

Kinetik und Mechanismus der durch Osmiumtetroxid katalysierten Oxidation von Cyclohexanol und Methylcyclohexanol durch alkalische Hexacyanoferrat(III)-ionen

M. P. Singh*, H. S. Singh, B. N. Singh,

Narendra Singh und Madhir Kumar

Department of Chemistry, University of Allahabad, Indien

(Eingegangen 6. Juli 1977)

Kinetics and Mechanism of the OsO₄ Catalysed Oxidation of Cyclohexanol and Methyl-cyclohexanol by Alkaline Hexacyanoferrate(III) Ion

Kinetics of the OsO₄ catalysed oxidation of the above mentioned cyclic alcohols by hexacyanoferrate(III) in alkaline medium has been studied. The effect of variation of the concentration of osmium tetroxide on the reaction rate shows the direct dependence. The first order kinetics observed at lower concentration of the organic substrates tends towards zero order at higher concentrations. Similarly zero order kinetics was also observed with respect to hexacyanoferrate(III). The order with respect to hydroxide ion is unity at its lower concentrations and changing towards lower order at higher concentrations. On the basis of these results a probable reaction mechanism has been set out and the oxidation products have been confirmed.

Einleitung

Es ist bekannt¹, daß Osmiumtetroxid alle Oxidationsreaktionen mit Hexacyanoferrat(III) in alkalischen wäßrigen Lösungen katalysiert. Von Solymosi² wurde die Oxidation einer großen Anzahl organischer Verbindungen aus der Sicht des Analytikers untersucht. Vor sehr kurzer Zeit wurde über die Oxidation von Alkoholen³, Olefinen⁴, α -Hydroxysäuren⁵, Ketonen⁶, Tartrat- und Malationen⁷ mit alkalischem Hexacyanoferrat(III) unter Os(VIII)-Katalyse berichtet. Für die Oxidation von Alkoholen wurde ein Mechanismus vorgeschlagen, wonach in einer ersten Stufe ein Os(VIII)—Substratkomplex entsteht, welcher sich in der anschließenden Stufe zu einem Zwischenprodukt und einer Os(VI)-Species zersetzt, worauf eine rasche Oxidation des Os(VI) zu Os(VIII) durch das Hexacyanoferrat(III)-Ion erfolgt. Um genauere Informationen über den Os(VIII)-Substratkomplex zu erhalten, wurde die Oxidation von Cyclohexanol und Methylcyclohexanol in der vorliegenden Arbeit untersucht.

Experimentelles

Die Reagentien wurden in „Analair“-(B.D.H.)-Qualität verwendet. Die Reaktion wurde in Gang gebracht, indem man die erforderliche Menge des Alkohols mit einer Lösung von $K_3Fe(CN)_6$, OsO_4 und $NaOH$ in Wasser vermenigte. Mittels eines Thermostaten wurde die Temperatur des Reaktionsgemisches innerhalb $\pm 0,1$ °C konstant gehalten. Zur Messung der Reaktionsgeschwindigkeit wurden die nach bestimmten Zeiten entstandenen Mengen $[Fe(CN)_6]^{4-}$ mittels Cersulfat gegen Ferroin titriert. Das Verfahren ergab stets reproduzierbare Ergebnisse^{3,5,6,7}.

Ergebnisse und Diskussion

Bevor ein Mechanismus für die Oxidation von Cyclohexanol und Methylcyclohexanol vorgeschlagen wird, sollen die exper. Ergebnisse angeführt werden:

Tabelle 1

(A)		(B)	
Temp.: 30 °C		Temp.: 30 °C	
$[Cyclohexanol] = 2,00 \times 10^{-2} M$		$[Methylcyclohexanol] = 1,00 \times 10^{-2} M$	
$[NaOH] = 5,00 \times 10^{-3} M$		$[NaOH] = 2,00 \times 10^{-2} M$	
$[OsO_4] = 7,86 \times 10^{-5} M$		$[OsO_4] = 3,93 \times 10^{-5} M$	
$\mu = 0,30 M$		$\mu = 0,30 M$	
$[K_3Fe(CN)_6] \times 10^3 M$	$\left(-\frac{dc}{dt} \right) \times 10^5 M \cdot \text{min}^{-1}$	$[K_3Fe(CN)_6] \times 10^3 M$	$\left(-\frac{dc}{dt} \right) \times 10^5 M \cdot \text{min}^{-1}$

