

И. В. ЗАХАРОВ, Л. А. БАЛАНОВ

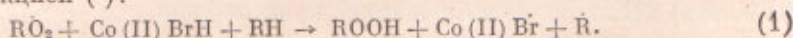
**КИНЕТИКА И ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ  
*n*-КСИЛОЛА И ТОЛУОЛА В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ,  
КАТАЛИЗИРОВАННЫХ СОЛЯМИ КОБАЛЬТА И БРОМА**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 23 I 1970)

Введение бромидов оказывает исключительное воздействие на реакции окисления, катализируемые солями кобальта. В растворе уксусной кислоты метилбензолы легко окисляются до карбоновых кислот (<sup>1, 2</sup>). Одностадийное окисление *n*-ксилола становится экономичным промышленным способом синтеза терефталевой кислоты (<sup>3</sup>). Однако механизм совместного действия солей кобальта и брома еще во многом неясен.

Мы изучали кинетику начальной стадии реакций окисления *n*-ксилола и толуола в уксусной кислоте, катализируемых ацетатом двухвалентного кобальта и бромидом натрия. Этому вопросу посвящены работы (<sup>4, 5</sup>). Нами изучение процесса расширено на область малых концентраций бромида, что позволило получить новые кинетические данные. Было показано (<sup>4</sup>), что максимальная величина скорости окисления достигается при  $[\text{NaBr}]/[\text{CoAc}_2] = 2$  (95°С) и что она имеет приблизительно второй порядок по кобальту и первый по начальной концентрации углеводорода. Продукты окисления *n*-ксилола в начальной стадии состоят главным образом из *n*-толуилового альдегида, сопровождаемого эквивалентным количеством воды. Так, при  $t = 65^\circ$ ,  $[\text{RH}] = 3,8$  мол/л,  $[\text{Co}] = 2 \cdot 10^{-2}$  мол/л,  $[\text{NaBr}] = 4 \cdot 10^{-2}$  мол/л через 30 мин. после начала реакции количество образовавшегося альдегида ( $\sim 0,2$  мол/л) практически совпадает с числом молей поглощенного кислорода. Максимальное количество накопленного альдегида тем больше, чем выше отношение  $[\text{NaBr}]/[\text{Co}]$ .

Эффект бромидов в этих работах объяснен существованием реакции продолжения (реакция (10) в рассматриваемой ниже схеме) между перекисным радикалом и альтернативной структурой бромида кобальта  $\text{Co(II)BrH}$ . (Согласно нашей схеме, комплекс  $\text{Co(II)BrH}$  образуется в процессе окисления.) Сделан вывод, что частицей, обеспечивающей продолжение цепи по реакции с углеводородом, является комплекс  $\text{Co(II)Br}$  (или  $\text{Co(III)Br}^-$ ). Первый порядок по начальной концентрации углеводорода объяснен реакцией (<sup>4</sup>):



Экспериментальные результаты. Реакции окисления *n*-ксилола и толуола проводились в растворе ледяной уксусной кислоты при  $t = 95^\circ$ . Скорость окисления измерялась по поглощению кислорода волюмометрически. Хемилюминесценция регистрировалась на фотометрической установке.

На рис. 1 приведены кинетические кривые для скорости поглощения кислорода и хемилюминесценции. Наблюдается начальный участок окисления, величина которого тем больше, чем выше концентрация  $\text{NaBr}$ . Как видно из рис. 2, с ростом концентрации  $\text{NaBr}$  начальная скорость окисления увеличивается и достигает максимальной величины при  $[\text{NaBr}]/[\text{CoAc}_2] = 2 \div 2,5$ . Величина максимальной скорости в согласии с (<sup>4</sup>) имеет второй порядок по кобальту.

С уменьшением концентрации NaBr начальная скорость стремится к величине, не зависящей от  $[NaBr]$  (рис. 2) и резко падает лишь при относительных концентрациях  $[NaBr]/[CoAc_2] < 0,02$  (рис. 2, кривая 6). В области слабой зависимости от  $[NaBr]$  величина начальной скорости окисления зависит от концентраций соли кобальта (рис. 3) и углеводорода (рис. 4). Эту зависимость можно описать выражением

$$W = a [CoAc_2]^2 + b [CoAc_2]^2 [RH]. \quad (I)$$

Начальная интенсивность хемилюминесценции также стремится к постоянной величине при уменьшении концентрации NaBr (рис. 2, кривая 7). В области малых концентраций NaBr начальная интенсивность свечения является функцией концентрации соли кобальта (рис. 3, кривая 3) и прак-

