

醛的自氧化振荡反应

宋学煜 张义学 赵洪喜

律祥俊 罗幼松 赵学庄*

(南开大学化学系, 天津)

1983年 Jensen 与 Roelofs 等报道了苯甲醛自氧化反应中出现的化学振荡现象^[1,2]。我们还观察到苯甲醛、取代苯甲醛和许多脂肪醛的自氧化振荡反应, 实验方法与文献[3]相似。反应在具有电磁搅拌的恒温反应器中进行, 以醋酸水溶液(冰醋酸与水的体积比为 9:1)和 $[\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O} + \text{KBr}]$ 分别作为溶剂与催化剂, 氧气以鼓泡式通入, 用 Pt 电极测定 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 电位的变化。当存在化学振荡时, 可观察到溶液中颜色出现明显的周期变化。一些典型的实验结果列于表中。

在取代苯甲醛相应的自氧化反应中, 化学振荡性质表现出一定程度的取代基效应。氯、溴取代基可使变化周期加长; 而对 $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 等取代的苯甲醛并未观察到自氧化反应的化学振荡, 酚与胺则可以阻止苯甲醛自氧化反应中的化学振荡, 可能因为这些取代基消耗自由基而阻滞了振荡反应。对于脂肪醛, 例如, 从乙醛至壬醛等, 以及异戊醛均出现振荡。在相同的反应条件下, 振荡周期与碳原子数成近似的线性关系。但在甲醛, 异丁醛、

丙烯醛和三氯乙醛自氧化反应中却又未观察到化学振荡。看来, 醛中与 $-\text{CHO}$ 基团相邻接的 $-\text{CH}_2-$ 基团可能对振荡有一定作用。

我们还对正丁醛和苯甲醛的自氧化振荡反应作了详细的研究。这些条件是 Co^{2+} 、 Br^- 与醛的浓度、温度、氧气的流速和溶剂等。结果表明温度的影响较为显著。当温度低于 55°C 时, 化学振荡不出现, 温度由 60°C 升到 80°C 时, 在与表中相似的条件 ($[\text{醛}]_0 = 0.04 \text{ mol/L}$), 苯甲醛与正丁醛体系的振荡周期分别由 2.7 和 8.6 min 下降到 1.0 min 和 0.6 min。在低醛浓度下, 化学振荡消失, 高醛浓度下, 可出现长的起振时间。这两种醛的振荡周期与 Br^- 浓度之间呈逆变关系。 Co^{2+} 浓度的影响比较复杂。周期对 Co^{2+} 浓度的依赖可出现极大值。氧气流速对正丁醛的影响显著而对苯甲醛不明显。溶剂中的醋酸对于这些自氧化反应的化学振荡是必须的。活化振荡反应的中间体也许是 $\text{CoBr}(\text{OAc})$ 。

关键词: 醛, 化学振荡, 自氧化

AUTOXIDATION OSCILLATING REACTION OF ALDEHYDES

Song Xueyu Zhang Yixue Zhao Hongxi
Lü Xiangjun Luo Yousong Zhao Xuezhuan*
(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin)

It had been reported [1,2] that chemical oscillation may arise in the autoxidation

1986年9月5日收到。

* 通讯联系人。

reaction of benzaldehyde. We observed this kind of autoxidation oscillating reactions not only in benzaldehyde but also in some substituted benzaldehydes and various aliphatic aldehydes. Some typical experimental results are listed in table. The experimental procedures are similar to those described in reference[3].

In substituted benzaldehydes, there are certain substituent effects upon the chemical oscillation of corresponding autoxidation reactions. For example, the chloro- and bromo- substituents may increase the oscillating period, while for such substituents as $-\text{OH}$, $-\text{NO}_2$, and $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ no chemical oscillation of relevant autoxidation reactions has been observed.

Regarding to the autoxidation reaction of various aliphatic aldehydes, chemical oscillation have been found in aliphatic *n*-aldehydes from C_2 to C_3 (i.e. from acetaldehyde to *n*-nonaldehyde) as well as in *iso*-valeraldehyde, while in the autoxidation reactions of formaldehyde, *iso*-butyraldehyde, acrolein and *tri*-chloro-acetaldehyde chemical oscillation have not been observed. Thus, it seems that the presence of a CH_2 -group adjacent to the $-\text{CHO}$ group in aldehydes is essential.