1,00	1,75	1,00	1,40
2,00	1,90	2,00	1,73
3,00	2,20	3,00	1,90
4,00	1,95	4,00	2,00
5,00	1,73	6,00	2,16
6,00	1,75	8,00	2,00
8,00	1,70	9,00	2,25
10,00	1,85	10,00	2,35

Betrachtet man Tab. 1, so geht aus dieser offenbar eine Kinetik der nullten Ordnung für die $Fe(CN)_6^{3-}$ -Konzentration hervor; diese wird auch weiters offenkundig durch die beim Auftragen der restlichen $Fe(CN)_6^{3-}$ -Konzentration gegen die Zeit erhaltenen Geraden (Abb. 1). Aus diesen Diagrammen geht hervor, daß die Geschwindigkeitskonstanten nullter Ordnung bei Methylcyclohexanol nach einer gewissen Reaktionsetappe anzusteigen beginnen. Man könnte schließen, daß dieser Anstieg der Werte für die Reaktionskonstante nullter Ordnung auf eine Weiteroxidation des Zwischenproduktes zurückzuführen sei.

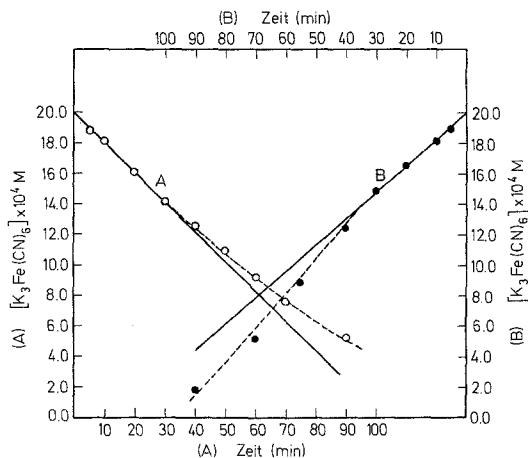


Abb. 1. Reaktionsmerkmale in bezug auf Ferricyanid. A $[K_3Fe(CN)_6] = 2,0 \times 10^{-3} M$, [Cyclohexanol] = $2,00 \times 10^{-2} M$, [NaOH] = $5,0 \times 10^{-3} M$, $[OsO_4] = 7,86 \times 10^{-5} M$, $\mu = 0,30 M$. B $[K_3Fe(CN)_6] = 2,0 \times 10^{-3} M$, [Methylcyclohexanol] = $1,0 \times 10^{-2} M$, [NaOH] = $2,0 \times 10^{-2} M$, $[OsO_4] = 3,93 \times 10^{-5} M$, $\mu = 0,30 M$

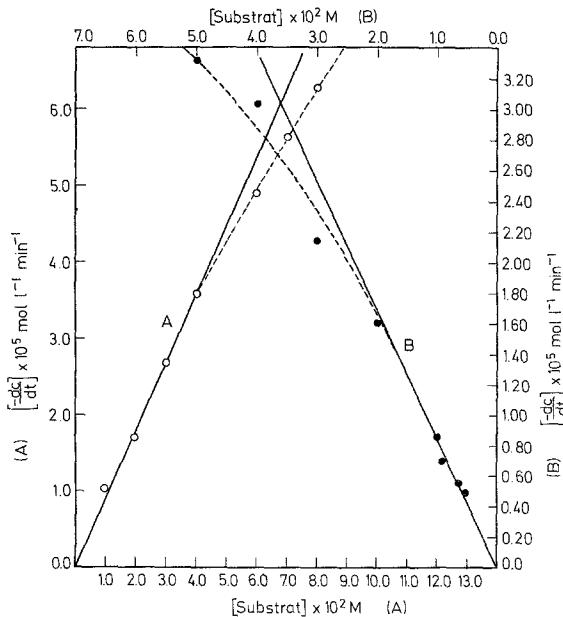


Abb. 2. Wirkung der Variation der Substratkonzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit. A Cyclohexanol: $[K_3Fe(CN)_6] = 2,0 \times 10^{-3} M$, [NaOH] = $5,0 \times 10^{-3} M$, $[OsO_4] = 7,86 \times 10^{-5} M$, $\mu = 0,30 M$. B Methylcyclohexanol: $[K_3Fe(CN)_6] = 2,0 \times 10^{-3} M$, [NaOH] = $1,0 \times 10^{-2} M$, $[OsO_4] = 3,93 \times 10^{-5} M$, $\mu = 0,30 M$

