

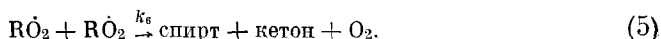
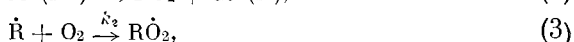
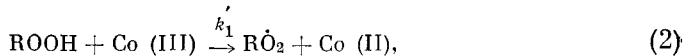
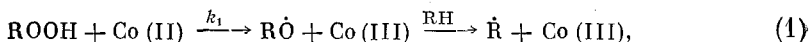
И. В. ЗАХАРОВ, В. А. СУХАРЕВ

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ АУТООКИСЛЕНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ КОБАЛЬТА И БРОМА

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 29 XI 1971)

Введение бромидов оказывает сильное воздействие как на скорость, так и на направление реакций окисления алкилароматических углеводородов, катализированных солями кобальта в растворе уксусной кислоты и других слабых кислот. В мягких условиях ($t = 20-100^\circ\text{C}$) при концентрации катализатора 0,05—0,1 мол/л (как по кобальту, так и по брому) 5—10 вес. % углеводорода могут быть легко и полностью окислены ⁽¹⁾. Метилбензолы в этих условиях окисляются до карбоновых кислот, тетралин до тетралона, этилбензол преимущественно в ацетофенон ⁽¹⁻³⁾.

Скорость окисления тетралина ⁽⁴⁾, этилбензола ⁽⁵⁾ и ряда других углеводородов ⁽⁶⁾ в растворе уксусной кислоты в отсутствие бромидов не зависит от концентрации катализатора (ацетата двухвалентного кобальта) и пропорциональна квадрату концентрации углеводорода. Эти результаты описаны схемой, в которой принимается, что соль металла участвует только в стадии инициирования по реакции с гидроперекисью и не участвует в реакциях продолжения и обрыва цепи.



В стационарном режиме окисления ($d[\text{ROOH}]/dt = 0$; $d[\text{Co(III)}]/dt = 0$) выражения для концентрации перекисных радикалов и скорости поглощения кислорода имеют вид

$$[\text{RO}_2]_0 = k_3[\text{RH}]/2k_6; \quad (I)$$

$$W_0 = k_3^2[\text{RH}]^2/2k_6. \quad (II)$$

Хемилюминесценция в реакции каталитического окисления этилбензола обусловлена рекомбинацией перекисных радикалов ⁽⁷⁾

$$I = \beta k_6[\text{R}\dot{\text{O}}_2]^2, \quad \gamma\bar{I} = \gamma[\bar{\text{R}}\dot{\text{O}}_2]. \quad (III)$$

Экспериментальные результаты. Окисление этилбензола проводилось в растворе ледяной уксусной кислоты при $t = 50-90^\circ$, концентрациях ацетата двухвалентного кобальта $5 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-2}$ мол/л, бромида натрия $2 \cdot 10^{-4} - 8 \cdot 10^{-2}$ мол/л, этилбензола 0,1—1,5 мол/л. Скорость окисления измерялась по поглощению кислорода ⁽⁷⁾. Хемилюминесценция регистрировалась на фотометрической установке ⁽⁷⁾. Введение бромидов (рис. 1) приводит к резкому увеличению скорости поглощения кислорода и интенсивности хемилюминесценции. Важной особенностью процесса яв-

ляется то, что с уменьшением концентрации этилбензола скорость окисления стремится не к нулю, как в отсутствие NaBr (II), а к величине, которая определяется концентрациями NaBr и соли кобальта (рис. 2а). Это означает, что с введением NaBr в системе появляется источник разветвления, независимый от реакции (4). Зависимость скорости окисления от концентрации NaBr имеет максимум при $[NaBr] / [Co(II)] = 3-4$. При малых концентрациях NaBr скорость растет приблизительно линейно с увеличением концентрации NaBr (рис. 3а).

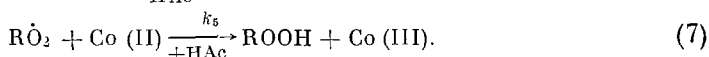
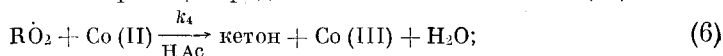
Приращение скорости имеет порядок по кобальту между 1 и 2 (рис. 3а). С уменьшением концентрации соли кобальта (рис. 4, 1) скорость поглощения кислорода стремится к величине, которая в 4 раза больше, чем скорость окисления в отсутствие NaBr.

