\text{mól.lit.}^{-1}\text{sec}^{-1}$
-	$0,5 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$
$2,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$
$4,0 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
$6,0 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$
$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$

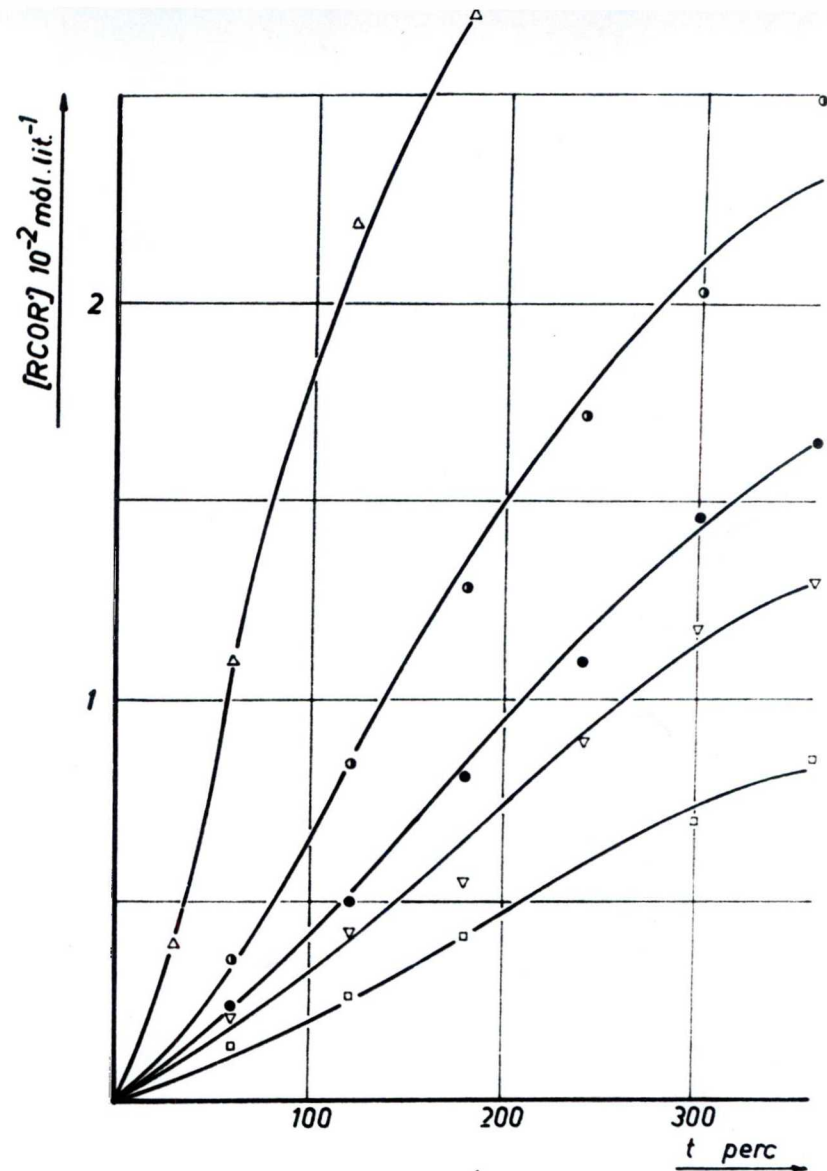