Die beim Auftragen der $-\frac{dc}{dt}$ -Werte gegen die entsprechenden Werte des Substrats erhaltenen, durch den Nullpunkt führenden, Geraden erlauben den Schluß, daß die Reaktion in bezug auf die org. Substrate Cyclohexanol bzw. Methylecyclohexanol erster Ordnung ist (Abb. 2), jedoch zeigt die Abweichung bei höheren Konzentrationen

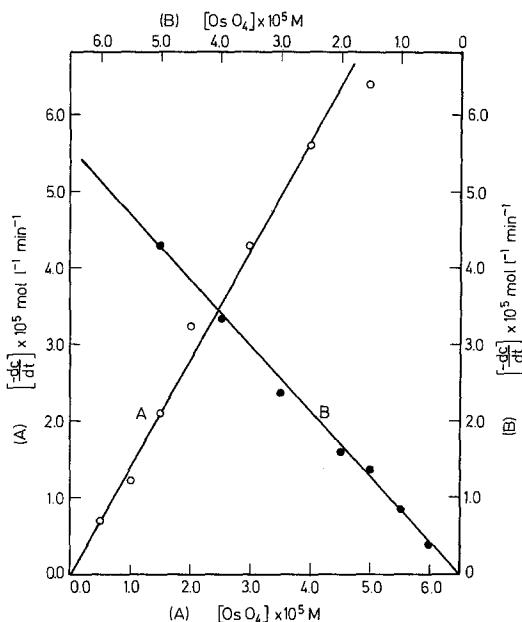


Abb. 3. Wirkung der Variation der Osmiumtetroxid-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit. A $[K_3Fe(CN)_6] = 2,0 \times 10^{-3} M$, $[NaOH] = 1,0 \times 10^{-2} M$, $[Cyclohexanol] = 1,0 \times 10^{-2} M$, $\mu = 0,30 M$. B $[K_3Fe(CN)_6] = 2,0 \times 10^{-3} M$, $[NaOH] = 1,0 \times 10^{-2} M$, $[Methylcyclohexanol] = 1,0 \times 10^{-2} M$, $\mu = 0,30 M$

deutlich ein Unabhängigwerden der Reaktionsgeschwindigkeit bei höheren Konzentrationen an.

Die Wirkung einer Änderung der Konzentration von OsO_4 auf die Reaktionsgeschwindigkeit zeigt deutlich, daß dieses bis zu einer zehnfachen Änderung der Konzentration einer Reaktion erster Ordnung folgt, und zwar bei jedem der Alkohole (Abb. 3).

Der Einfluß von Natriumhydroxid auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist etwas komplizierter; mit einer Kinetik erster Ordnung bei niedriger Hydroxylionen-Konzentration und einer Tendenz zu einer Kinetik nullter Ordnung bei höheren Konzentrationen (Abb. 4).

Auf Grund der obigen Ergebnisse möchte man für sehr niedrige Konzentrationen des Hydroxylions und der cyclischen Alkohole nachstehendes Gesetz für die Reaktionsgeschwindigkeit annehmen:

$$-\frac{d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{dt} = k[S][\text{OH}^-][\text{Os(VIII)}]_T \quad (1)$$

