

И. В. ЗАХАРОВ, Ю. В. ГЕЛЕТИЙ

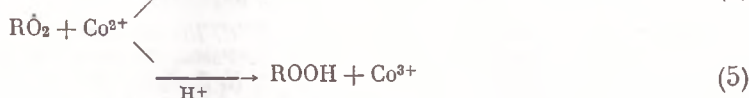
**О МЕХАНИЗМЕ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ ФУНКЦИИ В РЕАКЦИЯХ  
ОКИСЛЕНИЯ С КОБАЛЬТ-БРОМИДНЫМ КАТАЛИЗАТОРОМ**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 7 III 1974)

Введение бромидов резко увеличивает скорость реакций окисления, катализированных солями кобальта в растворе уксусной кислоты. При этом увеличивается и скорость инициирования (1). Эффект бромидов объяснен нами (16-г) тем, что ионы брома восстанавливают  $Co^{3+}$  с образованием радикала  $Br\dot{}$  (его комплекса с ионом кобальта), способного продолжать цепь по реакции с углеводородом



Такова принципиальная сущность цепи бромидного продолжения (15), (16). Ее существование превращает реакцию переноса электрона (4) между перекисным радикалом и ионом  $Co^{2+}$  — реакцию обрыва цепи — в реакцию продолжения



Увеличение скорости инициирования мы связали (16-г) с возможностью образования (в результате сопряжения реакций переноса электрона и протона) гидроперекиси в реакциях  $RO_2$  с ионами  $Co^{2+}$ . Каталитический радикальный распад образующейся гидроперекиси (6) обеспечивает разветвление реакций (5), а следовательно, и дополнительное инициирование в системе. Возникает каталитическое (через ион металла) направление аутоокисления.

В работе хемилюминесцентным методом исследуется стадия распада гидроперекиси. Получены данные, подтверждающие образование  $ROOH$  в реакциях  $RO_2$  с ионами  $Co^{2+}$ , а следовательно, и развиваемые представления о механизме иницирующей функции в кобальт-бромидных системах.

В отсутствие бромида закономерности окисления тетралина (2), этилбензола и ряда других углеводородов с вторичной C-H-связью (3) в растворе уксусной кислоты аналогичны и описаны схемой (6) — (10), в которой соль металла участвует только в реакции с гидроперекисью,



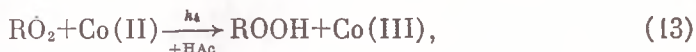
Реакции (6), (7) описывают лишь принципиальную сущность распада гидроперекиси под действием ионов кобальта. Они дают первый порядок скорости распада по  $[\text{Co(II)}]$ . Однако для тетралина наблюдался второй порядок (2). Кинетика распада гидроперекиси этилбензола (4a) подчиняется выражению

$$-d[\text{ROOH}]/dt = a[\text{Co(II)}]^2 / (b + d[\text{Co(II)}]) \times [\text{ROOH}]. \quad (\text{I})$$

Этот результат описан (4a) схемой (11), (12), в которой реакция переноса электрона (6) происходит при взаимодействии комплекса  $\text{ROOH} \cdot \text{Co(II)}$  со вторым ионом  $\text{Co(II)}$ :



Увеличение скорости иницирования в реакции окисления этилбензола с введением  $\text{NaBr}$  объяснено (1r) реакциями  $\text{RO}_2$  с  $\text{CoAc}_2$  и  $\text{CoAcBr}$ , приводящими к образованию  $\text{ROOH}$



и существованием цепи бромидного продолжения (15), (16)



Бромид кобальта  $\text{Co}^{2+}\text{Br}^-$  ( $\text{CoAcBr}$ ) образуется по реакции



Методика хемилюминесцентного изучения кинетики распада гидроперекиси в условиях идущей реакции окисления (46). Интенсивность свечения пропорциональна скорости рекомбинации  $\text{RO}_2$ -радикалов, а следовательно, и скорости их иницирования в реакции распада гидроперекиси

$$I = \beta \cdot 2k_6[\text{RO}_2]^2 = \beta \cdot k_{\text{эф}}[\text{ROOH}]. \quad (\text{II})$$

