

И. В. ЗАХАРОВ, В. М. МУРАТОВ

МЕХАНИЗМ СИНЕРГИЗМА СОЛЕЙ КОБАЛЬТА И МАРГАНЦА В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛБЕНЗОЛОВ, ИНИЦИИРОВАННЫХ БРОМИДАМИ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 5 III 1971)

Эффективность процессов окисления метилбензолов при совместном использовании солей кобальта и брома может быть существенно увеличена частичным замещением соли кобальта на соль марганца (¹). Нами на основе измерения скорости поглощения кислорода и хемилюминесценции изучена кинетика и предложен механизм совместного каталитического действия ацетатов кобальта и марганца в начальной стадии реакции окисления толуола в ледяной уксусной кислоте, инициированной NaBr.

На рис. 1 приведены кинетические кривые поглощения кислорода и хемилюминесценции ($t = 95^\circ$) при $[\text{Co(II)}] = 2 \cdot 10^{-2}$ мол/л. Добавление $8 \cdot 10^{-4}$ мол/л соли марганца в 5,5 раз увеличивает начальную скорость окисления, а интенсивность свечения (скорость инициирования) увеличивается



Рис. 1

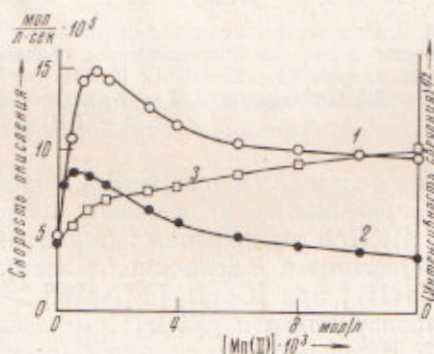


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые поглощения O_2 (1, 2, 3) и хемилюминесценции (1а, 2а) $t = 95^\circ \text{C}$; $[\text{RH}] = 0,76$ мол/л; 1, 2 — $[\text{Co(II)}] = 2 \cdot 10^{-2}$ мол/л; $[\text{NaBr}] = 6,4 \cdot 10^{-3}$ мол/л; 3 — $[\text{Mn(II)}] = 0$; 2 — $[\text{Mn(II)}] = 8 \cdot 10^{-4}$ мол/л; 3 — $[\text{Co(II)}] = 0$; $[\text{Mn(II)}] = 10^{-2}$ мол/л; $[\text{NaBr}] = 1,28 \cdot 10^{-2}$ мол/л

Рис. 2. Зависимости начальной скорости (1), корня из интенсивности свечения (2) и отношения скорости к корню из интенсивности (3) от концентрации соли марганца; $t = 95^\circ \text{C}$; $[\text{Co(II)}] = 2 \cdot 10^{-2}$ мол/л; $[\text{RH}] = 0,76$ мол/л; $[\text{NaBr}] = 3,2 \cdot 10^{-3}$ мол/л

при этом в 4 раза. Уменьшение величин скорости и интенсивности во времени мы в основном связываем с расходом ионов (ионных форм) брома. С одной солью марганца и NaBr реакция протекает медленно (рис. 1, 3).

Зависимость от $[\text{Mn(II)}]$. Начальная скорость окисления и интенсивность свечения (рис. 2) достигают максимума при концентрациях соли марганца $10^{-3} \div 2 \cdot 10^{-3}$ мол/л (в широкой области $[\text{Co(II)}] = 4 \cdot 10^{-2} \div 2 \cdot 10^{-3}$ мол/л); затем наблюдается спад. На кривых можно выделить две области: относительно быстрое уменьшение при концентрациях Mn(II) до $\sim 6 \cdot 10^{-3}$ мол/л и более медленное при дальнейшем увеличении $[\text{Mn(II)}]$.

Зависимость от $[\text{Co(II)}]$. При малых концентрациях соли марганца (10^{-3} мол/л) скорость окисления непрерывно растет с увеличением

концентрации соли кобальта (рис. 3, 1). Однако при высоких концентрациях соли марганца (10^{-2} мол/л) скорость окисления практически перестает расти при $[\text{Co(II)}] / [\text{NaBr}] > 5$ (рис. 3, 2, 3).