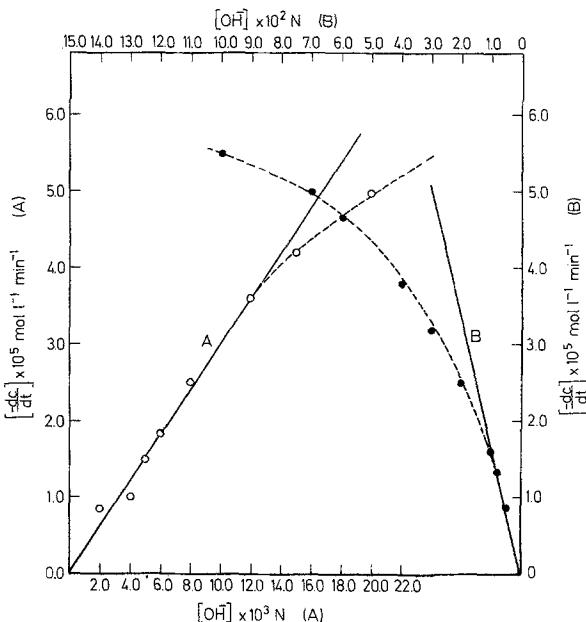
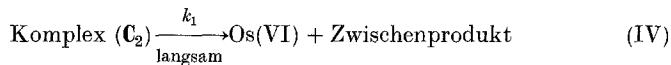
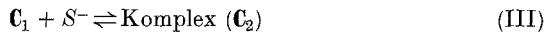
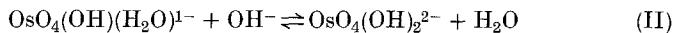


Abb. 4. Wirkung der Variation der Natriumhydroxid-Konzentration auf die Reaktionsgeschwindigkeit. A $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6] = 2,0 \times 10^{-3} M$, $[\text{Cyclohexanol}] = 1,0 \times 10^{-2} M$, $[\text{OsO}_4] = 11,79 \times 10^{-5} M$, $\mu = 0,30 M$. B $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6] = 2,0 \times 10^{-3} M$, $[\text{Methylcyclohexanol}] = 2,0 \times 10^{-2} M$, $[\text{OsO}_4] = 3,93 \times 10^{-5} M$, $\mu = 0,30 M$

Hierin bedeutet $[S]$ die Konzentration des cyclischen Alkohols. Der Wert von k , berechnet für eine niedrige Konzentration der Alkohole und des Hydroxylions, beträgt $25,42 \times 10^2 \text{ Mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$ für Cyclohexanol und $21,88 \times 10^2 \text{ Mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$ für Methylcyclohexanol.

Es ist bekannt⁴, daß in alkalischerem Medium OsO_4 in Form oktaedrischer Komplexe $\text{trans-OsO}_4(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})^{1-}$ (C) und $\text{OsO}_4(\text{OH})_2^{2-}$ (C₁) vorliegt. Das Vorliegen dieser Species kann in Gl. (II) des nachstehend vorgeschlagenen Reaktionsschemas ihren Ausdruck finden. Es wurde ferner beobachtet⁸, daß $\text{OsO}_4(\text{OH})_2^{2-}$ die einzige reagierende Species von OsO_4 ist. Unter Berücksichtigung dieser Tatsachen kann nachstehendes Schema für die Oxidation der in Rede

stehenden cyclischen Alkohole formuliert werden:



Osmiumtetroxid bildet einen aktivierte Komplex (C_2), der sich langsam zum ersten Zwischenprodukt und Os(VI) disproportioniert. Das so entstandene Os(VI) wird rasch durch Einelektronen-Transfer zu Os(VIII) oxidiert. Unter diesen Bedingungen ist es besser, das endgültige Geschwindigkeitsgesetz durch die Gesamtkonzentration von Os(VIII) auszudrücken:

$$[Os(\text{VIII})]_T = C + C_1 + C_2 \quad (2)$$

Auf Grund von Gl. (2) kann nachstehend endgültiges Geschwindigkeitsgesetz (3), ausgedrückt als Abnahme der Konzentration von Hexacyanoferrat(III), aufgestellt werden:

$$\frac{-[Fe(\text{CN})_6^{3-}]}{dt} = \frac{2 k_1 K K_1 K_2 [S] [OH^-]^2 [Os(\text{VIII})]_T}{1 + K_1 [OH^-] + K K_1 K_2 [S] [OH^-]^2} \quad (3)$$

Hierin bedeutet S wieder Cyclohexanol bzw. Methylcyclohexanol.