Для скорости расходования (накопления)  $\text{ROOH}$  можно записать

$$d[\text{ROOH}]/dt = -k_{\text{эф}}[\text{ROOH}] + k_3[\text{R}\dot{\text{O}}_2][\text{RH}] + k_x[\text{R}\dot{\text{O}}_2][\text{X}], \quad (\text{III})$$

где  $\text{X}$  — агенты, взаимодействие с которыми  $\text{RO}_2$ -радикалов приводит к образованию  $\text{ROOH}$ .

В силу (II) интенсивность свечения  $I$  изменяется во времени по тому же закону, что и  $[\text{ROOH}]$ . Этот закон следует из интегрирования (III)

$$\ln(\sqrt{I} - \sqrt{I_{\text{стац}}}) = \text{const}([\text{RH}], [\text{X}]) - tk_{\text{эф}}/2, \quad (\text{IV})$$

$$[\text{ROOH}]_{\text{стац}} = I_{\text{стац}}/I_0 \times [\text{ROOH}]. \quad (\text{V})$$

Интенсивность свечения в стационарном режиме ( $d[\text{ROOH}]/dt = 0$ ) определяется (VI) из сопоставления (II) и (III)

$$\sqrt{I_{\text{стац}}} \sim [\text{R}\dot{\text{O}}_2] = \frac{k_3}{2k}[\text{RH}] + \frac{k_x}{2k}[\text{X}]. \quad (\text{VI})$$

Экспериментальные результаты. В силу пропорциональности между  $I$  и  $[\text{ROOH}]$ , кинетические кривые свечения являются по существу кривыми расходования гидроперекиси (или ее накопления) до концентрации, соответствующей стационарному режиму. Как видно из

рис. 1, при окислении 3,1 М этилбензола с  $5 \cdot 10^{-3}$  М Со(II) кинетические кривые свечения в отсутствие NaBr (кривые 1, 2) и с  $10^{-3}$  М NaBr (кривые 3, 4) имеют аналогичный характер. В обоих случаях опыты с начальной добавкой гидроперекиси ( $[\text{ROOH}]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$  мол/л) и с ее накоплением дают одинаковый стационарный уровень свечения, но в присутствии NaBr этот уровень существенно выше.

Значения констант скорости распада гидроперекиси  $k_{\text{дф}}$ , измеренные по наклону анаморфозы  $\lg|\sqrt{I} - \sqrt{I_{\text{стац}}}| - t$  в

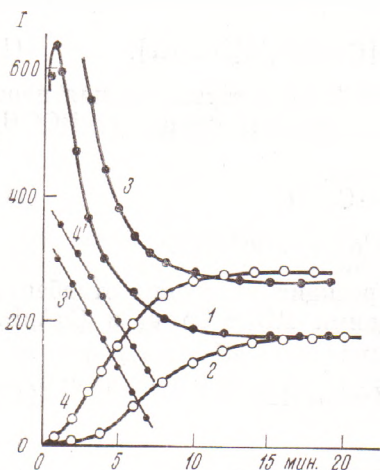


Рис. 1

Рис. 1. Кинетика хемилуминесценции в начальной стадии окисления этилбензола в отсутствие NaBr (1, 2) и с  $10^{-3}$  М NaBr (3, 4);  $t = 70^\circ \text{C}$ ;  $[\text{RH}] = 3,1$  мол/л;  $[\text{CoAc}_2] = 5 \cdot 10^{-3}$  мол/л; 1, 3 —  $[\text{ROOH}]_0 = 3 \cdot 10^{-3}$  мол/л; 2, 4 — без добавки (следы ROOH)

3', 4' — линейные анаморфозы кривых 3, 4 в координатах  $\lg|\sqrt{I} - \sqrt{I_{\text{стац}}}| - t$