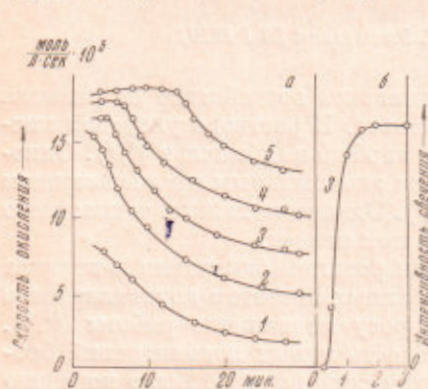


Рис. 1

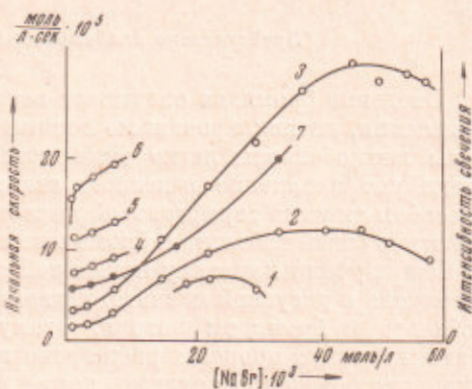


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые поглощения кислорода (а) и хемилюминесценции (б).  $t = 95^\circ C$ ;  $[CoAc_2] = 4,2 \cdot 10^{-2}$  мол/л;  $[n\text{-ксилол}] = 2,4$  мол/л. 1 —  $[NaBr] = 10^{-4}$  мол/л, 2 —  $10^{-3}$ , 3 —  $2 \cdot 10^{-3}$ , 4 —  $5 \cdot 10^{-3}$ , 5 —  $10^{-2}$  мол/л

Рис. 2. Зависимость от концентрации NaBr начальной скорости окисления (1—6) и начальной интенсивности свечения (7).  $t = 95^\circ C$ ;  $[n\text{-ксилол}] = 2,43$  мол/л. 1 —  $[CoAc_2] = 1,1 \cdot 10^{-2}$  мол/л, 2 —  $1,4 \cdot 10^{-2}$ , 3 —  $2,1 \cdot 10^{-2}$ , 4 —  $2,8 \cdot 10^{-2}$ , 5 —  $3,6 \cdot 10^{-2}$ , 6 —  $4,2 \cdot 10^{-2}$  мол/л, 7 —  $[CoAc_2] = 1,8 \cdot 10^{-2}$  мол/л

тически не зависит от концентрации углеводорода (рис. 4, кривые 1', 2'). Если исходить из того, что хемилюминесценция определяется рекомбинацией перекисных радикалов, то можно заключить, что изменение концентрации углеводорода не приводит к изменению концентрации перекисных радикалов.

Механизм окисления. Из рассмотренных зависимостей можно сделать вывод, что как соль кобальта, так и углеводород участвуют в реакциях продолжения, но если реакция с солью кобальта приводит к разветвлению, то реакция с углеводородом (в реакции должна участвовать и соль кобальта) является чистой реакцией продолжения.

Реакция переноса электрона между солью двухвалентного кобальта и перекисным радикалом (5) должна приводить к образованию альдегида и трехвалентной формы соли кобальта (4). Существенным для интерпретации процесса является то, что в начальной стадии реакции образующийся альдегид не подвергается дальнейшему окислению. Можно заключить, что в присутствии бромид натрия в системе очень легко происходит восстановление трехвалентной формы соли кобальта, так как известно (6), что в присутствии ионов трехвалентного кобальта легко идет цепное окисление альдегида. Можно предположить, что ответственным за реакцию восстановления является бромид кобальта. Если в реакции переноса электрона между кобальтбромидом и ионом трехвалентного кобальта (6) инициируется активный комплекс  $Co(II)Br$ , то это может обеспечить продолжение цепи и последующее ее разветвление (7).

Можно предположить, что реакция перекисного радикала с углеводородом протекает с участием иона двухвалентного кобальта путем двух последовательных реакций переноса электрона (в результате чего валентное состояние иона кобальта не изменяется) и приводит к образованию альдегида и углеводородного радикала (11).

