

Н. В. РЕДУТКО, А. И. КАМНЕВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ПРОМОТИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ
БРОМ-ИОНОВ ПРИ КАТАЛИЗЕ ОКИСЛЕНИЯ *n*-КСИЛОЛА
СОЛЯМИ КОБАЛЬТА**

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 2 VII 1974)

Металлы переменной валентности, промотированные бромом, нашли широкое признание и применение как катализаторы жидкофазного окисления углеводов. Добавки бромидов значительно повышают интенсивность и селективность процесса и позволяют получать поликарбоновые ароматические кислоты окислением соответствующих углеводов в одну стадию (¹). Анализ промотирующего действия Вг-ионов уделено значительное внимание в работах исследователей, занимающихся жидкофазным окислением. Предложен ряд механизмов действия Со-бромидного катализатора (²). Однако все они носят чисто постулярный характер, противоречат друг другу, а порой и экспериментальным данным.

Цель настоящего исследования — изучение превращений, претерпеваемых бромом в начальной стадии окисления углеводорода, и установление на этом основании сущности его промотирующего действия.

Окисление *n*-ксилола в уксусной кислоте проводилось молекулярным кислородом на установке барботажного типа, снабженной системами термостатирования, охлаждения парогазовой смеси и отбора проб оксидата. Температура окисления $100 \pm 0,5^\circ \text{C}$, концентрация *n*-ксилола 0,7 мол/л, солей Со и Вг: NaBr 0,04 мол/л, $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,04 мол/л.

Анализ оксидата проводился методом газожидкостной хроматографии, ионов Вг — потенциометрическим титрованием, молекулярного Вг в газовом потоке и в оксидате — иодометрически. Спектрофотометрическим методом количественно определялись валентные формы и бромидные комплексы кобальта. Проведенные исследования показали, что Вг присутствует в системе одновременно в нескольких модификациях: а) свободный бром-ион, б) лиганд в комплексах кобальта, в) молекулярный бром. Кинетика перераспределения брома в пересчете на NaBr представлена на рис. 1.

Поскольку максимальная концентрация свободного бром-иона в оксидате не достигает и 0,01 мол/л (рис. 1, 2), можно сказать, что основная масса введенного в систему брома распределена между Вг⁻ комплексно-связанным (рис. 1, 1, 2) и выделяющимся Вг₂ (рис. 1, 3). Уменьшение содержания Вг⁻ в оксидате однозначно коррелируется с выделением свободного молекулярного брома с максимальной скоростью выделения в течение первых 10—15 мин. окисления (рис. 1, 5).

В результате предварительно проведенного исследования было установлено, что в CH_3COOH в присутствии углеводорода кобальт образует с бром-ионом моно-, ди- и тетрабромидные комплексы (³). Причем основная доля приходится на $[\text{CoBr}]^+$ и $[\text{CoBr}]^{-2}$. Проведено разложение спектров проб оксидата, отобранных в ходе окисления (рис. 2) на индивидуальные гауссовы компоненты по методу (⁴). Результаты разложения приведены в табл. 1. Параметрами разложения являются: b_j и δ_j — положение максимума и полуширина j -ой полосы, определяемые графически из зависимости среднего молярного коэффициента поглощения ($\bar{\epsilon}$) от волнового числа (ν): $\Delta \lg \bar{\epsilon} = f(\nu)$, b_j — точка пересечения зависимости (1) с осью абсцисс, $E_{j \max}$ и D — эффективный молярный коэффициент поглощения и оптическая плотность раствора данного соединения при $\nu = b_j$.

По полученным данным были определены суммарные мольные доли ($\alpha_{\Sigma i}$) комплексов $\alpha_{\Sigma i} = \Sigma P_i / P_{\text{общ}}$, где P_i и $P_{\text{общ}}$ — сила осциллятора индивидуального компонента и всей системы, определяемые в результате разложения $\alpha_{\Sigma i}$ растворов, № 1 — 0,800; № 2 — 0,675; № 3 — 0,460; № 4 — 0,300. Суммарная концентрация комплексов равна $C_{\Sigma i} = C_M \cdot \alpha_{\Sigma i}$.

