

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ АВТОКОЛЕБАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАРБОНИЛИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

2. ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ КАРБОНИЛИРОВАНИЕ АЛКИНОВ В РАСТВОРАХ ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

С.Н. Городский, старший научный сотрудник

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза,

Центр коллективного пользования

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: gorodsky@yandex.ru

Данный обзор посвящен результатам изучения феномена концентрационных колебаний в реакциях окислительного карбонилирования непредельных соединений, протекающих в условиях гомогенного металлокомплексного катализа. Во второй части обзора дается описание процессов окислительного карбонилирования различных алкинов, которых могут протекать в колебательном режиме. Представлены основные результаты математического моделирования изучаемых систем.

This review is devoted to studying the results of concentration oscillations phenomena observed in unsaturated compounds oxidative carbonylation. These homogeneous reactions are catalyzed by metal complexes. The second part of the review is devoted to describing various alkynes oxidative carbonylation, which can occur in oscillation mode. The main results of mathematic modeling of the studied systems are described.

Ключевые слова: колебательные реакции, металлокомплексный катализ, реакции окислительного карбонилирования, алкины и алкинолы.

Key words: oscillation reactions, catalysis by metal complexes, oxidative carbonylation reactions, alkynes and alkynes.

5. Колебательные процессы, изучаемые на кафедре ХТООС МИТХТ (продолжение)

5.3. Реакция окислительного карбонилирования метилацетилена в метиловые эфиры метилмалеиновой и метилфумаровой кислот [1]

Как отмечалось в первой части обзора [2], в каталитической системе $\text{PdI}_2\text{--KI--CH}_3\text{OH}$ были обнаружены колебательные режимы в реакции окислительного карбонилирования ацетилена и фенилацетилена. В дальнейшем в этой же системе нами были проведены эксперименты по окислительному карбонилированию метилацетилена до метиловых эфиров метилмалеиновой и метилфумаровой кислот (1).

Результаты стандартного опыта по карбонилированию метилацетилена выявили наличие устойчивых колебаний значений pH и E_{Pt} на протяжении нескольких часов (рис. 1). Впервые было предпринято систематическое исследование колебательного режима с использованием газообразного субстрата в реакции гомогенного

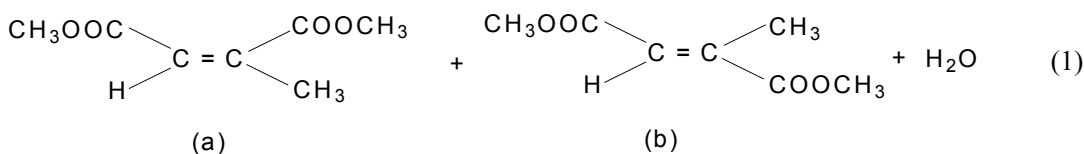
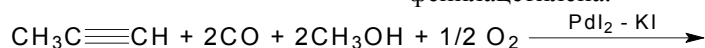
металлокомплексного катализа. Нас заинтересовал метилацетилен по нескольким причинам:

1) Процесс окислительного карбонилирования метилацетилена протекает в колебательном режиме без индукционного периода.

2) Колебательный режим имеет устойчивый характер: в течение 5–6 ч характеристики процесса (амплитуда и период) колебаний практически не меняются.

3) Несмотря на то, что процесс окислительного карбонилирования метилацетилена проводится в закрытой системе, его можно считать псевдостационарным, так как концентрации веществ, входящих в реакцию (1), меняются незначительно. Так, например, концентрация газов в ходе опыта меняется не более чем на 5%.

4) Принимая во внимание вышеперечисленные особенности колебательного режима процесса окислительного карбонилирования метилацетилена, видно, что математическое моделирование его намного облегчается по сравнению с математическим моделированием реакции окислительного карбонилирования фенилацетилена.



Была отработана методика проведения стандартного опыта с метилацетиленом. Отмечена высокая чувствительность колебательного режима к составу газовой среды. Так, при содержании CO менее 45% об., а также при содержании метилацетилена менее 5% об. в смеси газов, колебания не развивались или очень быстро затухали. В ряде случаев наблюдалось возникновение колебаний только после введения ацетата натрия (0.024 М). Оптимальной оказалась газовая смесь состава: 50% об. CO, 30% об. O₂ и 20% об. метилацетилена. В ходе исследований была отмечена чувствительность режима колебаний к интенсивности перемешивания: изменяются период и амплитуда колебаний. При этом полное прекращение перемешивания жидкой фазы на этапе развитых колебаний не приводит к каким-либо заметным изменениям: колебания продолжают.

