

醛类自氧化振荡反应动力学的研究*

宋学煜 张义学** 焦念欣** 崔建霞** 杨小平**

尚振锋 马克勤 赵鸿喜 臧雅茹 赵学庄

(南开大学化学系, 天津, 300071)

摘要 研究了醛类在乙酸和水混合溶剂中以 Co^{2+} 和 Br^- 为催化剂的自氧化振荡反应. 得知某些取代苯甲醛和脂肪醛在适当条件下能发生振荡, 并研究了苯甲醛、正丁醛和乙醛的周期受动力学制约的影响, 提出了相关的机理模型. 依此模型以 Gear 方法计算其振荡周期基本与实验结果相符.

关键词 化学振荡, 醛, 自氧化, 机理, 模拟

自 Jensen^[1]发现苯甲醛在钴-溴联合催化下的自氧化反应中有振荡现象后, 许多人对此体系进行了研究^[2~4], 并提出了反应机理^[2, 5~9]. 而对其它醛的自氧化研究只限于以乙醛和丙醛代替苯甲醛来进行振荡反应. 文献^[3]对苯甲醛振荡体系做了催化剂的替代实验, 当用硝酸钴、氯化亚铜、醋酸铜、醋酸锰代替醋酸钴时未观察到振荡, 用溴酸盐或液体溴代替溴化钠而引起振荡. 最近有人^[4]测定了此体系的温度和溶液上方氧气的压力随时间振荡的情况. 我们除研究苯甲醛外, 还观察了取代苯甲醛及一些脂肪醛的自氧化振荡反应, 又着重对苯甲醛、正丁醛、乙醛的振荡行为及振荡周期所受的动力学约束因素(Co^{2+} 和 Br^- 与醛的初始浓度、温度、氧气的流速和溶剂)以及吸氧动力学进行了研究, 据此提出醛类自氧化振荡反应的机理, 并通过计算模拟这 3 种醛的振荡行为和动力学行为, 说明此机理是合理的.

1 实验与结果

实验方法和部分结果见前文^[10], 3 种醛自氧化振荡反应的标准初始浓度条件列于表 1. 这里所谓标准条件指在实验过程中一个因素改变时, 其它因素保持此表中值不变. 我们做了 3 组实验, 分别以苯甲醛 1、2 和 3 表示. 试剂均为分析纯. 溶剂为冰醋酸/水=9(体积比). 氧气流速对苯

Table 1 Standard conditions for autoxidation of aldehydes (Initial concentration: mol/L)

Species	Benzaldehyde			n-Butyraldehyde	Acetaldehyde
	1	2	3		
Aldehyde	0.7877	0.7876	0.7877	0.4	0.4
Co^{2+}	0.02	0.02	0.02	0.04	0.04
Br^-	0.008	0.010	0.012	0.012	0.012

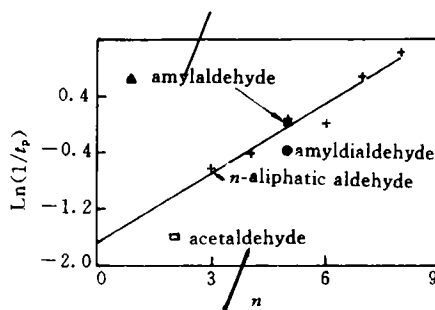


Fig. 1 Relationship of the time period with the numbers of carbon atoms in aliphatic aldehyde molecules

收稿日期: 1993-10-19. 联系人: 赵学庄. 第一作者: 宋学煜, 男, 29岁, 硕士, 现在美国加州理工学院化学系.

* 国家自然科学基金和国家教委博士点专项基金资助课题. ** 历届毕业生.

甲醛 1 为 27 mL/min, 其余为 30 mL/min. 反应温度对苯甲醛 1 为 71°C, 其余为 70°C.