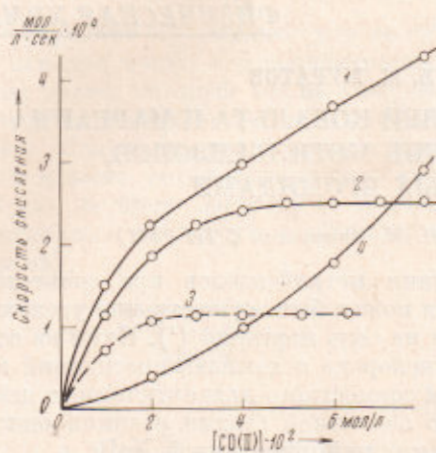


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости окисления от концентрации соли кобальта 1 — при малой концентрации соли марганца (10^{-3} мол/л); 2, 3 — при высокой концентрации соли марганца (10^{-2} мол/л); 4 — в отсутствие Mn(II) ; $t = 95^\circ \text{C}$; $[\text{RH}] = 0,76$ мол/л; 1, 2, 4 — $[\text{NaBr}] = 6,4 \cdot 10^{-3}$ мол/л; 3 — $[\text{NaBr}] = 3,2 \cdot 10^{-3}$ мол/л

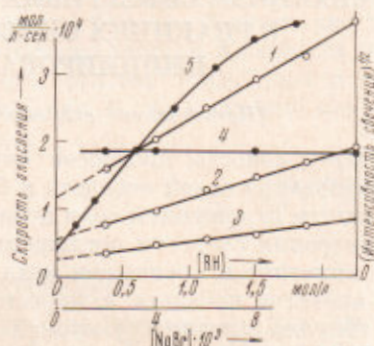
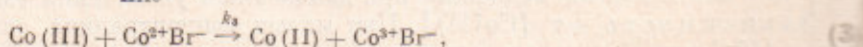
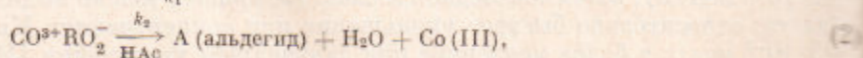


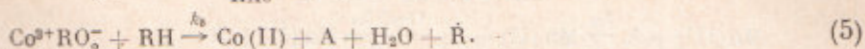
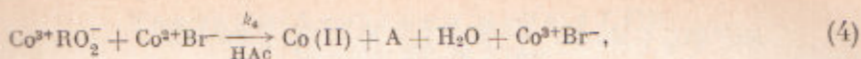
Рис. 4

Рис. 4. Зависимость скорости окисления от концентрации углеводорода (1, 2, 3) и зависимости корня из интенсивности свечения от концентрации углеводорода (4) и бромид натрия (5); $t = 95^\circ \text{C}$; $[\text{Co(II)}] = 2 \cdot 10^{-2}$ мол/л; $[\text{Mn(II)}] = 10^{-2}$ мол/л. 1 — $[\text{NaBr}] = 6,4 \cdot 10^{-3}$ мол/л; 2, 4 — $[\text{NaBr}] = 3,2 \cdot 10^{-3}$ мол/л, 3 — $[\text{NaBr}] = 1,6 \cdot 10^{-3}$ мол/л, 5 — $[\text{RH}] = 0,76$ мол/л

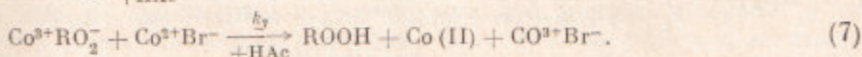
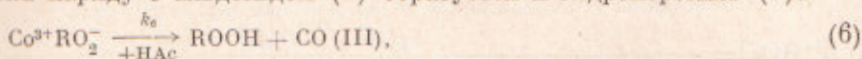
Зависимости от $[\text{NaBr}]$ и $[\text{RH}]$. В этих условиях скорость окисления определяется в основном концентрациями NaBr и углеводорода (рис. 4). При уменьшении концентрации толуола скорость окисления линейно стремится к величине, зависящей только от концентрации NaBr (и $[\text{Co(II)}]$ при $[\text{Co(II)}] / [\text{NaBr}] > 5$). Угол наклона кривой зависимости пропорционален $[\text{NaBr}]$, а отсечение имеет порядок по $[\text{NaBr}]$ между 1 и 2. Интенсивность свечения (скорость иницирования) не зависит от концентрации толуола (рис. 4, 4) и определяется $[\text{NaBr}]$ (рис. 4, 5).