Введение добавок NaBr до $\sim 10^{-3}$ мол/л приводит (рис. 3б) к резкому увеличению корня из интенсивности свечения, т. е. концентрации радикалов $\dot{R}O_2$. Однако при дальнейшем увеличении $[NaBr]$ корень из интенсивности увеличивается слабо. Скорость окисления увеличивается значительно сильнее (рис. 3а). Таким образом, при $[NaBr] > 10^{-3}$ мол/л $[R\dot{O}_2]$ определяется в основном величинами концентраций этилбензола (рис. 2б) и соли кобальта (рис. 4, 3).

$$[R\dot{O}_2] \sim \sqrt{I} \sim \{a[RH] + b[Co(II)]\}. \quad (IV)$$

Механизм процесса. Из зависимостей скорости окисления от концентрации Co(II) (рис. 4) и NaBr (рис. 3а) можно сделать вывод, что в присутствии NaBr как ионы брома, так и ионы кобальта участвуют в реакциях продолжения. Но если, согласно (IV), реакция с ионами кобальта приводит к увеличению концентрации $\dot{R}O_2$, т. е. к разветвлению цепи, то реакция с ионами брома в основном является чистой реакцией продолжения.

Рассмотрим возможные реакции радикалов $\dot{R}O_2$ с ионами Co(II).



При окислении в отсутствие NaBr реакция (6) приводила бы к обрыву цепи, а следовательно, и к зависимости скорости окисления в стационарном режиме от концентрации соли кобальта.

$$W = \frac{k_3^2 [RH]^2}{2k_6} - \frac{k_3 k_4 [Co(II)] [RH]}{2k_6}. \quad (V)$$

Это противоречит экспериментальным данным (рис. 4, 2). Нетрудно убедиться, что введение реакции (7), приводящей к образованию гидроперекиси и обратной по отношению к реакции (2), не меняет выражения (II) для скорости окисления в стационарном режиме. Положение изменится при введении NaBr. В (8) был сделан вывод, что ионы трехвалентного кобальта, образующиеся в процессе окисления, легко восстанавливаются по реакции (9) с бромидом кобальта $CoAcBr$ (ниже $Co^{2+}Br^-$), образующимся по равновесной реакции (8) между ацетатом кобальта и бромидом натрия.

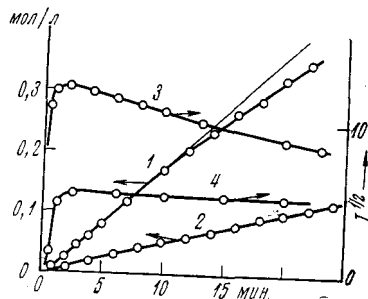
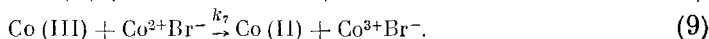
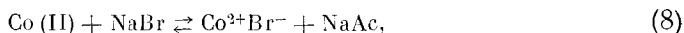
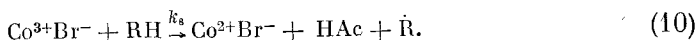


Рис. 1. Кинетика поглощения кислорода (1, 2) и хемилюминесценции (3, 4), при $t = 90^\circ C$. 1 — $[RH] = 1,52$ мол/л; $[Co(II)] = 1,5 \cdot 10^{-2}$; $[NaBr] = 1 \cdot 10^{-3}$ мол/л; 2 — $[NaBr] = 0$; 3 — $[RH] = 0,64$; $[Co(II)] = 2 \cdot 10^{-2}$; $[NaBr] = 2 \cdot 10^{-3}$ мол/л; 4 — $[NaBr] = 0$

В реакции (9) образуется бромидный комплекс иона трехвалентного кобальта $\text{Co}^{3+}\text{Br}^-$ (или $\text{Co(II)Br}^\bullet$), который по реакции (10) с углеводородом обеспечивает продолжение цепи и регенерацию бромид кобальта (9)



В этих условиях, когда по существу становится возможным восстановление ионов Co(III) по реакции с углеводородом с образованием радикала $\dot{\text{R}}$, реакция (7) радикала RO_2 с ионом Co(II) , приводящая к образованию гид-