取代苯甲醛及脂肪醛自氧化反应的结果见前文^[10]. 取代苯甲醛中邻氯苯甲醛、邻溴苯甲醛、茴香醛(对甲氧基苯甲醛)可以发生振荡, 而邻甲氧基苯甲醛、水杨醛、间硝基苯甲醛、邻苯二甲醛、糠醛、香草醛、对二甲胺基苯甲醛不发生振荡, 酚、胺阻止振荡反应. 在正丁醛的实验条件下, 从乙醛到壬醛以及异戊醛、戊二醛等脂肪醛均可发生振荡, 其振荡周期(t_p)与碳原子数(n)的关系见图 1. 三氯乙醛、甲醛、丙烯醛、异丁醛不发生振荡. 图 1 中直线是丙醛到壬醛的结果, 线性相关系数为 0.9738(若将乙醛也考虑进去, 则线性相关系数为 0.9578). 其中乙醛偏离较大可能是由于它易于自聚所致

我们把苯甲醛、正丁醛分别作为芳香醛和脂肪醛的代表进行较详细的研究, 同时对乙醛也做了一些探讨. 考察 Co^{2+} 、 Br^- 与醛的初始浓度、温度、氧气流速和溶剂等对振荡周期的影响. 图 2 示出温度对醛振荡周期的影响. 振荡周期的倒数($1/t_p$)依氧气的流速近似线性下降, 依溶剂中水的浓度变化为向上凹的曲线(图略), 对于这 3 种醛是相似的. 各物种的初始浓度的影响将在动力学模拟中讨论. 固定其它因素而分别改变 3 种物种的初始浓度时, 它们对 3 种醛的振荡周期有相似的影响, 说明醛类的自氧化振荡反应机理可能有一定的相似性.

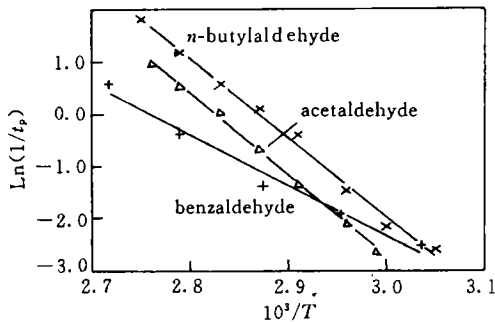


Fig. 2 Effect of temperature on the time period

2 反应机理的模拟结果与讨论

2.1 醛自氧化振荡反应机理

依据 3 种醛自氧化振荡反应的结果提出表 2 所示的机理. 然后通过非线性回归方法^[11]拟合有关振荡周期计算得到的 3 种醛振荡反应机理中各步骤的速率常数列于表 2 [R_1 逆反应的

Table 2 The mechanism and rate constants for autoxidation of aldehydes

No.	Reaction mechanism	Rate constants ^a		
		Benzaldehyde	n-Butylaldehyde	Acetaldehyde
R_1	$\text{O}_2(\text{gas}) \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{soln})$	1.706×10^{-4}	1.706×10^{-4}	1.706×10^{-4}
R_2	$\text{Co}^{3+} + \text{RCOH} \longrightarrow \text{Co}^{2+} + \text{RCO} \cdot + \text{H}^+$	6.620×10^{-3}	1.500×10^{-2}	1.592×10^{-2}
R_3	$\text{RCO} \cdot + \text{O}_2(\text{soln}) \longrightarrow \text{RCOOO} \cdot$	9.737×10^7	1.000×10^8	9.639×10^7
R_4	$\text{Co}^{2+} + \text{RCOOO} \cdot + \text{H}^+ \longrightarrow \text{RCOOOH} + \text{Co}^{3+}$	1.200×10^5	1.200×10^5	1.064×10^5
R_5	$\text{RCOOO} \cdot + \text{RCOH} \longrightarrow \text{RCOOOH} + \text{RCO} \cdot$	4.379×10^3	2.500×10^4	9.492×10^3
R_6	$\text{RCOOOH} + \text{Co}^{2+} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{RCOO} \cdot + \text{Co}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	1.422×10^4	1.422×10^4	1.549×10^4
R_7	$2\text{Co}^{3+} + \text{RCO} \cdot + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{RCOO} \cdot + 2\text{Co}^{2+} + 2\text{H}^+$	3.634×10^7	4.000×10^7	3.570×10^7
R_8	$\text{RCO} \cdot + \text{RCOOO} \cdot \longrightarrow 2\text{RCOO} \cdot$	4.874×10^9	5.000×10^9	5.893×10^9
R_9	$\text{Co}^{2+} + \text{Br} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{Br}^-$ ^b	1.788×10^{10}	1.788×10^{10}	1.788×10^{10}
R_{10}	$\text{RCOOOH} + 2\text{Co}^{2+} + \text{Br}^- + 2\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Co}^{3+} + 2\text{Br}^- + \text{RCOOH} + \text{H}_2\text{O}$	7.004×10^9	5.000×10^7	5.075×10^7
R_{11}	$2\text{Br}^- + \text{RCOOOH} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{RCOOH} + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	9.179×10^{11}	9.179×10^{11}	1.029×10^{12}
R_{12}	$\text{RCOH} + \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{RCOOH} + 2\text{Br}^- + 2\text{H}^+$	8.038×10^{13}	8.038×10^{13}	7.835×10^{13}
R_{13}	$\text{RCOH} + \text{RCOO} \cdot \longrightarrow \text{RCO} \cdot + \text{RCOOH}$	7.800×10^6	7.800×10^6	7.882×10^6
R_{14}	$\text{RCOOO} \cdot + \text{RCO} \cdot + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{RCOOOH} + \text{RCOOH}$	6.744×10^5	6.744×10^5	6.552×10^5

