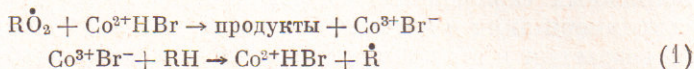


И. В. ЗАХАРОВ, Л. А. БАЛАНОВ, О. Г. ПОПОВА

**ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ  
ТЕТРАЛИНА В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ, КАТАЛИЗИРОВАННОЙ  
АЦЕТАТОМ КОБАЛЬТА И БРОМИДОМ НАТРИЯ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 8 VII 1969)

Катализаторы, содержащие ионы кобальта и брома, исключительно эффективны в реакциях окисления углеводов в растворе уксусной кислоты и других слабых кислот (1, 2). Механизм их действия еще во многом неясен. В работе делается попытка уточнения механизма совместного действия ионов кобальта и брома в реакции окисления тетралина в уксусной кислоте, предложенного И. Камия (3) для реакции, катализируемой деканоатом кобальта и бромидом натрия. Увеличение скорости окисления при введении бромида было объяснено (3) новым типом реакции продолжения (1)



между перекисным радикалом и альтернативной структурой монобромида кобальта в уксусной кислоте

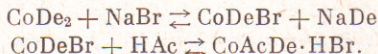
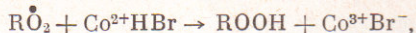


Схема окисления тетралина, дополненная предложенными реакциями продолжения, позволила описать наблюдавшиеся закономерности; пропорциональность увеличения скорости окисления концентрации тетралина и независимость концентрации гидроперекиси от внесения бромида натрия. Концентрация гидроперекиси была измерена при  $[\text{Co}] = 6 \cdot 10^{-3}$  мол/л в присутствии и в отсутствие  $6 \cdot 10^{-3}$  мол/л NaBr. Величины концентраций были найдены почти равными ( $2,1 \cdot 10^{-2}$  и  $2,25 \cdot 10^{-2}$  мол/л с NaBr), хотя скорость окисления увеличилась втрое в присутствии бромида натрия. Если бы стадия продолжения обеспечивалась по реакции



то концентрация гидроперекиси в стационарном режиме должна была бы быть пропорциональной скорости окисления. Слабая зависимость концентрации гидроперекиси послужила подтверждением реакции (1).

**Экспериментальные результаты**

Реакция окисления тетралина проводилась в растворе ледяной уксусной кислоты при  $50-60^\circ \text{C}$ ,  $[\text{CoAc}_2] = 5 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-2}$  мол/л,  $[\text{NaBr}] = 1 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-2}$  мол/л,  $[\text{RH}] = 0,067 - 1,0$  мол/л. Скорость окисления измерялась по поглощению кислорода. Хемилюминесценция регистрировалась на фотометрической установке. Концентрация гидроперекиси определялась иодометрическим и хемилюминесцентным (4) методами.

Зависимость от концентрации бромида натрия. На рис. 1 приведены кинетические кривые для скорости окисления и хемилюминесценции в отсутствие бромида натрия. Хемилюминесценция в реак-

циях окисления, катализированных солями металлов, обусловлена комбинацией перекисных радикалов (5). Если бы реакция продолжения с монобромидом кобальта (его производной) не приводила к образованию гидроперекиси, то введение бромида натрия не изменило бы величины концентрации перекисных радикалов, а следовательно, и величины интенсивности свечения в стационарном режиме окисления. Как видно из рис. 1, введение бромида увеличивает не только скорость окисления, но и интенсивность свечения. При концентрациях бромида до  $[\text{NaBr}] / [\text{CoAc}_2] = 0,5$  интенсивность свечения практически пропорциональна скорости окисления (рис. 2). Нарушение пропорциональности, но-видимому, обусловлено поглощением люминесценции дибромидом кобальта, концентрация которого с ростом  $[\text{NaBr}] / [\text{CoAc}_2]$  увеличивается и который обладает сильным поглощением в области длин волн 600—700 мк.