Рост скорости окисления и интенсивности свечения (скорости иницирования) с увеличением концентрации  $\text{NaBr}$  можно объяснить тем, что  $\text{Co(II)Br}$  иницируется также в реакции переноса электрона между ко-

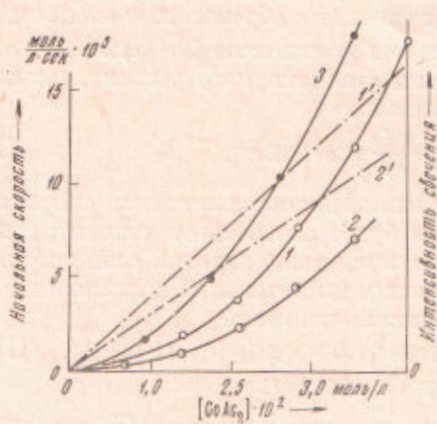


Рис. 3

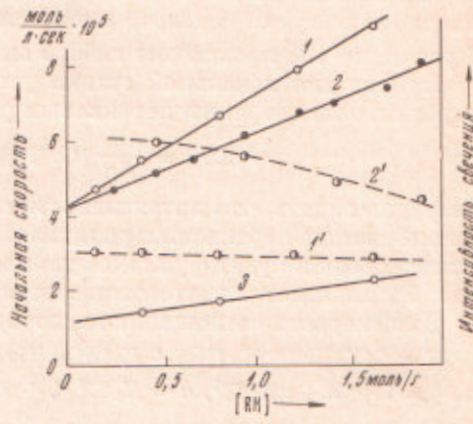


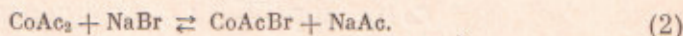
Рис. 4

Рис. 3. Зависимость начальной скорости (1, 2) и интенсивности свечения (3) от концентрации соли кобальта.  $t = 95^\circ \text{C}$ ;  $[\text{NaBr}]/[\text{CoAc}_2] = 0,1$ . 1, 3 —  $n$ -ксилол = 2,43 мол/л, 2 — толуол = 1,42 мол/л. 1, 2 — величина скорости в степени  $1/2$

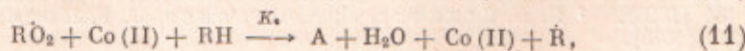
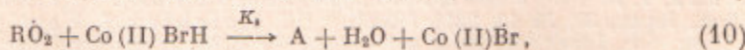
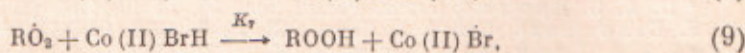
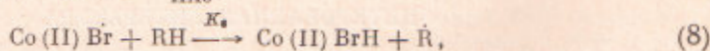
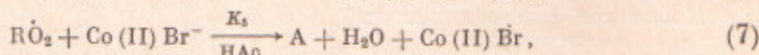
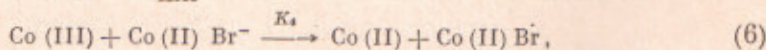
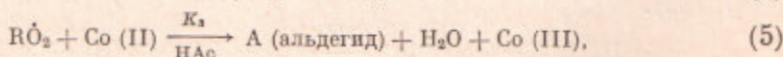
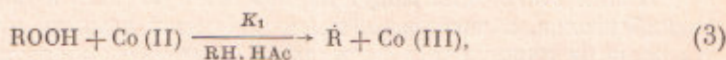
Рис. 4. Зависимость от концентрации углеводорода начальной скорости окисления (1, 2, 3) и начальной интенсивности свечения (1', 2').  $t = 95^\circ \text{C}$ ;  $[\text{NaBr}]/[\text{CoAc}_2] = 0,1$ . 1 —  $n$ -ксилол, 2 — толуол,  $[\text{CoAc}_2] = 3,6 \cdot 10^{-2}$  мол/л, 3 —  $n$ -ксилол,  $[\text{CoAc}_2] = 1,8 \cdot 10^{-2}$  мол/л

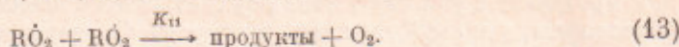
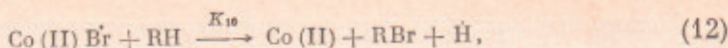
бальтбромидом и перекисным радикалом (7), причем перенос осуществляется существенно легче, чем в реакции (5) с солью кобальта.