29. ábra



30. ábra
Oxidáció Fe^{3+} jelenlétében 120°C -on
Hidroperoxid felhalmozódás

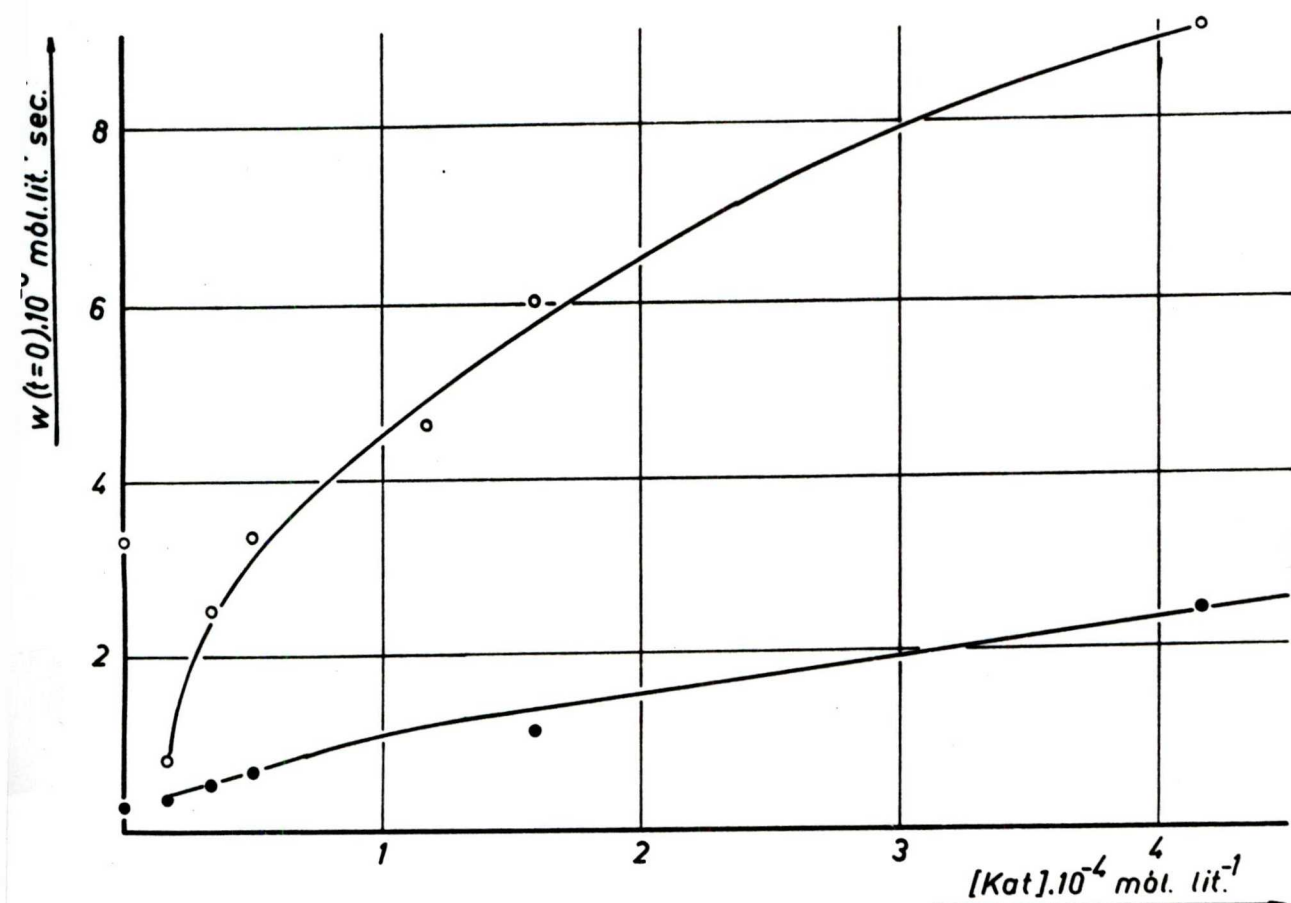
$[Kat] = \square 2,0 \cdot 10^{-5}; \nabla 4,0 \cdot 10^{-5}; \bullet 6,0 \cdot 10^{-5}; \blacktriangledown 1,2 \cdot 10^{-4}; \circ 1,6 \cdot 10^{-4}; \triangle 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.lit}^{-1}$