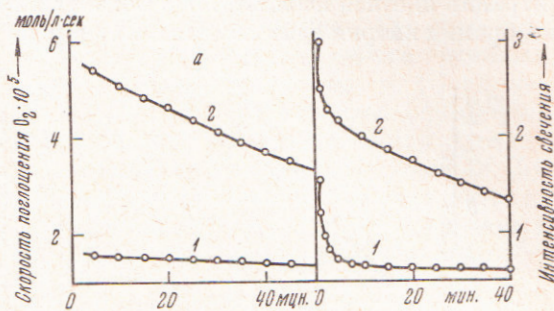


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода (а) и хемиллюминесценции (б)  $t = 50^\circ\text{C}$ ;  $[\text{RH}] = 0,736$  мол/л;  $[\text{CoAc}_2] = 2 \cdot 10^{-2}$  мол/л,  $[\text{ROOH}]_{\text{нач}} = 1,53 \cdot 10^{-3}$  мол/л. 1 —  $[\text{NaBr}] = 0$ , 2 —  $[\text{NaBr}] = 1 \cdot 10^{-2}$  мол/л

По нашей оценке, при  $t = 50^\circ$  и отношении  $[\text{NaBr}] / [\text{CoAc}_2] = 2$  в дибромид связано 10—15% ацетата кобальта, при  $[\text{NaBr}] / [\text{CoAc}_2] = 4$  около 40%. Слабая зависимость концентрации гидроперекиси от концентрации бромида натрия (3) становится понятной, если обратиться к рис. 1б, из которого видно, что в опыте с бромидом натрия увеличивается не только стационарная, но и начальная интенсивность свечения, а также уменьшается время установления стационарного режима. Это означает, что бромидные формы соли кобальта участвуют не только в стадии образования гидроперекиси, но и в стадии ее разложения. На рис. 2а приведена зависимость концентрации гидроперекиси от концентрации бромида натрия. Наблюдаемый при высоких концентрациях бромида рост концентрации гидроперекиси можно объяснить уменьшением концентрации активных форм кобальта в связи с переходом части ацетата кобальта в неактивный дибромид кобальта.

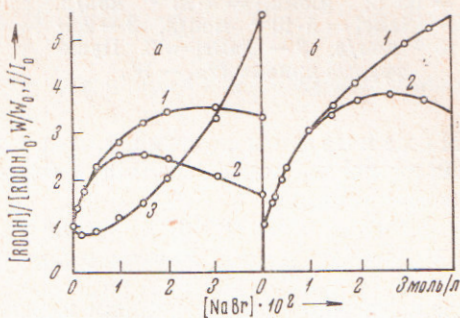


Рис. 2. Зависимость величин скорости окисления (1), интенсивности свечения (2), концентрации гидроперекиси (3) в стационарном режиме окисления от концентрации  $\text{NaBr}$ .  $t = 50^\circ\text{C}$ ,  $[\text{RH}] = 0,736$  мол/л. а —  $[\text{CoAc}_2] = 10^{-2}$  мол/л, б —  $[\text{CoAc}_2] = 2 \cdot 10^{-2}$  мол/л измерены на десятую минуту после начала окисления.  $W_0 = 1,5 \cdot 10^{-5}$  мол/л·сек,  $[\text{ROOH}]_0 = 1,75 \cdot 10^{-3}$  мол/л

Зависимость от концентрации тетралина. В отсутствие бромида скорость окисления пропорциональна квадрату концентрации тетралина (рис. 3, 3). В присутствии бромида натрия при уменьшении концентрации тетралина скорость окисления стремится к постоянной величине, зависящей от концентраций ацетата кобальта и бромида натрия (рис. 3, 1, 2). Интенсивность свечения при этом также стремится к постоянной величине. Увеличение скорости окисления, вызванное бромидом,

линейно связано с концентрацией тетралина (рис. 3, пунктирные кривые).

Зависимость от концентрации ацетата кобальта. Как видно из рис. 4, при  $[\text{CoAc}_2] \gg [\text{NaBr}]$  скорость окисления достигает постоянной величины и не изменяется при дальнейшем увеличении концентрации ацетата кобальта. Это можно объяснить тем, что в этих условиях весь бромид натрия связывается в монобромид кобальта.