a. The units of the rate constants are corresponding to the condition of concentration by mol/L. and time by second;

b. The rate constants of converse reaction of R_9 are 1.252×10^5 .

速率常数可由其平衡常数(溶解度 0.006)及 R_1 本身的速率常数求得]. 此机理包含的步骤虽没有文献^[2, 5~9]报道的多, 但依据它模拟的结果却远比文献的准确, 表明此机理可能是包含了该反应主要的步骤, 简化并未造成重大失真.

2.2 动力学模拟

2.2.1 标准实验条件下自氧化振荡反应模拟 采用 Gear 数值积分法计算模拟的动力学结果. 过氧酸的初始浓度均取醛的初始浓度的 1%, 溶解氧初始取平衡浓度 0.006 mol/L(反应前溶剂通氧气饱和), 其余除 Co^{2+} 、 Br^- 和醛外, 初始浓度都取作 0. 采用表 1 所列的初始浓度和表 2 的数值进行计算(苯甲醛采用第一组条件). 结果与实验相符: 苯甲醛振荡持续时间长且较稳定, 周期缓慢地逐渐加长; 正丁醛、乙醛的持续时间较短, 周期较迅速加长.

通常人们把醛的振荡进程分为两个阶段^[5a]. 我们计算得到的 $\lg([\text{Co}^{3+}]/[\text{Co}^{2+}]) \sim t$ 与 $\lg([\text{O}_2]) \sim t$ 的对比图与前人^[6]由不同机理对此反应的计算结果一致.

2.2.2 动力学模拟结果 人们虽提出了几个苯甲醛振荡反应的机理, 但此振荡反应的振荡周期对于反应条件依赖关系的理论分析很不理想, 迄今只有 Jensen^[5b]模拟过苯甲醛振荡周期对醛和钴、溴离子初始浓度的依赖关系, 但相符程度很差. 我们依据各次不同实验条件, 将相应的浓度值代入程序中按表 2 所列速率常数进行计算. 模拟时除改变的一项外, 其余均保持标准实验条件时的值. 由于过氧酸确实存在且极其微量应予考虑, 改变醛的初始浓度时, 它的浓度对应地取其 1%. 图 3、4 中依次示出苯甲醛振荡周期对醛和钴、溴离子初始浓度的依赖关系.