31. ábra
Oxidáció Fe^{3+} jelenlétében 120°C -on
Acetofenon képződés

4.4. Fe^{3+} -acetyl-acetonát hatása a p-nitro-etilbenzol oxidációjára

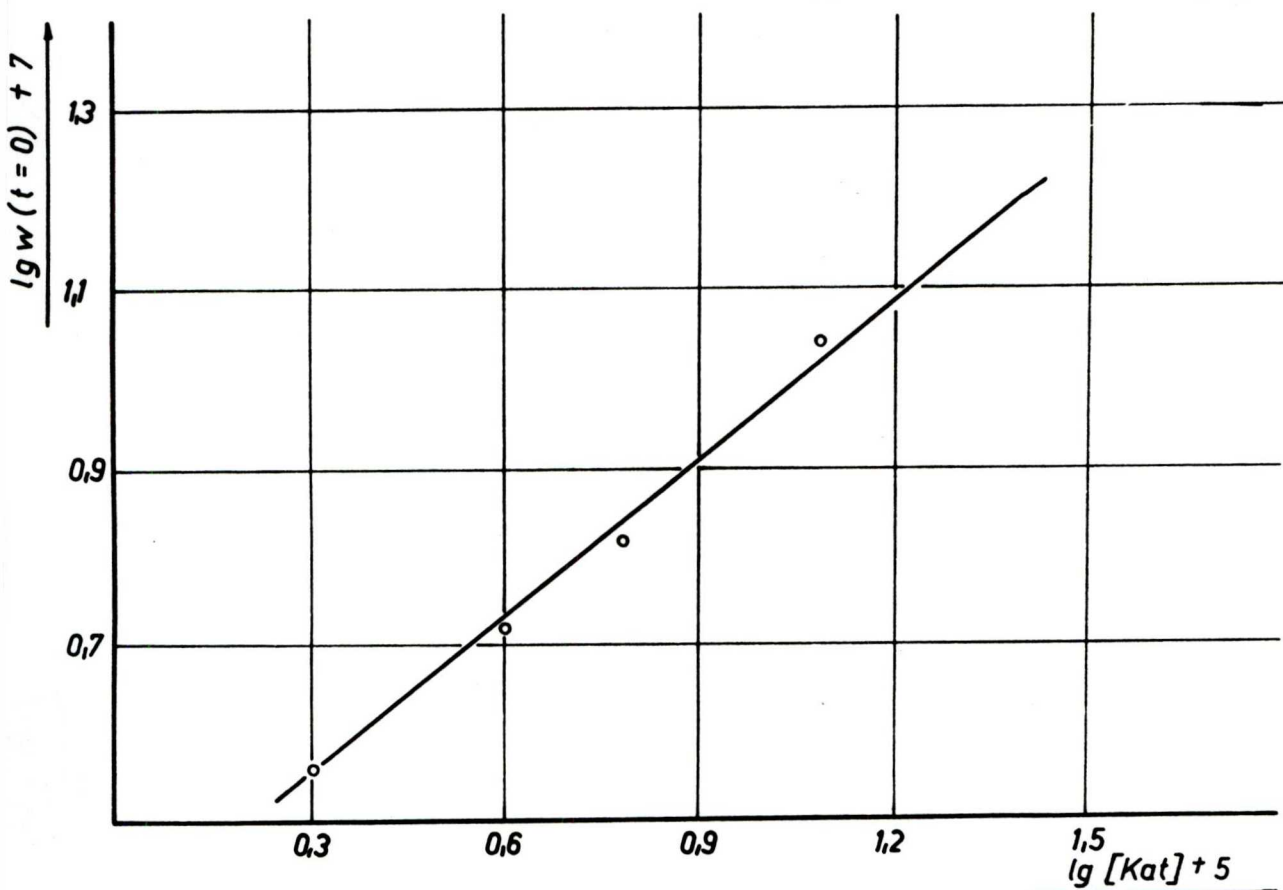
Az oxidációt a 3.1. pontban leírtak szerint végeztük 120°C -on $2 \cdot 10^{-5}$ -től $4,2 \cdot 10^{-4}$ mól.lit^{-1} -ig terjedő katalizátor koncentrációknál. Felvettük a hidroperoxid felhalmozódás és az acetofenon képződés kinetikus görbéit /30., 31. ábra/ különböző katalizátor koncentrációknál. A kinetikus görbék-ből meghatároztuk a $t=0$ időponthoz tartozó sebességeket /9. Táblázat/ és a 6 óra alatt keletkezett hidroperoxid és acetofenon mennyiségeket, melyeket $\text{mól.}\%$ -ban kifejezve szintén a 9. Táblázat tartalmaz. A kezdeti sebességeket ábrázoltuk a katalizátor koncentráció függvényében /32. ábra/. A kinetikus