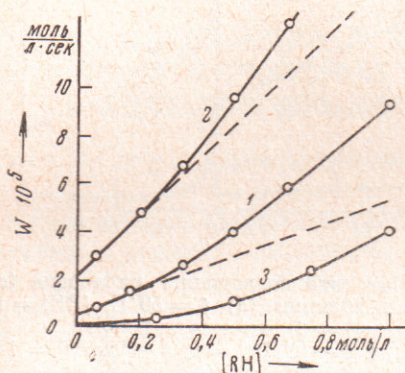


Рис. 3. Зависимость скорости окисления от концентрации тетралина  $t = 60^\circ \text{C}$ ;  $[\text{CoAc}_2] = 4 \cdot 10^{-2}$  мол/л. 1 —  $[\text{NaBr}] = 5 \cdot 10^{-3}$  мол/л, 2 —  $2,5 \cdot 10^{-2}$  мол/л, 3 —  $[\text{NaBr}] = 0$ . Пунктирные кривые  $W_{\text{Br}} - W_0$

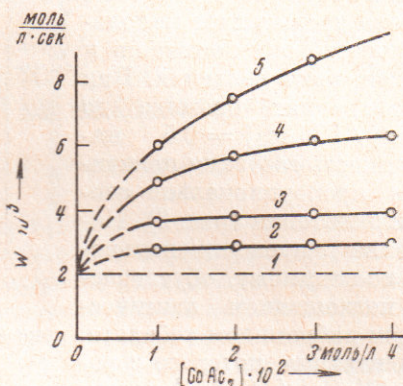
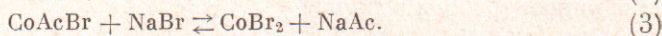
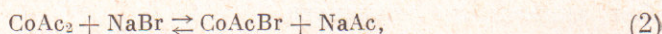


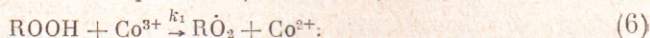
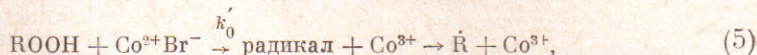
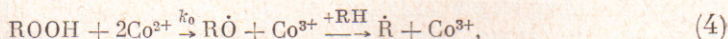
Рис. 4. Зависимость скорости окисления от концентрации соли кобальта.  $t = 60^\circ \text{C}$ ;  $[\text{RH}] = 0,67$  мол/л. 1 —  $[\text{NaBr}] = 0$ , 2 —  $[\text{NaBr}] = 4 \cdot 10^{-3}$  мол/л, 3 —  $[\text{NaBr}] = 2 \cdot 10^{-3}$ , 4 —  $[\text{NaBr}] = 5 \cdot 10^{-3}$ , 5 —  $[\text{NaBr}] = 4 \cdot 10^{-2}$  мол/л

**Механизм окисления.** В растворе уксусной кислоты между ацетатом двухвалентного кобальта и бромидом натрия осуществляются равновесные реакции

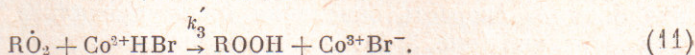
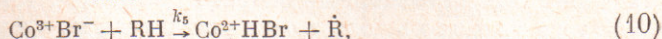
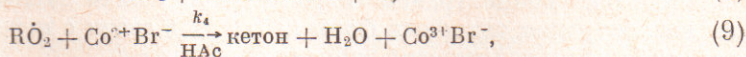


В предлагаемой схеме активным в реакции продолжения принимается монобромид кобальта  $\text{CoAcBr}$  (ниже  $\text{Co}^{2+}\text{Br}^-$ ), а комплекс  $\text{Co}^{2+}\text{HBr}$ , ответственный за разветвление, образуется в кинетически равновесной концентрации в процессе окисления.

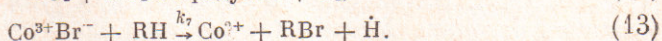
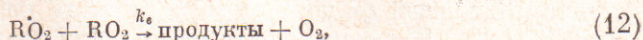
**Инициирование цепи.**



**Продолжение цепи.**



**Обрыв цепи.**



В реакции (9) взаимодействия перекисного радикала с монобромидом кобальта инициируются активные комплексы  $\text{Co}^{3+}\text{Br}^-$  (или  $\text{Co}^{2+}\text{Br}$ ), обладающие по бром свойствами радикала (6). Они обеспечивают продолжение цепи по реакции с углеводородом (10). Реакция (11) перекисного радикала с образующимся в реакции (10) бромистоводородным комплексом  $\text{Co}^{2+}\text{HBr}$  приводит к образованию гидроперекиси, что обеспечивает разветвление, необходимое для развития независимого от реакции (8) автоокислительного процесса. В реакции обрыва (13) происходит гибель активных комплексов  $\text{Co}^{3+}\text{Br}^-$ . Реакция объясняет наблюдаемое на опыте (6) уменьшение концентрации ионных форм бромидов в ходе процесса окисления. Реакции (4), (6) описывают закономерности, наблюдаемые при каталитическом разложении гидроперекиси ацетатом кобальта (7, 8). Реакция (5) отражает увеличение скорости распада при добавлении бромида натрия.