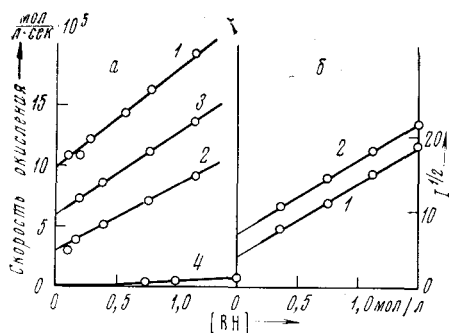


Рис. 2. Зависимость скорости окисления (а) и корня из интенсивности свечения (б) от концентрации этилбензола при $t = 90^\circ \text{C}$. Для а: 1 — $[\text{Co(II)}] = 5 \cdot 10^{-2}$, $[\text{NaBr}] = 8 \cdot 10^{-3}$ мол/л; 2 — $[\text{Co(II)}] = 2,5 \cdot 10^{-2}$, $[\text{NaBr}] = 8 \cdot 10^{-3}$ мол/л; 3 — $[\text{Co(II)}] = 5 \cdot 10^{-2}$, $[\text{NaBr}] = 4 \cdot 10^{-3}$ мол/л; 4 — скорость окисления в стационарном режиме в отсутствие NaBr . Для б: $[\text{NaBr}] = 2 \cdot 10^{-3}$, 1 — $[\text{Co(II)}] = 10^{-2}$, 2 — $[\text{Co(II)}] = 2 \cdot 10^{-2}$ мол/л

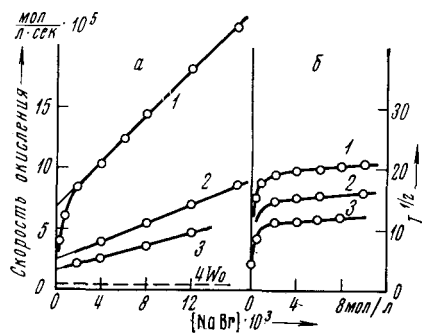
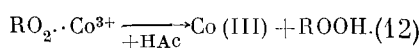
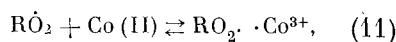


Рис. 3. Зависимость скорости окисления (а) и корня из интенсивности свечения (б) от концентрации NaBr . Для а: $t = 80^\circ \text{C}$; $[\text{RH}] = 0,76$ мол/л. 1 — $[\text{Co(II)}] = 8 \cdot 10^{-2}$; 2 — $[\text{Co(II)}] = 4 \cdot 10^{-2}$; 3 — $[\text{Co(II)}] = 2,5 \cdot 10^{-2}$ мол/л. Для б: $t = 90^\circ \text{C}$; $[\text{RH}] = 0,76$ мол/л; 1 — $[\text{Co(II)}] = 4 \cdot 10^{-2}$; 2 — $2 \cdot 10^{-2}$; 3 — $1 \cdot 10^{-2}$ мол/л

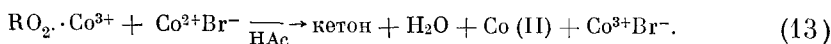
роперекиси и иона Co(III) , обеспечивает разветвление, необходимое для развития независимого от реакции (4) аутоокислительного направления. При $[\text{NaBr}] > 10^{-3}$ мол/л (рис. 3) концентрация бромид кобальта, по-видимому, достаточна, чтобы «выловить» практически все ионы Co(III) , образующиеся в системе. Реакция (7) радикала RO_2 с ионом Co(II) осуществляется, по-видимому, в две стадии через образование комплекса с переносом (смещением) электрона

Таблица 1

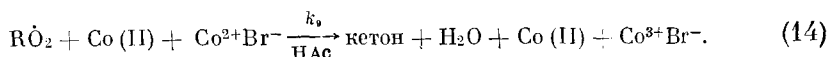
$t, ^\circ \text{C}$	$W_{\text{отс}} \cdot 10^6$, мол/л·сек	$W_0 \cdot 10^6$, мол/л·сек	k_8/k_3	k_8 , л/мол·сек	E_8 , ккал/мол
90	64	1,69	32	338	7,5
70	19	0,43	35	187	
50	4,7	0,092	39	94	



Присоединение протона от уксусной кислоты облегчает перенос электрона и приводит к образованию гидроперекиси. Рост скорости окисления с увеличением концентрации NaBr (рис. 3а) можно объяснить существованием реакции перезарядки между бромидом кобальта и комплексом $\text{RO}_2 \cdot \text{Co}^{3+}$, что делает возможным перенос электрона в комплексе на перекисный радикал и распад образующегося RO_2^- к кетону.



Сумму реакций (11) и (13) можно записать



Реакция (14) не приводит к увеличению концентрации RO_2 .