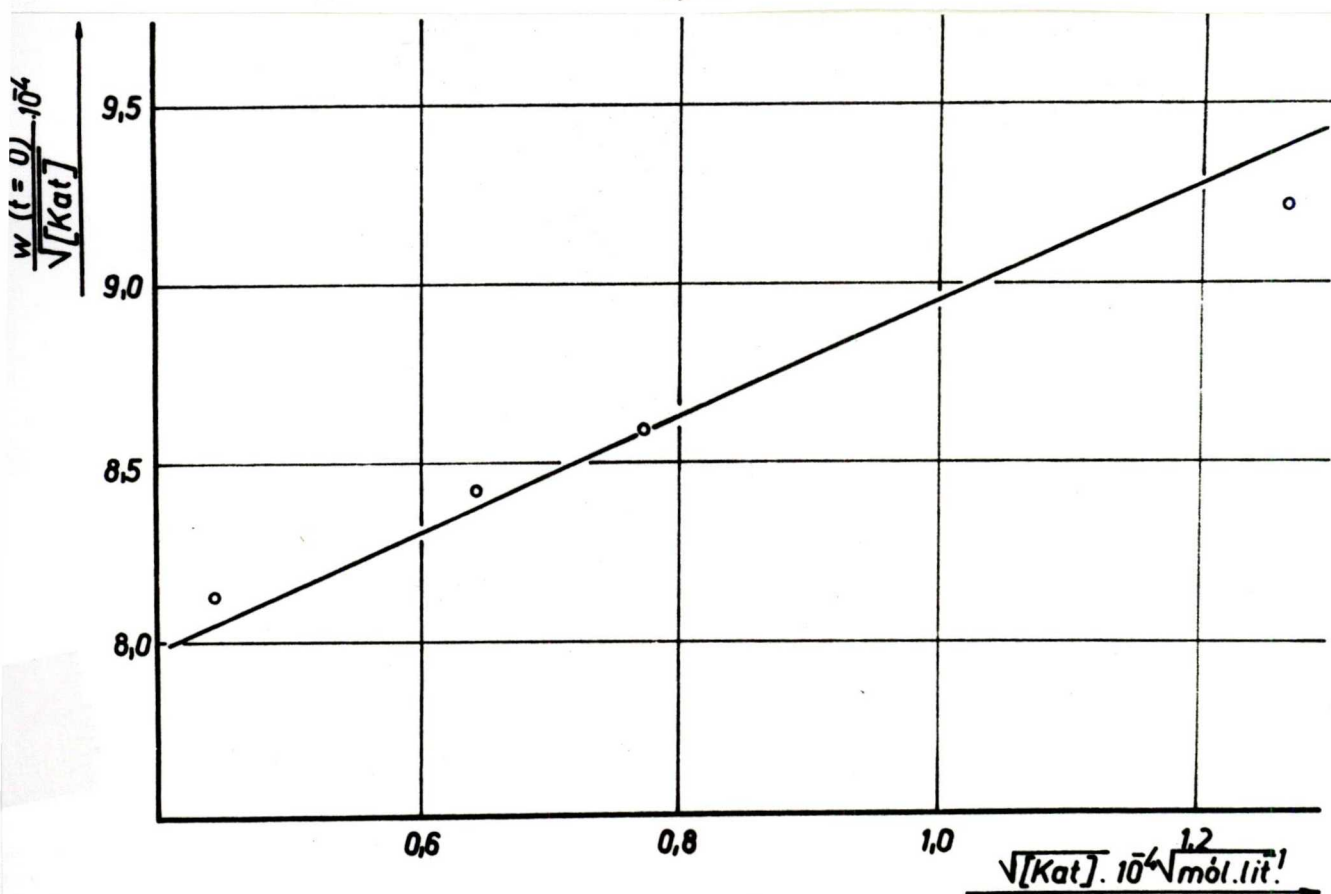
32. ábra
• ROOH ; • RCOR'

görbékéből, a táblázatból, valamint a 32. ábrából látható, hogy a hidroperoxid felhalmozódás alacsony katalizátor koncentrációknál nem éri el a nem katalitikus oxidációnál talált értékeket és csak $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.lit}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ -acetyl-acetonát koncentráció fölött emelkedik a nem katalizált oxidációnál meghatározott érték fölé. A megvizsgált koncentráció tartományban a hidroperoxid felhalmozódás és a felhalmozódás kezdeti sebessége emelkedik a katalizátor koncentráció emelésével. Az acetofenon képződés a katalizátor koncentráció növelésével nő, azonban sem az acetofenon koncentráció, sem a kezdeti sebességek nem érik el az azonos koncentrációban alkalmazott Co^{2+} -, Co^{3+} -acetyl-acetonát esetében mért értékeket.

Az acetofenon képződés sebességének a katalizátor kon-



33. ábra



34. ábra

centrációtól való függésére ábrázoltuk, mint az előző pontokban a $\lg (w_{t=0} \text{ RCOR}') = f(\lg [kat])$ összefüggést /33. ábra/, melyből ebben az esetben is megállapítható, hogy a katalizátor koncentráció a sebességi egyenletben 1/2. hatványon szerepel. Tehát itt is alkalmazhatjuk a 4.2. pontban ismertetett egyenleteket /9-12/, melyekből a $\frac{w_{\text{RCOR}'}}{\sqrt{[kat]}} = f(\sqrt{[kat]})$ összefüggés alapján /34. ábra/ a startreakció sebességi állandója:

$$k_o \text{ Fe}^{3+} : 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ lit.}^{1/2} \text{ mól.}^{-1/2} \text{ sec}^{-1}$$

9. Táblázat

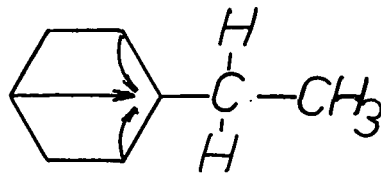
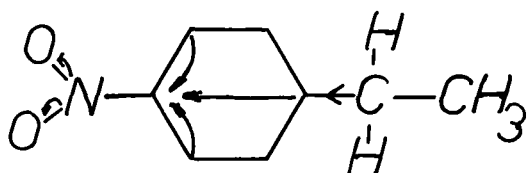
Oxidáció Fe^{3+} -acetyl-acetonát jelenlétében 120°C -on

kat.konc. mól.lit ⁻¹	$w_{t=0}$		6 óra alatt keletkezett	
	ROOH mól.lit ⁻¹	RCOR* sec ⁻¹	ROOH mól %	RCOR* mól %
-	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-7}$	1,0	$4,0 \cdot 10^{-2}$
$2,0 \cdot 10^{-5}$	$0,8 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-7}$	0,9	$1,1 \cdot 10^{-1}$
$4,0 \cdot 10^{-5}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$5,3 \cdot 10^{-7}$	1,4	$1,8 \cdot 10^{-1}$
$6,0 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-6}$	$6,6 \cdot 10^{-7}$	1,7	$2,2 \cdot 10^{-1}$
$1,7 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	2,9	$3,4 \cdot 10^{-1}$
$4,2 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-6}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	3,4	$9,8 \cdot 10^{-1}$

5. ÉREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

A p-nitro-etilbenzol oxidációjának vizsgálata során a 4. pontban leírtak szerint sikerült az oxidációra jellemző adatokat meghatároznunk. A vizsgálatok kitűzött célja szerinti fontosabb eredményeket táblázatosan foglaljuk össze /10, 11. Táblázat/. A táblázatokban az etilbenzolra vonatkozó, azon irodalmi adatokat adjuk meg, mely alapján a két vegyület molekuláris oxigénnel történő oxidációját összehasonlíthatjuk. Ezen adatok összevetésével kívánjuk tisztázni a -NO_2 csoport hatását az oxidációnál.

Közvetlen összehasonlítási lehetőség a hidroperoxid felhalmozódás aktiválási energiái, mely szerint a p-nitro-etilbenzol esetében $\sim 7 \text{ kkal.mól}^{-1}$ kisebb aktiválási energiát igényel mint etilbenzol esetében. A két vegyület elektroneltolódási effektusait összehasonlítva a következőket állapíthatjuk meg.



10. Táblázat

Oxidáció eredményeinek összefoglalása

	Etil- benzol /16/	pNEB	pNEB + Co ³⁺	pNEB + Co ²⁺	pNEB + Fe ³⁺
E _{ROOH} kkal.mól ⁻¹	32,7	26	9		
E _{RCOR} , kkal.mól ⁻¹	31	33	12		
E _{II} kkal.mól ⁻¹	8,5	10			
k _O lit ^{1/2} mól ^{-1/2} sec ⁻¹			3,3.10 ⁻⁴	2,8.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻⁴
k _{II} lit.mól ⁻¹ sec ⁻¹	19	1,9			
ROOH termelés max. 120°C mól %		1,0	4,7	7,6	3,4
ROOH termelés max. 145°C mól %		3,2	0,1		
RCOR' termelés max. 120°C mól %		0,04	14,4	11,5	1,0
RCOR' termelés max. 145°C mól %		1,2	18,5		

A p-nitro-etilbenzol elektron eloszlását a para helyzetű nitro-csoport mezomer elektron eltolódása határozza meg. Ennek eredményeképpen a dipolmomentum nagy. A 7-es szénatomhoz kapcsolódó hidrogének kötés erőssége az elektron sűrűség csökkenése következtében gyengül, amit a p-nitro-etilbenzoltól képződő hidroperoxid kisebb aktiválási energiája is alátámaszt. Az etilbenzolnál mind az induktív hatás, mind a hiperkonjugatív hatás következtében ellentétes irányú elektron eltolódás lép fel. Ezért a szén-hidrogén kötés elszakításához nagyobb aktiválási energia szükséges. Tekintettel arra, hogy a hidroperoxid képződés több lépéses folyamat ezért a hidroperoxid képződésére számított E_{II} aktiválási energiát az alap molekula szerkezettel nem lehet korrelációba hozni, jóllehet kiszámítottuk ezeket az energia értékeket is.

A hidroperoxid bomlásánál kapott eredményeket a 11. Táblázatban foglaltuk össze, melyből látható, hogy a hidroperoxid bomlás aktiválási energiája kisebb a p-nitro-etilbenzol hidroperoxidjánál. A meghatározott mono- illetve bimolekulás bomlás sebességi állandók jelentős eltérést mutatnak az etilbenzolnál meghatározott értékektől, míg etilbenzol esetében a bimolekulás bomlás sebességi állandója lényegesen nagyobb mint a monomolekulás bomlás sebességi állandója, addig p-nitro-etilbenzolnál azok azonos nagyságrendűek.

11. Táblázat

A hidroperoxid bomlás eredményeinek összefoglalása

	Etil- benzol /16/	pNEB	pNEB + Co ³⁺	pNEB + Co ²⁺
E_{ROOH}^{ROOH} kcal.mól ⁻¹	26,4	22	10,4	
k_{III} sec ⁻¹	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	-	-
k_{IV} lit.mól ⁻¹ sec ⁻¹	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-5}$	21,3	4,6

Az etilbenzol hidroperoxid és a p-nitro-etilbenzol hidroperoxid szén-oxigén kötése a p-nitro-csoport hatása következtében különböző erősségűek. Az etilbenzol hidroperoxid szén-oxigén kötése viszonylag stabilisabb, mint a p-nitro-etilbenzol hidroperoxid szén-oxigén kötése, ami megfelel a vegyületeknél számított hidroperoxid bomlás aktiválási energia értékeknek.