Из условий стационарности относительно активных промежуточных частиц и гидроперекиси может быть получено выражение для концентрации перекисных радикалов

$$[\text{R}\dot{\text{O}}_2] = \frac{k_3}{2k_6} [\text{RH}] + \frac{k_5}{k_7} \frac{k_4}{2k_6} [\text{Co}^{2+}\text{Br}^-]. \quad (\text{I})$$

В условиях  $k_5/k_7 \gg 1$ , т. е. в условиях длинной цепи по  $\text{Co}^{3+}\text{Br}^-$ , для скорости поглощения кислорода можно написать

$$W = k_3[\text{R}\dot{\text{O}}_2][\text{RH}] + k_3'[\text{R}\dot{\text{O}}_2][\text{Co}^{2+}\text{HBr}]. \quad (\text{II})$$

Величина кинетически равновесной концентрации комплекса  $\text{Co}^{2+}\text{HBr}$  может быть выражена из условий стационарности

$$[\text{Co}^{2+}\text{HBr}] = \frac{k_5}{k_7} \frac{k_4}{k_3} [\text{Co}^{2+}\text{Br}^-]. \quad (\text{III})$$

Из (I), (II), (III) получаем выражение для скорости поглощения кислорода в стационарном режиме окисления

$$W = \frac{k_3^2 [\text{RH}]^2}{2k_6} + \frac{k_5}{k_7} \frac{k_3 k_4}{k_6} [\text{Co}^{2+}\text{Br}^-] [\text{RH}] + \frac{k_5^2}{k_7^2} \frac{k_4^2}{2k_6} [\text{Co}^{2+}\text{Br}^-]^2. \quad (\text{IV})$$

Нетрудно видеть, что выражение для скорости рекомбинации перекисных радикалов  $W_{\text{рек}} = 2k_6[\text{R}\dot{\text{O}}_2]^2$  будет совпадать с (IV). Отсюда следует, что интенсивность свечения, пропорциональная скорости рекомбинации, будет прямо пропорциональна скорости окисления. Выражение (IV) полностью описывает зависимости, наблюдаемые по поглощению кислорода. Экспериментальная зависимость концентрации гидроперекиси принципиально согласуется с рассматриваемой схемой.

Таким образом, реакция окисления тетралина в присутствии ионов кобальта и брома является автоокислительным процессом с двумя независимыми путями образования гидроперекиси: в реакциях перекисного радикала с углеводородом и с бромистоводородным комплексом. Показано, что все наблюдаемые закономерности могут быть объяснены, если принять, что инициирование активного комплекса  $\text{Co}^{3+}\text{Br}^-$ , обеспечивающего продолжение цепи и образование бромистоводородного комплекса  $\text{Co}^{2+}\text{HBr}$ , происходит по реакции переноса электрона между бромидом кобальта и перекисным радикалом.

Московский физико-технический институт

Поступило  
19 VI 1969

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> D. A. S. Rawens, Trans. Farad. Soc., 55, № 10, 1768 (1959). <sup>2</sup> A. S. Hay, H. S. Blanchard, Canad. J. Chem., 43, № 5, 1306 (1965). <sup>3</sup> J. Kamiya, Tetrahedron, 22, № 7, 2029 (1966). <sup>4</sup> И. В. Захаров, В. Я. Шляпнитоx, Кинетика и катализ, 4, 706 (1963). <sup>5</sup> И. В. Захаров, В. Я. Шляпнитоx, Кинетика и катализ, 4, 239 (1963). <sup>6</sup> S. Koichiro, J. Kamiya, N. Ohta, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, № 3, 641 (1968). <sup>7</sup> A. E. Woodward, R. V. Mesrobian, J. Am. Chem. Soc., 75, 6189 (1953). <sup>8</sup> И. В. Захаров, В. Я. Шляпнитоx, ДАН, 150, № 5, 1069 (1963).