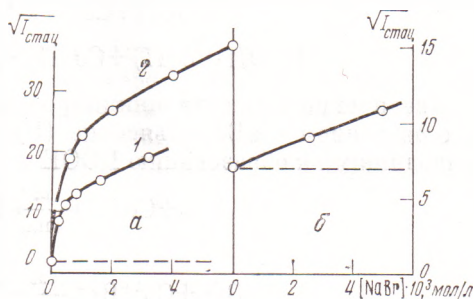


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $\sqrt{I_{\text{стац}}}$  от  $[\text{NaBr}]$  в реакции окисления дифенилметана (а) и тетралина (б). а —  $t = 70^\circ \text{C}$ ;  $[\text{RH}] = 0,3$  мол/л; 1 —  $[\text{CoAc}_2] = 10^{-2}$ ; 2 —  $2 \cdot 10^{-2}$  мол/л; б —  $t = 50^\circ$ ;  $[\text{RH}] = 0,73$  мол/л;  $[\text{CoAc}_2] = 3 \cdot 10^{-2}$  мол/л.

условиях расходования и накопления гидроперекиси, в обоих случаях близки между собой (1, 2 —  $10 \cdot 10^{-3}$ ;  $9 \cdot 10^{-3}$  сек $^{-1}$ ; 3, 4 —  $13 \cdot 10^{-3}$ ;  $12 \cdot 10^{-3}$  сек $^{-1}$ ).

Эти опыты показывают, что так же как и в отсутствие NaBr, кинетика хемилуминесценции определяется реакциями распада и образования гидроперекиси. Реакции образования определяют стационарный уровень свечения. В стационарном режиме окисления этилбензола ( $t^{\text{tr}}$ ) при  $[\text{NaBr}] \ll [\text{Co(II)}]$ , когда практически весь бром связан в бромиде кобальта по реакции (17)

$$\sqrt{I_{\text{стац}}} = a[\text{RH}] + b[\text{Co(II)}] + c[\text{NaBr}]. \quad (\text{VII})$$

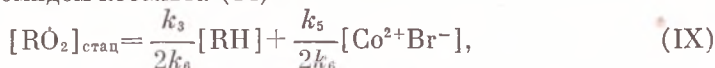
Эту зависимость можно объяснить реакциями (9), (13), (14). Действительно, из условий стационарности схемы (6) — (10), (13) — (17) в предположении, что все ионы Со(III) восстанавливаются по реакции (15) с бромидом кобальта, следует

$$[\text{RO}_2]_{\text{стац}} = \frac{k_3}{k_6}[\text{RH}] + \frac{k_4}{k_6}[\text{Co(II)}] + \frac{k_5}{k_6}[\text{Co}^{2+}\text{Br}^-]. \quad (\text{VIII})$$

Для дифенилметана наблюдается аналогичная зависимость  $\sqrt{I_{\text{стац}}}$  (рис. 2а). При  $[\text{NaBr}] < 10^{-3}$  мол/л с реакцией (15) конкурирует (7).

Закономерности окисления тетралина ( $t^{\text{tr}}$ ) можно описать, предположив, что ионы Со(III) значительно легче восстанавливаются по реакции (7) с гидроперекисью тетралина, чем с бромидом кобальта по (15). В этом случае дополнительное инициирование обусловлено только взаимо-

действием  $RO_2$  с бромидом кобальта (14)



что согласуется с наблюдаемой зависимостью  $\sqrt{I_{\text{стап}}}$  (рис. 2б).

Зависимость константы скорости распада гидроперекиси  $k_{\text{эф}}$  от  $[Co(II)]$ , измеренная по кинетике спада свечения в отсутствие NaBr, как для этилбензола и дифенилметана (рис. 3а), так и для тетралина (рис. 3б) подчиняется выражению (I), а следовательно, может быть описана схемой (11), (12).