Aus obigem Geschwindigkeitsgesetz geht die verlangsamtende Wirkung des Hydroxylions und der cyclischen Alkohole bei höheren Konzentrationen, sowie die Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Hexacyanoferrat(III) hervor und daß die Reaktion erster Ordnung in bezug auf OsO_4 ist.

Aus den experimentellen Ergebnissen ist ganz deutlich zu ersehen, daß sogar bei den niedrigsten Konzentrationen des Hydroxylions und des cyclischen Alkohols die Ungleichheitsbeziehung $K_1 [OH^-] + K K_1 K_2 [S] [OH^-]^2 \gg 1$ aufrecht ist und daher das Geschwindigkeitsgesetz (3) vereinfacht werden kann zu:

$$\frac{-d[Fe(\text{CN})_6^{3-}]}{dt} = \frac{2 k_1 K K_2 [S] [OH^-] [Os(\text{VIII})]_T}{1 + K K_2 [S] [OH^-]} \quad (4)$$

Das Geschwindigkeitsgesetz (4) zeigt wieder die auf die Konzentration des Hydroxylions und des cyclischen Alkohols zurückzuführende retardierende Wirkung. Bei sehr geringen Konzentrationen des Hydroxylions und Alkohols kann man die Ungleichheitsbeziehung $KK_2 [S] [\text{OH}^-] \ll 1$ annehmen, wodurch das Gesetz der Reaktionsgeschwindigkeit (4) zu (5) vereinfacht wird:

$$\frac{-d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]}{dt} = 2 k_1 KK_2 [S] [\text{OH}^-] [\text{Os(VIII)}]_T \quad (5)$$

Gl. (5) zeigt deutlich, daß bei niedrigeren Hydroxylionen-Konzentrationen die Reaktion in bezug auf das organische Substrat, das Hydroxylion, sowie OsO_4 erster Ordnung ist. Die unter verschiedenen Bedingungen berechneten Werte von $k_1 KK_2$ sind in Tab. 2 aufgeführt

Tabelle 2

(a)

	$k_1 KK_2 \times 10^{-3}$	Variation
Methyl-cyclohexanol	1,05	OH^- (Abb. 4 B)
-do-	1,09	S^- (Abb. 2 B)
Cyclohexanol	1,32	OH^- (Abb. 4 A)
-do-	1,14	S^- (Abb. 2 A)

(b)

	k_1	$k_1 KK_2 \times 10^{-3}$	Variation
Methyl-cyclohexanol	1,01	1,15	OH^{-1} (Abb. 5)
-do-	1,10	1,32	S^{-1} (Abb. 6)

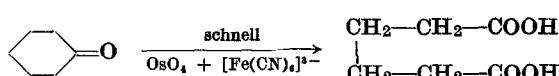
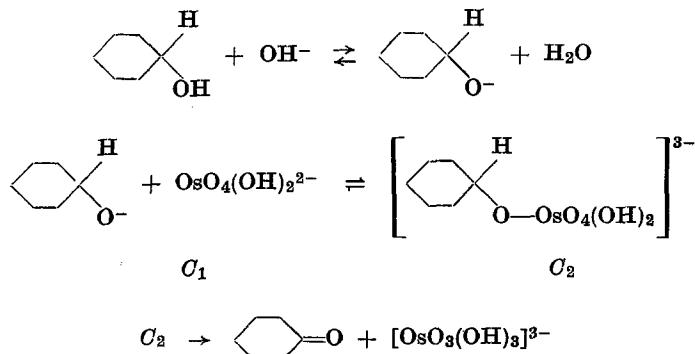
(aus den Abb. 2 und 4). Die nach zwei verschiedenen Methoden erhaltenen Werte von $k_1 KK_2$ zeigen deutlich die Richtigkeit von Gl. (4) für die Reaktionsgeschwindigkeit und damit auch die Richtigkeit des vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus. Die Richtigkeit von Gl. (4) kann noch bestätigt werden, wenn man diese in nachstehender Weise schreibt:

$$\frac{1}{-d[\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}]} = \frac{1}{2 k_1 KK_2 [S] [\text{OH}^-] [\text{Os(VIII)}]_T} + \frac{1}{2 k_1 [\text{Os(VIII)}]_T} \quad (6)$$