Важным отличием от колебательного режима в случае с фенилацетиленом является практически полное отсутствие индукционного периода для метилацетилена [1, 3]. В типичном для метилацетилена опыте (рис. 1) колебания E_{Pt} и pH начинаются сразу после продувки системы газами и включения перемешивания. Потенциал платинового электрода колеблется в пределах от 150÷170 до -20÷-60 мВ, pH – от 5.5÷5.0 до 3.5÷4.0. За 4 ч опыта поглощается в среднем 10–15 мл газовой смеси.

Продукты реакции были зарегистрированы хроматографически на 3-х-метровой колонке с носителем «Апиезон на инертоне», а также с помощью метода протонного ядерного магнитного резонанса. Ими оказались эфиры метилмалеиновой и метилфумаровой кислот.

Было проведено исследование влияния начальных концентраций PdI₂, KI, парциальных давлений МА (метилацетилена), CO и O₂ на характеристики колебаний в процессе окислительного карбонилирования метилацетилена (рис. 1–3, таблица).

Влияние начальной концентрации KI на процесс колебаний исследовали в интервале [KI]₀ = 0.1–1.0 М ([PdI₂]₀ = 0.005 М; соотношение [MA]₀: [CO]₀: [O₂]₀ = 5:3:2). Было показано, что при [KI]₀ = 0.1 М колебания возникают только после ввода NaOAc (0.063 ммоль). При увеличении концентрации KI уменьшаются амплитуда и общее время колебаний, увеличивается их частота. Форма колебаний существенно не меняется.

Изменение характеристик колебательного режима при варьировании [PdI₂]₀ исследовали в интервале [PdI₂]₀ от 0.001 до 0.015 М ([KI]₀ = 0.4 М, соотношение [MA]₀: [CO]₀: [O₂]₀ = 5:3:2). При уменьшении концентрации PdI₂ от 0.015 до 0.001 М увеличиваются период и амплитуда колебаний. Также увеличивается и общее время колебаний.

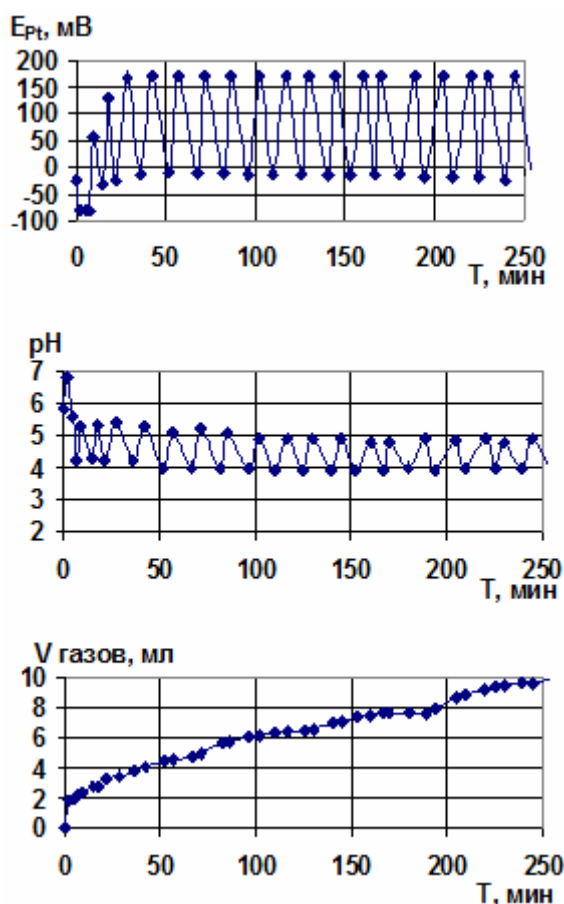


Рис. 1. Стандартный опыт по окислительному карбонилированию метилацетилена (МА).
[KI]₀ = 0.4 М; [PdI₂]₀ = 0.001 М;
[MA]₀: [CO]₀: [O₂]₀ = 5:3:2.

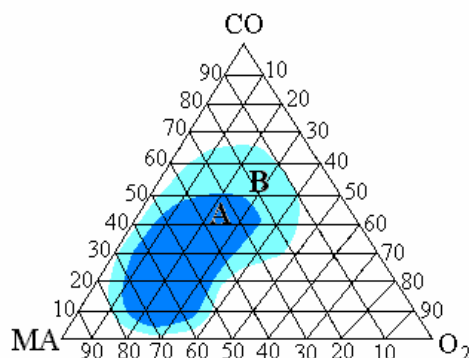


Рис. 2. Область реализации колебательного режима в реакции окислительного карбонилирования метилацетилена в зависимости от состава газовой смеси.