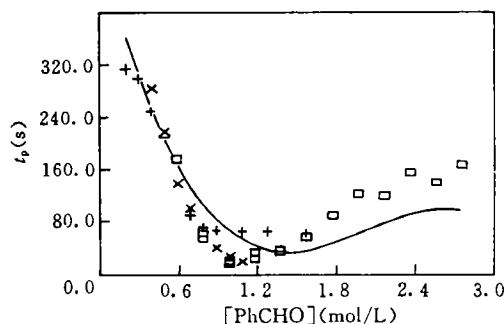


Fig. 3 The simulation of the effects of benzaldehyde initial conc. on the oscillative period

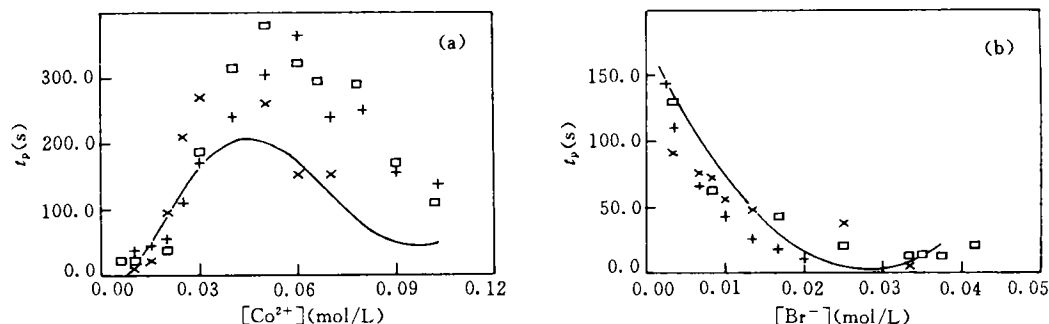


Fig. 4 The simulation of the effects of Co^{2+} (a) and Br^- (b) initial concentration on the oscillative period of benzaldehyde

The symbols in Figs. 3—4 represent various run numbers (1, 2 and 3 in Table 1), respectively.

图中不同点分别为 3 组实验值, 曲线是依 3 组实验的平均条件计算的.

对脂肪醛我们也做了类似的计算, 现只列出对钴离子初始浓度的依赖关系(图 5). 从计算模拟结果可见, 振荡周期对各组分初始浓度的依赖关系与实验定性相符. 计算曲线与实验值虽不能说相符很好, 但远优于文献^[5b]报道的结果.

为进一步验证所提机理的正确性, 用此机理进行苯甲醛和正丁醛的吸氧动力学曲线的计

计算机模拟. 实验在恒压、冰乙酸中进行^[12], 与醛自氧化振荡反应条件不同(这将影响反应 R_1 的平衡常数和速率常数). 利用表 2 的反应机理和速率常数值(R_1 除外)进行模拟, 在溶解氧初始的某一合理数值条件下可得与实验基本相符的结果(图 6, 曲线为计算值, 点为实验值).

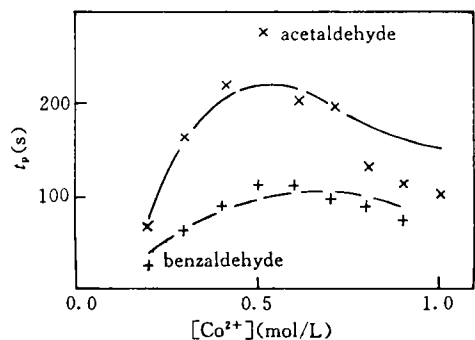


Fig. 5 The simulation of the effects of Co^{2+} initial concentration on the oscillative periods of aldehyde