A para helyzetű nitro-csoport miatt a monomolekulás bomlásnál képződő gyök nagyobb stabilitású mint az etilbenzol megfelelő gyöke, ami egyik oka lehet a monomolekulás reakció előtérbe kerülésének a p-nitro-etilbenzolnál.

A vizsgált katalizátorok bizonyos koncentráció fölött a p-nitro-etilbenzol oxidációjánál hatásos katalizátornak bizonyultak. Mindhárom katalizátor esetében nagyobb a képződött acetofenon mennyisége mint nem katalizált reakciónál. A p-nitro-acetofenon képződési sebességek viszonya azonos katalizátor koncentrációk alkalmazásánál:

$$w_{RCOR, Co^{3+}} > w_{RCOR, Co^{2+}} \gg w_{RCOR, Fe^{3+}} > w_{RCOR,}$$

A köztitermék hidroperoxid felhalmozódási sebességek összehasonlítása nehezebb, mivel a katalizátor koncentrációk változtatása nem azonos hatást eredményezett mindhárom katalizátor esetében. Míg a Co^{3+} és Co^{2+} esetében a hidroperoxid felhalmozódás maximumot mutat a vizsgált katalizátor koncentráció tartomány egy részénél, addig a Fe^{3+} esetében ezen tartományon belül nő.

A Co^{3+} -acetyl-acetonát katalizátor, mint az általunk megvizsgált katalizátorok közül az oxidáció leghatásosabb katalizátora a p-nitro-acetofenon képződés szempontjából, jelentősen megnöveli az oxidációval nyerhető p-nitro-acetofenon mennyiségét. Míg nem katalizált esetben $145^{\circ}C$ -on 1,2 mól % -os termelést értünk el, addig $8,4 \cdot 10^{-4}$ mól.lit⁻¹ katalizátor koncentráció esetén ez az érték 18,5 mól %-ra emelkedett 6 órás reakcióidőnél. A Co^{3+} alkalmazása esetén jelentősen csökken mind a hidroperoxid felhalmozódás, mind az acetofenon képződés aktiválási energiája.

Az oxidáció mechanizmusával kapcsolatban mindhárom katalizátor esetében sikerült bebizonyítani a katalizátor szerepét a startlépésnél /0/. Bizonyítottuk, hogy Co^{3+} , Co^{2+} és Fe^{3+} esetén a startreakció sebességi egyenletét

$$w_{\text{o,k}} = k_{\text{o,k}} [\text{RII}] [\text{kat}]^{1/2}$$

alakban írhatjuk fel; ez alapján mindhárom esetben meghatároztuk a katalitikus startreakció sebességi állandóit, melyek azonos nagyságrendűek és

$$k_{\text{o,Co}^{3+}} > k_{\text{o,Co}^{2+}} > k_{\text{o,Fe}^{3+}}$$

sorrendben csökkennek.

Mint ahogy azt a célkitűzésben és az egyes reakcióknál már kifejtettük igen lényegesnek tartottuk a hidroperoxid bomlásának vizsgálatát, mivel ennek eredményei az oxidáció részleteinek tisztázására felhasználhatók. Különösen jelentős ez katalitikus esetben, mivel tisztázni kívántuk, hogy az oxidáció mely lépéseinél van szerepe a katalizátornak, irodalmi adatok is a bomlásnál tulajdonítanak jelentős szerepet a katalizátornak.

Katalizátor jelenlétében csökken a hidroperoxid bomlás aktiválási energiája és jelentősen megnő a hidroperoxid bomlás sebessége:

$$w_{\text{ROOH}} < w_{\text{ROOH Co}^{2+}} \ll w_{\text{ROOH Co}^{3+}}$$

Bizonyítottuk, hogy a hidroperoxid bomlására vonatkozó sebességi egyenlet

$$w = k[\text{ROOH}] [\text{kat}]$$

mely alapján meghatároztuk a bomlás sebességi állandóit, Co^{2+} -nál 5, illetve Co^{3+} -nál 6 nagyságrenddel nagyobb mint nem katalizált bomlás esetében.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Tanulmányoztuk a p-nitro-etilbenzol molekuláris oxigénnel történő oxidációját folyadékfázisban 100-145°C hőmérséklet határok között katalizátor nélkül, valamint különböző koncentrációju Co^{3+} -, Co^{2+} - vagy Fe^{3+} -acetyl-acetonát katalizátor jelenlétében.