The influence of different experimental conditions on autoxidation oscillating reactions *n*-butyraldehyde and benzaldehyde has been investigated in some detail. These include the concentrations of Co^{2+} , Br^- and aldehydes, the temperature, the solvents, flow rate of oxygen.

Descriptor: aldehydes, chemical oscillation, autoxidation

Some experimental model results in regard to the autoxidation reactions of some aldehydes.

Chemical oscillation(period time/min)	without oscillation
Aromatic aldehydes,	
benzaldehyde (0.9)	<i>m</i> -nitrobenzaldehyde
ansialdehyde (2.25)	salicylic aldehyde
<i>o</i> -bromo-benzaldehyde(2.8)	<i>p</i> -methyl-benzaldehyde
<i>o</i> -chloro-benzaldehyde(3.8)	<i>p</i> - <i>N,N</i> -di-methyl-benzaldehyde
Aliphatic aldehydes,	
acetaldehyde(10.31)	formaldehyde
propional-aldehyde(2.3)	<i>iso</i> -butyl-aldehyde
butyr-aldehyde(2.0)	<i>tri</i> -cholo-aldehyde
valer-aldehyde(0.85)	acroliein
capro-aldehyde(1.0)	
hept-aldehyde(0.65)	
caprylic-aldehyde(0.29)	
<i>iso</i> -valer-aldehyde(0.85)	
glutar-aldehyde(0.16)	
Experimental conditions,	
(for aromatic aldehydes)	(for aldehydes)
$[\text{Co}^{2+}]_0 = 0.02\text{M}$,	$[\text{Co}^{2+}]_0 = 0.04\text{M}$,
$[\text{Br}^-]_0 = 0.008\text{M}$,	$[\text{Br}^-]_0 = 0.012\text{M}$,
$[\text{aldehyde}]_0 = 0.79\text{M}$,	$[\text{aldehyde}]_0 = 0.4\text{M}$,
flow rate of $\text{O}_2 = 27\text{ml/min}$,	flow rate of $\text{O}_2 = 30\text{ ml/min}$,
reaction temperature = 70°C	reaction temperature = 70°C

参 考 文 献

- [1] Jensen, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 2639~2641.
- [2] Roelofs, Mark G. J. *Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 6329.
- [3] 张义学、赵鸿喜、臧雅茹、肖扬、赵学庄, *物理化学学报*, 1985, 1, 349.

《有机化学》第一次全国编委会会议纪要

《有机化学》编委会于1987年3月10日至3月11日在中国科学院上海有机化学研究所召开。会议得到中国化学会和有机化学研究所的关怀和支持。化学会副秘书长戴立信同志和常务理事邵美成同志莅临指导。有机所付所长惠永正同志出席会议并祝贺会议成功。编委会顾问、原主编黄耀曾同志和新主编刘铸晋同志分别主持了会议。蒋丽金、刘有成等三十六位编委及编辑部全体同志出席了会议。应邀参加会议的还有科学出版社的同志,共计四十八人。会上,副主编吴报铎同志做了编委近几年的工作报告。中国药理学报主编丁光生先生应邀做了编辑学的报告。

编委对工作报告展开了热烈讨论,肯定了《有机化学》办刊以来的成绩,并对刊物改革提出了以下建议:

1. 现刊名《有机化学》易于同教科书《有机化学》相混淆,拟将刊名改为《中国有机化学杂志》(英文名: *Chinese Journal of Organic Chemistry*),并上报中国化学会请求批准。
2. 坚持综述性论文和原始性论文并重的办刊方针,进一步提高质量。部分综述性稿件可以有计划地组织;研究通讯采取措施保证4~6个月内发表;高质量的研究论文可适当提前发表。
3. 改进版面安排,增加每期的信息,并积极争取出版社同意增页和及早改为月刊。
4. 自1987年开始,年度索引中增加作者索引和主题索引;按自1981年国内外公开发行起《有机化学》增补卷号。
5. 来稿中、英文不拘一格,均可刊登。
6. 充分利用中国科学院出版图书情报委员会的资助,尽快实现编辑工作现代化。

最后,在会上宣布了中国化学会对《有机化学》编委会主编班子改组的决定。同意黄耀曾辞去主编,任命为编委会顾问,由刘铸晋任主编,吴报铎、陈庆云、吴世晖、吴国生任副主编,其中吴报铎为常务副主编。

《有机化学》编委会

1987年3月11日