2.3 机理讨论

现在对构成机理的基元反应所涉及的物种做一说明. 反应体系中最初有 Co^{2+} 、 O_2 (气体)、 $\text{O}_2(\text{soln})$ 、 RCHO 、 RCOOOH 、 Br^- ; 反应物中过氧酸 RCOOOH 可用 $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{4-}$ 加到醛中显示血红色来证明其存在; 产物 RCOOH 的存在是显然的. 实验中深褐色表明 Co^{3+} 的存在, 自由基 $\text{RCOO}\cdot$ 的存在已由 Roelof 等^[13]用 EPR 谱得到验证. 根据自由基链反应的传播, 其余自由基 $\text{RCO}\cdot$ 、 $\text{RCOOO}\cdot$ 也应存在. Zhi Yuan 等^[8]报道游离溴能够产生并存在. 而对钴、溴的络合, 由于实际反应条件所限, $\text{Co}^{3+}\text{Br}^-$ 一般不能存在. 如我们假定其存在进行回归计算, 结果表明其生成速率很小而分解很快, 故不予考虑. 但一般认为一溴代钴是钴溴催化剂的活性组分^[14~16], 所以我们考虑为 $\text{Co}^{2+}\text{Br}^-$ 中间物. 关于 Co^{3+} 在乙酸溶液中的存在形式, 曾用各种方法进行研究, 有人认为是一种复杂的桥式结构^[17, 18]; 也有人^[19]认为是以单体形式存在的. Jensen^[5b]认为二聚或单体并不影响振荡, 我们这里以 Co^{3+} 的形式表示它. 醛的自氧化没有氧是不可能完成的, 氧气的界面扩散是必须的, 反应 R_1 承担输送氧的任务. R_3 、 R_4 、 R_5 已被前人所接受^[20], Jensen 等^[5b]通过热力学数据计算, 认为 R_8 是热力学允许的. R_{11} 、 R_{12} 是根据 Zhi Yuan^[6]观点得到的. R_2 有人做过研究^[21, 22], 而 R_8 、 R_{13} 可理解为远离平衡的化学反应出现自组织现象的反馈.

一般认为, 钴、溴催化下醛自氧化反应过程分为链引发、链传播、链终止 3 个阶段. 由反应机理可知, R_1 、 R_6 引发链反应, 由 R_3 、 R_5 、 R_7 、 R_8 与 R_{13} 进行自由基的链传播, R_4 与 R_{14} 终止链反应. 催化剂存在时 $\text{RCOOO}\cdot$ 与 Co^{2+} 或其络合物的反应速率常数很大^[23, 24], 在较高的 Co^{2+} 浓度下, 它与 $\text{RCOOO}\cdot$ 反应是自由基失活的主要方式, 所以 R_4 不仅具有链传递的作用, 而且在某些情况下是链终止的主要过程. 其余反应是非链反应.

当氧气由气相进入液相时, 三价钴的浓度很低, 氧的消耗速率小于扩散速率, 溶解氧的浓度增大, 而随着 R_3 的进行, 氧气不停地被消耗, 同时促进 R_4 和 R_5 的进行, R_4 进行的结果使 Co^{3+} 浓度开始增大. 当 Co^{3+} 达最大时, R_7 进行很快, 迅速消耗 Co^{3+} , 此时氧的消耗与扩散达到平衡, 浓度维持恒定, 同时受 R_4 和 R_5 的影响, R_{11} 和 R_{12} 进行很快. 于是 R_9 和 R_{10} 也开

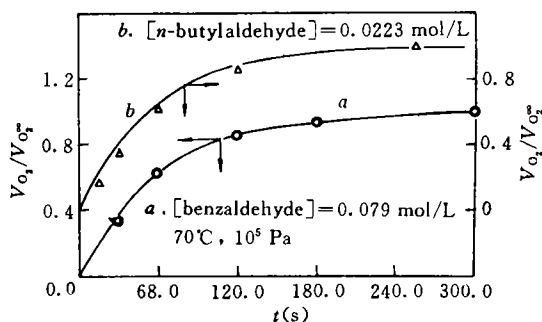


Fig. 6 The absorption kinetic curves of oxygen
 $[\text{Co}(\text{OAc})_2]$ (mol/L); a. 0.000497, b. 0.000298;
 $[\text{KBr}]$ (mol/L); a. 0.001, b. 0.000599.

始加快, Co^{3+} 浓度又开始增大, 下一个周期开始, 如此反复形成振荡.