На первом этапе интенсивного расходования бромидных комплексов практически весь n -ксилол оказывается израсходованным. Уменьшение концентрации $[\text{CoBr}]^2$ значительно больше, чем монобромида, так что мольная доля последнего в сравнении с другими комплексами увеличивается (рис. 3). Из сопоставления расходования $[\text{CoBr}_4]^{-2}$ (рис. 3, 2) и изменения концентрации свободного иона брома

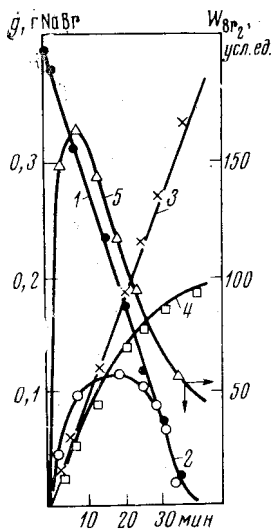


Рис. 1

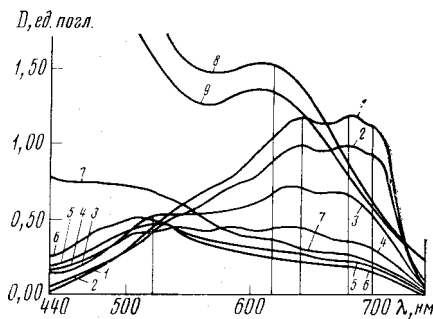


Рис. 2

Рис. 1. Преобразование введенного NaBr в ходе окисления. 1 — общее количество Br^- в оксидате; 2 — свободный, нелигандносвязанный Br^- ; 3 — общее количество Br_2 (в оксидате и в газовом потоке); 4 — Br_2 в газовом потоке; 5 — скорость выделения Br_2 в газовом потоке мл $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{мин}$

Рис. 2. Оптические спектры оксидата. Время отбора проб: 1 — 0; 2 — 2,5; 3 — 7,5; 4 — 12,5; 5 — 17; 6 — 23; 7 — 28; 8 — 30; 9 — 35 мин.

(рис. 1, 2) видно, что максимум свободного Br^- соответствует по времени полному израсходованию тетрабромида Co, т. е. $[\text{CoBr}_4]^{-2}$ диссоциирует с отщеплением лигандносвязанного брома и образованием моно- и дибромидов кобальта. Преобразование же Br^- в молекулярный бром должно проходить через монобромид кобальта.

Параллельно исследовались валентные формы кобальта по методике (3), что позволило получить картину валентных переходов кобальта (рис. 4а). Интересен факт, что при расходовании бромидов кобальта и выделении молекулярного брома из комплексов в оксидат выходит Co^{2+} , который лишь в малой степени окисляется до трехвалентной формы.

Таблица 1

Параметры разложения

№ р-ра	I полоса — $[\text{CoBr}_4]^{-2}$				II полоса — $[\text{CoBr}_2]$				III полоса — $[\text{CoBr}]^+$			
	b_{1-1} см ⁻¹	δ_{1-1} см ⁻¹	$E_{1\text{max}}$	D	b_{2-1} см ⁻¹	δ_{2-1} см ⁻¹	$E_{2\text{max}}$	D	b_{3-1} см ⁻¹	δ_{3-1} см ⁻¹	$E_{3\text{max}}$	D
1	14 400	585	49,5	0,990	15 025	361	27,6	0,553	15 700	440	46,6	0,932
2	14 450	585	41,0	0,820	15 075	365	23,5	0,470	15 750	435	40,8	0,816
3	14 450	584	25,7	0,514	15 050	370	16,6	0,332	15 750	445	29,5	0,590
4	14 475	576	14,5	0,290	15 000	362	9,5	0,190	15 700	440	24,8	0,496