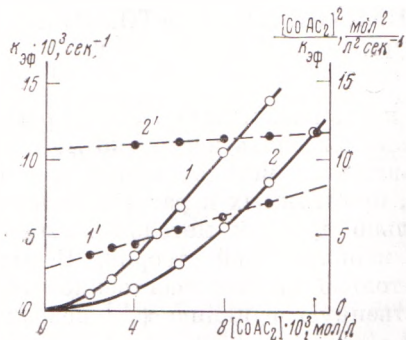


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость константы скорости распада гидроперекиси  $k_{\text{эф}}$  от  $[CoAc_2]$  в реакции окисления тетралина (1) и дифенилметана (2). 1', 2' — линейная анаморфоза в координатах  $[CoAc_2]^2/k_{\text{эф}} - [CoAc_2]$ . 1 —  $t=60^\circ C$ ;  $[RH]=0,73$  мол/л; 2 —  $t=70^\circ C$ ;  $[RH]=0,3$  мол/л

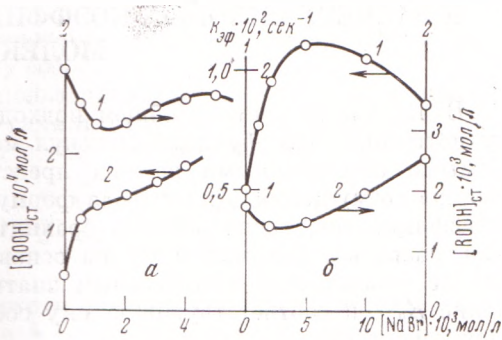


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость  $k_{\text{эф}}$  (1) и  $[ROOH]_{\text{стап}}$  (2) от  $[NaBr]$  в реакции окисления этилбензола (а) и тетралина (б). а —  $t=70^\circ C$ ;  $[RH]=0,76$  мол/л;  $[CoAc_2]=10^{-2}$  мол/л; б —  $t=50^\circ C$ ;  $[RH]=0,73$  мол/л;  $[CoAc_2]=10^{-2}$  мол/л

В реакции окисления тетралина введения малых добавок NaBr приводит к увеличению  $k_{\text{эф}}$ , т. е. скорости распада гидроперекиси (рис. 4б). Для этилбензола и дифенилметана сначала наблюдается уменьшение  $k_{\text{эф}}$ , затем ее рост (рис. 4а, кривая 1). Уменьшение  $k_{\text{эф}}$  здесь связано с тем, что с увеличением  $[NaBr]$  все большая часть  $Co(III)$  восстанавливается не по реакции (7) с гидроперекисью, а по (15) — с бромидом кобальта.

Увеличение скорости распада можно описать взаимодействием комплекса  $ROOH \cdot Co(II)$  с бромидом кобальта — реакцией, аналогичной (12),



Комплекс  $ROOH \cdot Co(II)$  — это, очевидно, комплекс с частичным переносом электрона ( $ROOH \cdot Co^{3+}$ ). Сущность реакций (12) и (13), по-видимому, состоит в перезарядке между ионом кобальта в комплексе и вторым ионом  $Co^{2+}$ , что облегчает перенос электрона на O—O-связь в гидроперекиси. Бромид кобальта  $Co^{2+}Br^-$  отдает электрон легче, чем ацетат кобальта  $Co(II)$ , что объясняет увеличение скорости распада  $ROOH$  при замещении части  $CoAc_2$  на  $CoAcBr$ .

Московский физико-технический институт  
Долгопрудный Московской обл.

Поступило  
11 II 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> И. В. Захаров и др., а) ДАН, т. 190, № 5, 124 (1970); б) ДАН, т. 193, № 4, 851 (1970); в) ДАН, т. 200, № 2, 371 (1971); г) ДАН, т. 204, № 3, 626 (1972). <sup>2</sup> А. Е. Woodward, R. B. Mesrobian, J. Am. Chem. Soc., 75, 6189 (1953). <sup>3</sup> З. Г. Козлова, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, а) Тр. по хим. и хим. технол., Горький, т. 4, 95 (1961); б) Кинетика и катализ, т. 5, 868 (1964). <sup>4</sup> И. В. Захаров, В. Я. Шляпинтох, а) ДАН, т. 150, № 5, 1069 (1963); б) Кинетика и катализ, т. 4, 706 (1963).