参 考 文 献

- 1 Jensen J. H. ; J. Am. Chem. Soc. , 1983, **105**: 2639
- 2 Pastogi R. P. , Ishwar D. ; Ind. J. Chem. , 1984, **23(A)**: 363
- 3 Rastogi R. P. , Ishwar D. , Mishra S. B. S. , Jaiswal K. ; Ind. J. Chem. , 1991, **30A(1)**: 1
- 4 Marko E. , Treindl L. ; React. Kinet. Catal. Lett. , 1992, **46(2)**: 345
- 5 Roclofs M. G. , Wasserman E. , Jensen J. H. *et al.* ; J. Am. Chem. Soc. , a. 1983, **105**: 6329; b. 1987, **109**: 4207
- 6 Yuan Z. , Noyes R. M. ; Diss. Abstr. Int. B. , 1988, **48(11)**: 3299
- 7 Gauslander J. , Noyes R. M. , Colussi A. J. ; J. Phys. Chem. , 1991, **95**: 4387
- 8 Reimus A. M. , Massie J. M. , Hudson J. L. ; Ind. Eng. Chem. Res. , 1989, **28**: 590
- 9 Colussi A. J. , Ghibaudi E. , Yuan Z. , Noyes R. M. ; J. Am. Chem. Soc. , 1990, **112**: 8660
- 10 SONG Xue-Yu(宋学煜) , ZHANG Yi-Xue(张义学) , ZHAO Hong-Xi(赵洪喜) *et al.* ; Chinese Journal of Organic Chemistry(有机化学) , 1987, **3**: 186
- 11 ZHAO Xue-Zhang(赵学庄) , ZANG Ya-Ru(臧雅茹) ; Huaxue Tongbao(化学通报) , 1986, **2**: 54
- 12 XI Zu-Wei(奚祖威) , DU Wen(杜文) ; Cuihua Xuebao(催化学报) , 1983, **4(2)**: 168
- 13 Roclof M. G. , Jensen J. H. ; J. Phys. Chem. , 1987, **91**: 3380
- 14 Kamiya Y. ; J. Catal. , 1974, **33**: 480
- 15 Ivanov S. , Hinkova M. ; Collet. Czech. Chem. Commun. , 1975, **40**: 2084
- 16 Gaevskii V. F. , Evmenko N. P. , Budarin L. I. ; Kinetika I Kataliz , 1976, **17**: 353
- 17 Anbar M. , Pecht J. ; J. Am. Chem. Soc. , 1967, **89**: 2553
- 18 Lande S. S. , Falk C. D. , Kochi J. K. ; J. Inorg. Nucl. Chem. , 1977, **33**: 4104
- 19 Koubek E. , Edwards J. O. ; J. Inorg. Nucl. Chem. , 1963, **25**: 1401
- 20 Hendriks C. F. , van Beek V. H. C. A. , Heertjes P. M. ; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. , 1978, **17**: 260
- 21 Marta F. , Boga E. , Matok M. ; Discuss Farad. Soc. , 1968, **46**: 173
- 22 Boga E. , Kiricsi I. , Deer A. , Marta F. ; Acta Chim. Acad. Sci. Hung. , 1973, **78**: 89
- 23 Denisov E. T. ; Russ. Chem. Rev. , 1971, **40**: 24
- 24 Howard J. A. , Tong S. B. ; Can. J. Chem. , 1980, **58**: 1962

Research on the Autoxidation Oscillating Reaction of Aldehydes

SONG Xue-Yu, ZHANG Yi-Xue, JIAO Nian-Xin, CUI Jian-Xia, YANG Xiao-Ping
SHANG Zhen-Feng, MA Ke-Qin, ZHAO Hong-Xi, ZANG Ya-Ru, ZHAO Xue-Zhuang*
(Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071)

Abstract The autoxidation oscillating reaction of aldehydes in the mixed solvent of acetic acid and water ($V/V=9:1$) with the catalyts of Co^{2+} and Br^- has been studied. We found that the autoxidation of some substituted benzaldehydes and many aliphatic aldehydes could oscillate under proper conditions. We studied the effect of kinetic constraints of benzaldehyde, butyraldehyde and acetaldehyde on the period of oscillation in detail. The relative mechanism involving 14 elementary reactions, is proposed as shown in Table 2. According to this model, the oscillating periods calculated by Gear's method are in the main accordance with the experimental results.

Keywords Chemical oscillation, Aldehyde, Autoxidation, Mechanism, Simulation

(Ed. : J, H, A)