Ранее нами было показано, что бромиды кобальта при соотношении $\text{Co}^{2+}/\text{Br}^- = 1$ в уксусной кислоте в присутствии углеводорода имеют октаэдрическую конфигурацию, искаженную по оси координации d_{z^2} . Внутрисферное окружение кобальта представлено четырьмя молекулами воды в плоскости $x-y$, а лиганды по оси координации d_{z^2} , например в монобромиде, — Br^- и углеводород ⁽³⁾. На основании приведенных данных возник

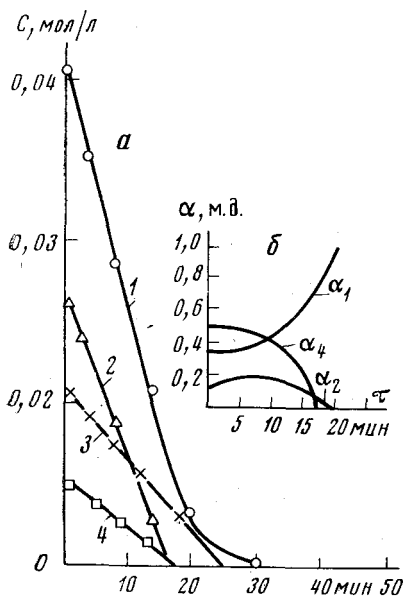


Рис. 3

Рис. 3. Расходование бромидов кобальта (а) и изменение их мольного соотношения (б). 1 — $[\Sigma\text{CoBr}_n]$; 2 — $[\text{CoBr}_4]$; 3 — $[\text{CoBr}_2]$; 4 — $[\text{CoBr}]$, мол./л. α_1 , α_2 , α_3 — мольные доли соответственно: $[\text{CoBr}]^+$, $[\text{CoBr}_2]$, $[\text{CoBr}_4]^{2-}$

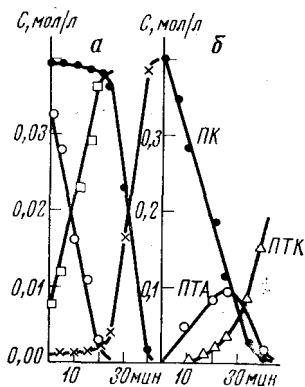
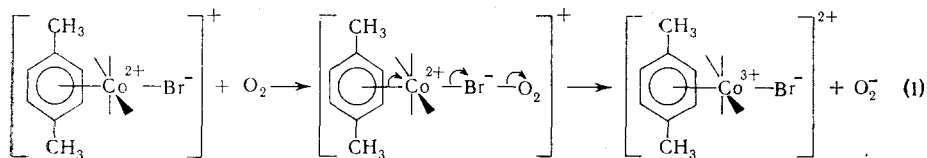


Рис. 4

Рис. 4. Валентные изменения Co (а) и кинетика окисления *n*-ксилола (б). 1 — $[\text{Co}^{2+}]$, 2 — $[\text{Co}^{3+}]$, 3 — $[\Sigma\text{CoBr}_n]$, 4 — $[\text{Co}_{\text{своб}}]$, мол./л

кает возможность рассмотрения промотирующей способности бромид-иона, работающего в каталитически активном комплексе.

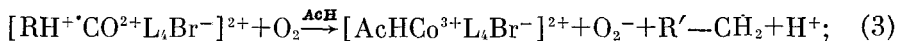
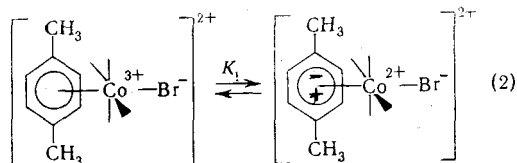
Добавки бромидов снимают индукционный период в реакциях окисления с солями кобальта по реакции:



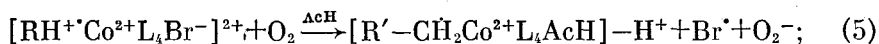
Будучи квадруполем, Br^- в качестве лиганда в комплексе с кобальтом способствует образованию вытянутой по оси координации электронной орбитали. Тем самым обуславливается способность бром-иона к образованию мостика в реакции переноса электрона.