Механизм процесса. В наших работах (^{2,3}) предложен механизм совместного каталитического действия солей кобальта и брома в реакциях окисления метилбензолов. Лимитирует процесс окисления реакция переноса электрона между солью двухвалентного кобальта и перекисным радикалом, что должно приводить (⁴) к образованию альдегида и трехвалентной формы соли кобальта. Предположено, что эта реакция протекает через образование комплекса с переносом электрона $\text{Co}^{3+}\text{RO}_2^-$ (реакции (1), (2)). Сделан вывод, что комплекс $\text{Co}^{3+}\text{RO}_2^-$ обладает высокой способностью продолжать цепь, присоединяя электрон как из соединений с ионной (реакция (4) с бромидом кобальта), так и с ковалентной связью (реакция (5) с углеводородом)

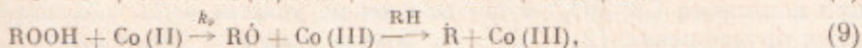
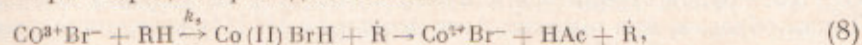




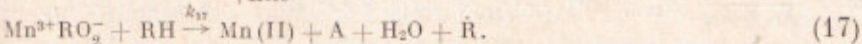
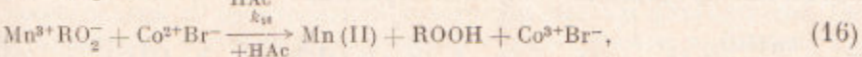
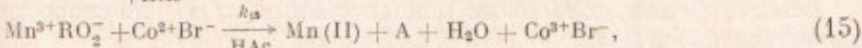
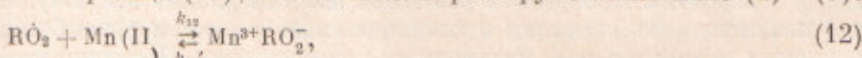
В реакции присоединения протона к комплексу $\text{Co}^{3+}\text{RO}_2^-$ возможно образование гидроперекиси (6). Эта реакция, по-видимому, и является источником разветвления в условиях, когда образующийся при этом ион Co(III) восстанавливается по реакции (3) с бромидом кобальта. Возможность образования гидроперекиси в реакции перекисного радикала с ионом металла (Fe^{2+}) рассматривалась для реакции окисления метилэтилкетона в кислом водном растворе (6). Следует также предположить, что в реакции $\text{Co}^{3+}\text{RO}_2^-$ с бромидом кобальта в результате сопряжения реакций переноса электрона и протона наряду с альдегидом (4) образуется и гидроперекись (7).



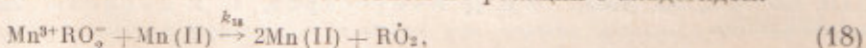
В реакциях Co(III) и $\text{Co}^{3+}\text{RO}_2^-$ с бромидом кобальта (3), (4), (7) инициируется активный бромидный комплекс трехвалентного кобальта $\text{Co}^{3+}\text{Br}^-$, который по реакции (8) с углеводородом обеспечивает продолжение цепи и регенерацию бромида кобальта

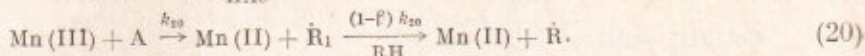
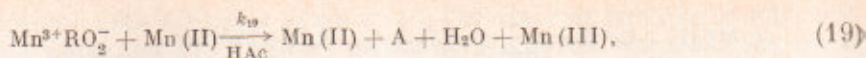


Возможно, что перекисные радикалы образуют комплексы и с солью двухвалентного марганца (12); эти комплексы реагируют аналогично (2) — (7).

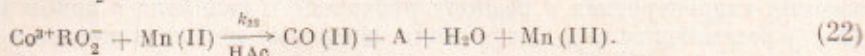
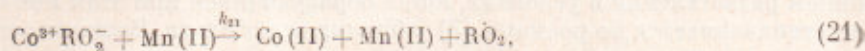


В силу меньшей величины окислительно-восстановительного потенциала (известно (5), что соли Mn(II) очень легко реагируют с перекисными радикалами, обрывая цепи) константа равновесия реакции комплексообразования (12) с солью марганца будет существенно больше, чем реакции (1) с солью кобальта. В системе установится высокая концентрация комплексов $\text{Mn}^{3+}\text{RO}_2^-$, что, с учетом (13) — (17), может объяснить резкое увеличение скорости окисления и инициирования при введении добавки соли Mn(II) . Однако реакции (13) — (17) не объясняют, почему скорость окисления (рис. 2, 1) и интенсивность свечения (рис. 2, 3), начиная с определенной концентрации соли марганца, не зависят от ее увеличения. Все наблюдаемые закономерности можно объяснить, если дополнительно предположить: 1) существует взаимодействие $\text{Mn}^{3+}\text{RO}_2^-$ с солью Mn(II) , приводящее к эффективной дезактивации комплекса (18) и частично к переносу электрона (19); 2) ион Mn(III) не способен отнять электрон у бромида кобальта и восстанавливается в основном по реакции с альдегидом.