Бромид кобальта  $\text{CoAcBr}$  (ниже  $\text{Co(II)Br}^-$ ) образуется из соли двухвалентного кобальта и  $\text{NaBr}$  по реакции



Кинетическую схему процесса можно записать:





Комплекс  $\text{Co(II)Br}$ , инициируемый в реакциях (6) и (7), обеспечивает продолжение цепи по реакции с углеводородом (8). В реакции образуется бромистоводородный комплекс  $\text{Co(II)BrH}$ . Реакция (9) перекисного радикала с этим комплексом приводит к образованию гидроперекиси, что обеспечивает разветвление цепи. Параллельная ей реакция (10), осуществляющаяся посредством переноса электрона, приводит к образованию альдегида. В реакции (12) происходит гибель активных комплексов  $\text{Co(II)Br}$ .

Приняв для начальной стадии условия стационарного режима, можно выразить концентрацию перекисных радикалов

$$[\text{R}\dot{\text{O}}_2] = \frac{\alpha K_3}{K_{11}} [\text{Co (II)}] + \frac{\alpha K_5}{K_{11}} [\text{Co (II)Br}^-]. \quad (II)$$

Нетрудно видеть, что интенсивность свечения, пропорциональная скорости рекомбинации перекисных радикалов, не будет зависеть от концентрации углеводорода и будет функцией только величин концентраций соли кобальта и бромида натрия, что согласуется с экспериментальными данными.

Для скорости поглощения кислорода можно написать

$$W = \beta (K_3 [\text{R}\dot{\text{O}}_2] [\text{Co (II)}] + K_5 [\text{R}\dot{\text{O}}_2] [\text{Co (II) Br}^-] + K_9 [\text{R}\dot{\text{O}}_2] [\text{Co (II)}] [\text{RH}]), \quad (III)$$

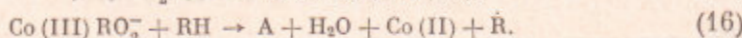
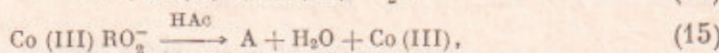
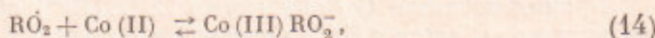
где  $\beta = 1 + 2\alpha + \alpha K_8 K_7^{-1}$ ,  $\alpha = K_6 K_{10}^{-1} (1 + K_8 K_7^{-1} - K_6 K_{10}^{-1})^{-1}$ .

В области малых концентраций  $\text{NaBr}$ , когда вклад реакции (7) невелик, выражение для скорости принимает вид

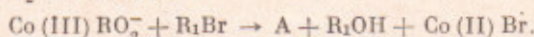
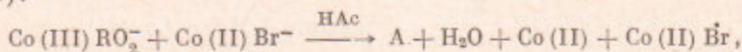
$$W = \frac{\alpha \beta K_3^2}{K_{11}} [\text{Co (II)}]^2 + \frac{\alpha K_5 K_9}{K_{11}} [\text{Co (II)}]^2 [\text{RH}], \quad (IV)$$

что находится в соответствии с наблюдаемой зависимостью (I).

Кинетика окисления толуола и *n*-ксилола показывает существенное отличие от закономерностей окисления тетралина (7). Это отличие описано введением реакций переноса электрона с участием иона двухвалентного кобальта и перекисного радикала (5), (11). Эти реакции осуществляются, по-видимому, в две стадии через промежуточное образование комплекса  $\text{Co(III)RO}_2^-$ .



Реакции этого типа могут играть важную роль в процессах окисления метилбензолов, в частности, нами получены данные, указывающие на то, что реакции перекисного радикала с бромидом кобальта (5) и с органическими бромидами осуществляются с участием соли кобальта по схеме (14), (16).



Московский физико-технический институт

Поступило  
5 I 1970

#### 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> В. Б. Фальковский, Т. А. Тюричева, Хим. пром., № 9, 652 (1966). <sup>4</sup> J. Kamiya, Bull. Chem. Soc., Japan, 39, № 10, 2241 (1966). <sup>5</sup> S. Koichiro, J. Kamiya, N. Ohta, Bull. Chem. Soc. Japan, 41, № 3, 641 (1968). <sup>6</sup> С. Е. Н. Bawn, Disc. Farad. Soc., № 14, 181 (1953). <sup>7</sup> И. В. Захаров, Л. А. Баланов, О. Г. Попова, ДАН, 190, № 5, 124 (1970).