Одновременно создаются условия для усиления транс-эффекта лиганда по той же оси координации и активации углеводорода путем смещения π -электронной плотности ядра на кобальт (реакция (2)). Перенос электрона с высшей σ -орбитали углеводорода на e_g (d_{z^2}) орбиталь кобальта не является запрещенным по спину ⁽⁵⁾. Образование же комплексносвязанных катион-радикалов в ароматических системах энергетически возможно и

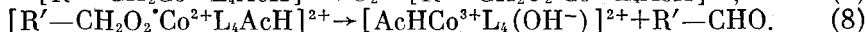
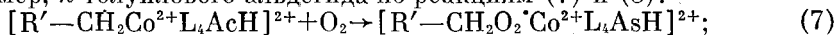
отмечено в ряде работ (6)



Выделение молекулярного брома (рис. 1) начинается одновременно с пуском кислорода по реакциям (5) и (6), которые могут протекать одновременно с реакциями (3) и (4). К моменту значительного расходования углеводорода (рис. 4б) уменьшается возможность координации новой молекулы углеводорода по реакции (4) и возрастает вероятность реакции (5), что подтверждается экспериментальными данными (см. рис. 1, 3 и рис. 4а, 1).



При интенсивном расходовании *n*-ксилола кобальт сохраняет валентность, равную двум (рис. 4). Вероятно, после каталитического акта Co^{2+} оказывается защищенным от окислительного воздействия кислорода, который реагирует преимущественно с углеводородными радикалами. При этом происходит образование первичных продуктов окисления в комплексе, например, *n*-толуилового альдегида по реакциям (7) и (8).



Накопление максимальной концентрации альдегида совпадает с преобладанием в системе трехвалентной формы кобальта, что можно объяснить взаимодействием Co^{3+} в комплексе с гидроперекисью, образующейся по известным радикальным реакциям окисления, которые мы не приводим (7), и влиянием уже минимальных количеств надкислоты.

Таким образом, в результате проведенного исследования показано, в каких формах присутствуют Co^{2+} и Br^- , введенные в систему, и количественно прослежено их расходование в ходе реакции окисления углеводорода. Валентные переходы окисленной и восстановленной форм кобальта осуществляются стабильно и связаны с реакциями лигандного обмена.

Промотирующая роль брома заключается в активации кислорода и углерода в монобромидном комплексе кобальта путем облегчения электронных переходов, благодаря способности брома быть мостиком в комплексе или буфером электронной плотности.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступило
1 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Пат. США 2858334, 1958; РЖХим. 4л, 120 (1961); Франц. пат. 78327 (1962); РЖХим. 18н, 63П (1964); Экспр. информация Пром. орг. синтез. № 32, реф. 344 (1970).
² D. A. S. Ravens, Trans. Farad. Soc., v. 55, 4768 (1970); J. Kamiga, Bull. Am. Soc. Japan, v. 41, № 3 (1968); И. В. Захаров, В. А. Сузарев, ДАН, т. 204, № 3, 626 (1972); К. А. Червинский, Ю. Н. Никифоров, О. В. Кулик, Нефтехимия, т. 12, № 2, 247 (1972); Э. Ф. Селютина, В. Н. Сапунов, Н. Н. Лебедев, Изв. высш. учебн. завед., Хим. и хим. технол., т. 15, № 6, 953 (1972).
³ А. И. Камнева, Г. И. Раевская, Л. А. Хасан, Тр. Московск. хим.-технол. инст. им. Д. И. Менделеева, в. 61, 259 (1969).
⁴ К. Б. Яцимирский, Т. В. Малькова, ЖНХ, т. 6, 835 (1961); К. Б. Яцимирский, Т. В. Малькова, ЖНХ, т. 2, 332 (1963).
⁵ И. Б. Берсукер, Строение и свойства координационных соединений, гл. III, Л., 1971; К. Бальхаузен, Введение в теорию поля лигандов, М., гл. VII, 1964.
⁶ G. Vincow, In: Radical Jors, N. Y., 1968, p. 151; E. J. Heiba, R. M. Dessau, W. J. Kochl, J. Am. Chem. Soc., v. 91, 6830 (1969).
⁷ Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Усп. хим., т. 29, 1409 (1960).