Trägt man, $\frac{1}{\text{Geschwindigkeitskonstante}}$ gegen $\frac{1}{[\text{OH}^-]}$ oder $\frac{1}{[S]}$ auf, so erhält man eine Gerade mit einem positiven Abschnitt auf der y -Achse, wodurch wieder die Richtigkeit der Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit (4) und infolgedessen der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus erhärtet werden (siehe Abb. 5 und 6). Es wurden auch die Werte von $k_1 K K_2$ und k_1 bei verschiedenen Bedingungen berechnet. Die nach zwei verschiedenen Methoden, nämlich durch Variation der Konzentration des Hydroxylions und des cyclischen Alkohols, für $k_1 K K_2$ erhaltenen Werte zeigen große Ähnlichkeit, wodurch wieder die Richtigkeit von Gl. (4) für die Reaktionsgeschwindigkeit gezeigt und somit der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus bestätigt wird.

Für Cyclohexanol konnten die Werte von $k_1 K K_2$ nicht nach Gl. (6) berechnet werden, da die Reaktion wegen des Fortschreitens der Reaktion auf nicht-katalytischem Wege nicht bis zu sehr hohen Konzentrationen von Cyclohexanol untersucht werden konnte. Jedoch geht die Gültigkeit der Gleichung für die Reaktionsgeschwindigkeit (4) aus den durch Variation der Hydroxylion- und Cyclohexanol-Konzentration erhaltenen Werten für $k_1 K K_2$ [siehe Abb. 2 und 4, sowie (5) und (6)] hervor, so daß der vorgeschlagene Mechanismus auch für Cyclohexanol sehr wahrscheinlich ist.

Durch chromatographische Untersuchungen⁹ wurde bestätigt, daß Adipinsäure und Methyladipinsäure die Oxidationsprodukte von Cyclohexanol bzw. Methylcyclohexanol sind. Für den Oxidationsverlauf können folgende Stufen angenommen werden:



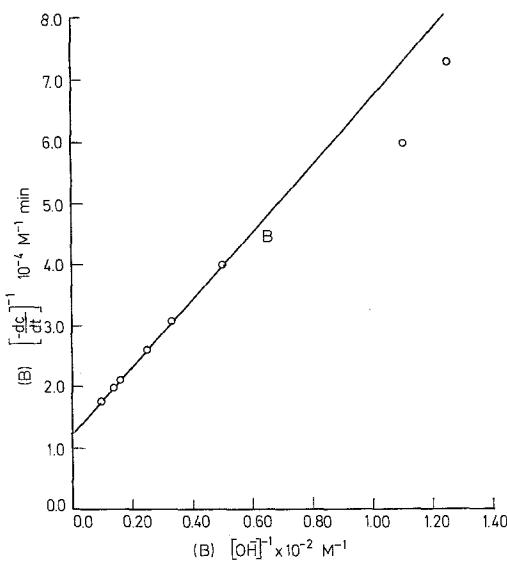


Abb. 5. Graphische Darstellung von $\left[-\frac{dc}{dt} \right]^{-1}$ gegen $[\text{OH}^-]^{-1}$ für Methylecyclohexanol. $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6] = 2,0 \times 10^{-3} M$, $[\text{Methylecyclohexanol}] = 2,0 \times 10^{-2} M$, $[\text{OsO}_4] = 3,93 \times 10^{-5} M$, $\mu = 0,30 M$

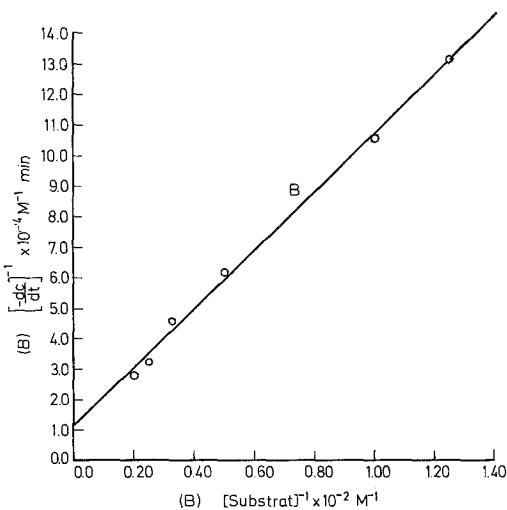


Abb. 6. Graphische Darstellung von $\left[-\frac{dc}{dt} \right]^{-1}$ gegen $[S]^{-1}$ für Methylecyclohexanol. $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6] = 2,0 \times 10^{-3} M$, $[\text{NaOH}] = 1,0 \times 10^{-2} M$, $[\text{OsO}_4] = 3,93 \times 10^{-5} M$, $\mu = 0,30 M$