Megfelelő módszereket dolgoztunk ki a peroxid és a p-nitro-acetofenon meghatározására. A nem katalizált és a katalizált reakciónál mértük a hidroperoxid felhalmozódást és bomlást, a p-nitro-acetofenon képződést különböző paraméterek mellett, melyek alapján kiszámítottuk az egyes folyamatok kezdeti sebességeit.

Kiszámítottuk különböző hőmérsékleteken és a katalizátorok különböző koncentrációja mellett a p-nitro-acetofenon termelést.

Meghatároztuk a hidroperoxid felhalmozódás és bomlás valamint a p-nitro-acetofenon képződés aktiválási energiáit katalizátor nélkül illetve katalizátor jelenlétében. Meghatároztuk a p-nitro-etilbenzol hidroperoxid bomlás mono- és bimo-
lekulás sebességi állandóit.

A katalitikus oxidációnál kiszámítottuk a startreakció, valamint a katalitikus hidroperoxid bomlás sebességi állandóit.

A kísérleti eredményeket, aktiválási energia, mechanizmus, korrelációba kívántuk hozni a p-nitro-etilbenzol és etilbenzol molekulák szerkezetével, figyelembevéve a nitrocsoport nagymértékű elektront vonzó tulajdonságát.

7. IRODALOMJEGYZÉK

- /1/ Bach, A.: Acta Physicochim. U.S.S.R. 2, 381, /1938/.
- /2/ Engler, C., J. Weissberg: Kritische Studien über die
Vorgänge der Autooxidation. Braunschweig, 1904.
- /3/ Rieche, L.: Angew.Chem. 50 520, /1937/.
- /4/ Bolland, J.L., C. Cee: Trans.Faraday Soc. 42, 236 /1946/.
- /5/ Bolland, J.L.: Quart.Rev. 3, 1 /1949/.
- /6/ Emerson, W.S.: J.Amer.Chem.Soc. 70, 3764 /1948/.
- /7/ Bateman, L.: Ibid. 8 147 /1954/.
- /8/ Robertson, P.W., W.A. Waters: Trans. Faraday Soc. 42,
201 /1946/.
- /9/ Twigg, C.H.: Chem. Ind. London, 1962, 4.
- /10/ Altes, F.W.K., Van den Berg: Rec. Trav. Chim. 85,
538 /1966/.
- /11/ Berthelot, J.F.: J. Amer.Chem.Soc. 20, 376, /1898/.
- /12/ Ciamicia, C., P. Silber: Berichte 46, 417 /1913/.
- /13/ Eventova, M.S., G.N. Pritkova: Izv. Moszkov Univ. Szor
II/15, 5, 59, /1960/.
- /14/ Kucser, R.V., S.D. Kazmin, N.A. Kovbuz: Himia i Him.
Tekhnol. 4, 971, /1961/.
- /15/ Skibida, I.D., E.M. Conikberg: Izv. AN. SSSR. Otd. him.
nauk 1964, 286.
- /16/ Cál D., E.A. Bljumberg, A.Ya. Valenda, N.M. Emanuel:
Magyar Kém. Folyóirat /sajtó alatt/

- /17/ Reitsema, R.H., N.L. Allphin: J.Org.Chem. 27, 27 /1962/.
- /18/ Yamada, S. és munkatársai: C.A. 53, 6134h /1957/.
- /19/ Yamada, S., T. Kato: J.Tokai Technol. 16, 1955; C.A. 50, 13791a /1956/.
- /20/ Yamada, S., T. Kato: Tokai Denkioku Giha. 17, 12 /1957/; C.A. 51, 8033e /1957/.
- /21/ Tipper, C.F.H.: Ind. Eng.Chem. 35, 113 , 335 /1959/.
- /22/ Emanuel, N.M. és munkatársai: Izv. Akad. Nauk USSR 1957, 1315.
- /23/ Kucser, R.V., A.I. Jurzszenko: Zs.Obs.Him. 30, 2798 /1960/.
- /24/ Kozlova, Z.C., ^{√F}Csepalov, V.J. ²Sljapintoh: Trudi no Himii, Him.Tekh. 4, 95 /1961/.
- /25/ Kazmin, S.D., R.V. Kucser: ZsObs.Him.31, 3171 /1961/.
- /26/ Emanuel, N.M. és munkatársai: Izv. Akad. Nauk USSR 1957, 1298.
- /27/ Korszun, I.F., V.Ya. Shlyapintoch, N.M. Emanuel: Izv. AN. USSR 1961, 788.
- /28/ Maizus, Z.K., I.P. Skibida, N.M. Emanuel: J.Phys.Chem. USSR 40, 322 /1966/.
- /29/ Bulgakova, G.M., Z.K. Maizus, I.P. Skibida: Kinetika i Kataliz 7, 332 /1966/.
- /30/ Kozlova, Z.C., V.F. Tsepalov, V.Ya. Shlyapintoch: Kinetika i Kataliz 5, 868 /1964/.
- /31/ Emanuel, N.M., E.T. Denisov, Z.K. Maizus: Oxidation Chain Reactions of Hydrocarbons in Liquid-Phase /Moscow, 1965, Editor:"Nauka"; in Russian/.