Следует также предположить, что аналогичное действие ионы Mn(II) оказывают на комплекс $\text{Co}^{3+}\text{RO}_2^-$:



Считая режим начального участка квазистационарным, выразим концентрации комплексов $\text{Co}^{3+}\text{RO}_2^-$ и $\text{Mn}^{3+}\text{RO}_2^-$:

$$[\text{Co}^{3+}\text{RO}_2^-] = \frac{k_1 [\dot{\text{RO}}_2] [\text{Co(II)}]}{k'_1 + k_2 + k_6 + (k_4 + k_7) [\text{Co}^{2+}\text{Br}^-] + k_5 [\text{RH}] + (k_{21} + k_{22}) [\text{Mn(II)}]} \quad (I)$$

$$[\text{Mn}^{3+}\text{RO}_2^-] = \frac{k_{12} [\dot{\text{RO}}_2] [\text{Mn(II)}]}{k'_{12} + k_{13} + k_{14} + (k_{15} + k_{16}) [\text{Co}^{2+}\text{Br}^-] + k_{17} [\text{RH}] + (k_{18} + k_{19}) [\text{Mn(II)}]} \quad (II)$$

Из (I) и (II) видно, что с увеличением $[\text{Mn(II)}]$, концентрация $\text{Co}^{3+}\text{RO}_2^-$ будет стремиться к нулю, а $\text{Mn}^{3+}\text{RO}_2^-$ к $k_{12}(k_{18} + k_{19})^{-1} [\dot{\text{RO}}_2]$. Таким образом, при высоких концентрациях Mn(II) вследствие дезактивации комплекса $\text{Co}^{3+}\text{RO}_2^-$ будет исключено участие соли кобальта в реакциях продолжения (2), (4)–(7). В этих условиях будем иметь:

$$[\dot{\text{RO}}_2] = \frac{k_{12}}{k_{11}(k_{18} + k_{19})} \left\{ k_{14} + k_{18} [\text{Co}^{2+}\text{Br}^-] - \frac{\beta}{2} (k_{13} + k_{14} + k_{19} [\text{Mn(II)}]) \right\}, \quad (III)$$

где β — вероятность обрыва в реакциях восстановления Mn(III) . Примем, что интенсивность свечения пропорциональна скорости рекомбинации перекисных радикалов, т. е. квадрату их концентрации. Нетрудно видеть, что выражение для $\dot{\text{RO}}_2$ хорошо согласуется с экспериментальными зависимостями корня из интенсивности свечения (рис. 2, 4) от концентрации NaBr (растет), Mn(II) (уменьшается), углеводорода (не зависит).

В тех же условиях высоких концентраций Mn(II) для скорости поглощения кислорода можно получить выражение

$$w = \frac{k_{12} [\dot{\text{RO}}_2]}{k_{18} + k_{19}} \{ k_{13} + 2k_{14} + (k_{15} + 2k_{16}) [\text{Co}^{2+}\text{Br}^-] + k_{17} [\text{RH}] + k_{19} [\text{Mn(II)}] \}, \quad (IV)$$

которое находится в хорошем согласии с экспериментальными зависимостями скорости от концентрации Mn(II) (рис. 2), углеводорода, NaBr (рис. 4) и соли кобальта (рис. 3). С ростом $[\text{Co(II)}]$ весь бром из NaBr связывается по реакции (0) и скорость окисления перестает зависеть от концентрации соли кобальта и определяется введенным количеством NaBr .

Московский физико-технический
институт

Поступило
5 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Kamiya, T. Nakajima, K. Sakoda, Bull. Chem. Soc. Japan, 39, № 11, 2211 (1956). ² И. В. Захаров, Л. А. Балазов, ДАН, 193, № 4, 851 (1970). ³ И. В. Захаров, В. М. Муратов, ДАН, 196, № 5 (1971). ⁴ D. A. S. Rawess, Trans. Farad. Soc., 55, № 10, 1768 (1959). ⁵ В. М. Гольдберг, Л. К. Обухова, ДАН, 165, № 4, 860 (1965). ⁶ В. Д. Комиссаров, Е. Т. Денисов, ЖФХ, в. 2, 390 (1970).