Ein ähnlicher Oxidationsverlauf kann auch für 2-Methylecyclohexanol vorgeschlagen werden, wobei α -Methyladipinsäure als Endprodukt der Oxidation festgestellt wurde.

Bei dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus weist der Komplex C_2 die Koordinationszahl acht auf, wobei das Wassermolekül der Einfachheit halber nicht eingezeichnet wurde. Das Os(VIII) in der Form von $[\text{OsO}_3(\text{OH})_3]^{3-}$ wird in einer einzigen Stufe rasch durch Hexacyanoferat(III) unter Rückbildung von Os(VIII) oxidiert¹⁰.

Beim Vergleich der Werte für $k_1 K K_2$ und der spezifischen Geschwindigkeitskonstanten für Cyclohexanol und Methylecyclohexanol beobachtet man, daß das zuerst genannte rascher oxidiert wird.

Die abnormale Zunahme der k_0 -Werte bei Methylecyclohexanol zeigt deutlich, daß die k_0 -Werte nach einem gewissen Teil der Reaktion infolge einer Weiteroxidation des Zwischenproduktes zunehmen. Im Falle des Cyclohexanols nehmen im Verlauf der Reaktion die k_0 -Werte allmählich ab. Auch dies könnte auf Grund einer Weiteroxidation des Zwischenproduktes erklärt werden, da durch die im Laufe der Reaktion entstehende Säure die Hydroxylionen-Konzentration des Reaktionsgemisches und daher die Reaktionsgeschwindigkeit abnimmt; bei Methylecyclohexanol ist jedoch die Hydroxylionen-Konzentration ziemlich groß. Bei Cyclohexanol konnte die Reaktion bei höheren Hydroxylionen-Konzentrationen wegen des bei höheren Hydroxylionen-Konzentrationen überwiegenden Verlaufes auf nicht-katalysiertem Weg nicht untersucht werden. Daher wurden zur Bestimmung der Natur der Reaktion die anfängliche Reaktionsgeschwindigkeit als Basis genommen.

Zwei der Autoren (*N. S.* und *M. K.*) danken dem C.S.I.R., New Delhi, für die Zuerkennung eines Junior Research Fellowship.

Literatur

- B. Suseela*, *Z. Anal. Chem.* **145**, 175 (1955).
- F. Solymosi*, *Magy. Kem. Foly.* **62**, 318 (1957).
- a) *B. Krishna* und *H. S. Singh*, *Z. Phys. Chem.* **231**, 399 (1966); b) *H. S. Singh*, *J. Phys. Chem.* **79**, 18 (1975).
- J. S. Mayell*, *Ind. Eng. Chem.* **1968** (7), 129.
- a) *N. P. Singh*, *V. N. Singh* und *M. P. Singh*, *Austral. J. Chem.* **21**, 2913 (1968); b) *V. Lal*, *V. N. Singh*, *H. S. Singh* und *M. P. Singh*, *Indian J. Chem.* **10**, 392 (1972).
- V. N. Singh*, *H. S. Singh* und *B. B. L. Saxena*, *J. Amer. Chem. Soc.* **91**, 2643 (1969).
- N. P. Singh*, *V. N. Singh*, *H. S. Singh* und *M. P. Singh*, *Austral. J. Chem.* **23**, 921 (1970).
- W. P. Griffith*, *Quart. Rev.* **19**, 254 (1965).
- R. D. Hartley* und *G. J. Lawson*, *J. Chromatogr.* **4**, 410 (1960).
- F. A. Cotton* und *G. Wilkinson*, *Advanced Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., S. 1007 und 993. New York: Wiley. 1966.