Считая, что ионы Co(III) восстанавливаются только по реакции (9) с бромидом кобальта, из условий стационарности процесса (1), (3)–(5), (7)–(10), (14) можно получить выражения для концентрации радикалов RO_2 и скорости поглощения кислорода

$$[\text{RO}_2] = \frac{k_3 [\text{RH}]}{k_6} + \frac{k_5 [\text{Co (II)}]}{k_6}; \quad (\text{VI})$$

$$W = \frac{2k_3^2 [\text{RH}]^2}{k_6} + \frac{4k_3k_5 [\text{Co(II)}][\text{RH}]}{k_6} + \frac{2k_5^2 [\text{Co(II)}]^2}{k_6} + \frac{k_3k_9 [\text{Co (II)}]}{k_6} \times \\ \times [\text{Co}^{2+}\text{Br}^-] \text{ III} + \frac{k_5k_9 [\text{Co(II)}]^2}{k_6} \times \\ \times [\text{Co}^{2+}\text{Br}^-]. \quad (\text{VII})$$

Выражения (VI) и (VII) хорошо описывают наблюдаемые закономерности. Из величины отсечения зависимости скорости окисления от концентрации NaBr (первые три члена выражения (VII))

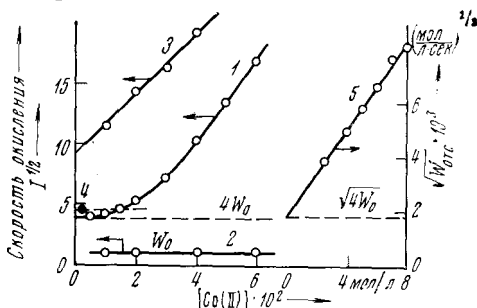


Рис. 4. Зависимость скорости окисления (1, 2), корня из интенсивности свечения (3), $\sqrt{W_{\text{отс}}}$ (5) от концентрации соли кобальта. 1, 2 — $t = 90^\circ \text{C}$; $[\text{RH}] = 1,9 \text{ мол/л}$; 1 — $[\text{NaBr}] = 4 \cdot 10^{-3} \text{ мол/л}$, 2 — $[\text{NaBr}] = 0$; 3, 4 — $t = 90^\circ \text{C}$; $[\text{RH}] = 0,76 \text{ мол/л}$; 3 — $[\text{NaBr}] = 3 \cdot 10^{-3} \text{ мол/л}$, 4 — $[\text{NaBr}] = 0$; 5 — $t = 80^\circ \text{C}$; $[\text{RH}] = 0,76 \text{ мол/л}$

$$\sqrt{W_{\text{отс}}} = \frac{\sqrt{2} k_3 [\text{RH}]}{\sqrt{k_6}} + \frac{\sqrt{2} k_5 [\text{Co (II)}]}{\sqrt{k_6}} \quad (\text{VIII})$$

можно рассчитать отношение констант скорости k_5/k_3 реакций радикала RO_2 с ионом двухвалентного кобальта и углеводородом. Величина $\sqrt{W_{\text{отс}}}$ (рис. 4, 5) линейно зависит от концентрации Co(II) , отсечение совпадает с величиной корня из учетверенного значения скорости в отсутствие NaBr .

Результаты расчета констант k_3 и k_5 при $[\text{Co(II)}] = 5 \cdot 10^{-2} \text{ мол/л}$ и $[\text{RH}] = 0,76 \text{ мол/л}$ приведены в табл. 1. Значение k_6 принято равным $1,9 \cdot 10^7 \text{ л/мол} \cdot \text{сек}$ (¹), $k_3 = 1,4 \cdot 10^6 \exp(-8,4 \text{ ккал/RT}) \text{ л/мол} \cdot \text{сек}$. Данные табл. 1 показывают, что реакция перекисного радикала с ионом двухвалентного кобальта осуществляется в 30–40 раз легче, чем его реакция с углеводородом. Образование гидроперекиси в этой реакции обеспечивает разветвление, необходимое для развития каталитического направления аутоокисления.

Физико-технический институт
Долгопрудный Моск. обл.

Поступило
29 XI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. S. Hay, H. S. Blanchard, *Canad. J. Chem.*, **43**, № 5, 1306 (1965). ² K. Sakoda, J. Kamiya, N. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, № 3, 641 (1968). ³ В. Б. Фальковский, Л. А. Голубко, *Нефтехимия*, **8**, № 3, 392 (1968). ⁴ A. E. Woodward, R. V. Mesrobian, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6189 (1953). ⁵ З. Г. Козлова, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, *Тр. по химии и хим. технол.*, Горький, **4**, 95 (1961). ⁶ З. Г. Козлова, В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, *Кинетика и катализ*, **5**, 868 (1964). ⁷ В. Я. Шляпинтох и др., *Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов*, «Наука», 1966. ⁸ И. В. Захаров, Л. А. Балабанов, *ДАН*, **193**, № 4, 851 (1970). ⁹ И. В. Захаров, В. М. Муратов, *ДАН*, **200**, № 2, 371 (1971).