- /32/ Skibida, I.P., Z.K. Maizus, K. Ivanov, N.M. Emanuel:
Compt. Rend. USSR 167 1105 /1966/,
- /33/ Chalk, A.J., J.F. Smith: Trans. Faraday Soc. 53, 1214
/1957/
- /34/ Bawn, G.: Disc. Faraday Soc. 10, 282, /1952/.
- /35/ Warburg, O.: Biochem. Z. 142, 68, /1923/, 187, 225, /1927/,
152, 255, /1924/.
- /36/ Cannan, R.K., G.M. Richardson: Biochem J. 23, 1242, /1929/.
- /37/ Schubert, M.P.: J.Amer.Chem.Soc. 54, 4077, /1932/.
- /38/ Beck M.: Jubileumi Veszékonferencia, Budapest, 1958.
Előadás.
- /39/ Kockergin, P.M., R. M. Titkova, V. A. Zasosov, A. M.
Grigorovskij: Zhur.Priklad, Khim. 32, 1808-11
/1959/.
- /40/ Vrana, M., J. Lizal: Cheh. 101.586. 15. Nov. 1961.
- /41/ Chia-Chiang Shen és munkatársai: Yao Hsüek Pao 6, 210-
14 /1958/.
- /42/ Bombardi Parodi-Delfino Soxieta per Azioni: Ital.619000.
- /43/ Sabnis, S.S. és munkatársai: J.Sci. and Ind. Research
/India/ 174, 421-24 /1958/.
- /44/ Emanuel, N.M., Z.K. Maizus, I.P. Skibida: Angew.Chem.
81, 91 /1969/.
- /45/ Cepalov, V.F., V.Ya. Shlyapintoch: Kinetika i Kataliz
3, 870, /1962/.

8. TARTALOMJECYZÉK

1. Elméleti rész	1
1.1. Szénhidrogének folyadékfázisu oxidációjának rövid elméleti áttekintése	1
1.2. Szénhidrogének folyadékfázisu oxidációja katalizátor jelenlétében	8
1.3. A p-nitro-etilbenzol oxidációjával kapcsola- latos irodalmi összefoglalás	15
2. Célkitűzések	17
3. Kísérleti módszer	19
3.1. Kísérleti berendezés a reakciók kivitelezésére	19
3.2. Analizisek	22
3.2.1. Hidroperoxid meghatározás	22
3.2.2. p-nitro-acetofenon meghatározása	22
4. Kísérleti eredmények	25
4.1. Oxidáció katalizátor nélkül	25
4.1.1. A hőmérséklet hatása az oxidációra	29
4.1.2. Hidroperoxid bomlás katalizátor nélkül	32
4.2. Co^{3+} -acetyl-acetonát hatása a p-nitro- etilbenzol oxidációjára	35

4.2.1. A hőmérséklet hatása a katalizált oxidációra	40
4.2.2. Co^{3+} -acetyl-acetonát hatása a hidroperoxid bomlására	45
4.2.3. A hőmérséklet hatása a hidroperoxid katalitikus bomlására	51
4.3. Co^{2+} -acetyl-acetonát hatása a p-nitroetilbenzol oxidációjára	55
4.3.1. Co^{2+} -acetyl-acetonát hatása a hidroperoxid bomlására	59
4.4. Fe^{3+} -acetyl-acetonát hatása a p-nitroetilbenzol oxidációjára	63
5. Eredmények értékelése	67
6. Összefoglalás	74
7. Irodalomjegyzék	76
8. Tartalomjegyzék	79

Megköszönöm mindazt a segítséget, melyet dr.Gál Dezső egyetemi tanár nyújtott azzal, hogy lehetővé tette a folyadékfázisu oxidációs reakciók területén végzett vizsgálataimat és azt tanácsaival segítette.

Köszönetemet fejezem ki dr. Sirokmán Ferenc tanszékvezető egyetemi docensnek a kísérletek értékeléséhez és az értekezés elkészítéséhez nyújtott segítségéért.

Ezuton illeti köszönet Hajdu Éva egyetemi gyakornokot, aki résztvállalt a kísérleti munkák végzésében.

Köszönettel tartozom dr. Csányi László tanszékvezető egyetemi tanárnak, néhány analitikai feladat megoldásához szükséges műszer használatának a biztosításáért.