Условия проведения исследований:

[PdI₂]₀ = 0.005 М; [KI]₀ = 0.4 М

А – область устойчивых колебаний;

В – область быстро затухающих колебаний.

Для изучения влияния парциальных давлений МА, CO и O₂ в газометре готовили газовые смеси, точные составы которых проверяли с помощью ГАХ. Исследовались смеси, состав которых варьировали в следующих пределах: МА 10–64% об.; CO 3–57% об.; O₂ 1.6–41% об. Концентрации остальных реагентов были равны:

$[KI]_0 = 0.4 \text{ M}$; $[PdI_2]_0 = 0.005 \text{ M}$. Было показано, что устойчивые колебания наблюдаются при составах газа: МА не менее 25%, СО не менее 5%, O_2 не менее 3%. Во время продувки в реактор попадало некоторое количество азота, поэтому реальная газовая смесь была 4-компонентной. Это несколько усложняет анализ влияния отдельных газов, хотя и не изменяет серьезно его результатов. Результаты проведенных опытов этой серии представлены на рис. 2. На рис. 3 показаны области реализации колебаний для метилацетилена (рис. 3а) и фенилацетилена (ФА) (рис. 3б) при разных составах газовой смеси. При построении треугольника для метилацетилена мы прибегли к искусственному приему: распределили долю, приходящуюся на МА, между СО и O_2 , сохраняя их соотношение. Таким образом, мы получили проекцию объемной области на плоскость СО– O_2 – N_2 , что дало возможность сравнить треугольные диаграммы для МА и ФА.

В работах [4, 5] по исследованию гомогенных колебательных процессов такой фактор как интенсивность перемешивания, оказывался существенным. В нашем случае в опытах с различными алкинами при изменении числа оборотов мешалки с 300 до 700 об/мин форма колебаний, а также их амплитуда меняются незначительно. Независимость характеристик процесса от интенсивности перемешивания позволяет считать, что скорости реакций в растворе не зависят от скорости диффузии

газов в жидкую фазу и, следовательно, реакции протекают в кинетической области.

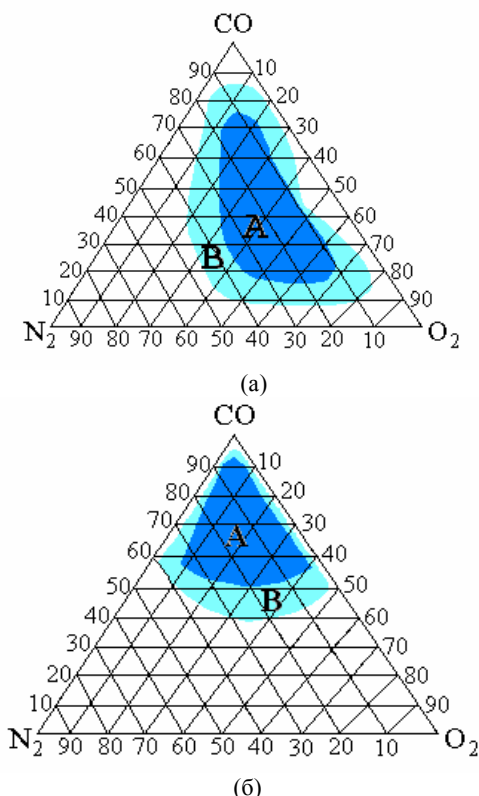


Рис. 3. Сравнение областей реализации колебаний в реакции окислительного карбонилирования метилацетилена (а) и фенилацетилена (б).

А – область устойчивых колебаний;
В – область быстротухающих колебаний.

Влияние концентраций реагентов на характеристики колебаний в реакции окислительного карбонилирования метилацетилена.

Концентрация реагентов, моль/л	Общее время опыта, мин	Объем поглощенных газов, мл	Индукционный период, мин	Объем газов, поглощенных за индукционный период, мл	Число колебаний	Период колебаний, мин	Колебания			
							E _(Pt) max	E _(Pt) min	pH max	pH min
KI										
0.10*	155	14	33	2.0	6	11	0	−20	5.4	2.9
0.20	180	13.0	—	—	12	15	180	−20	4.65	2.3
0.40	250	47.9	—	—	23	8	150	−40	5.95	2.8
0.60	60	22.3	—	—	12	4	60	−70	4.40	3.85
0.75	47	4.5	—	—	9	2	95	−20	6.00	5.5
1.0	33	3.7	—	—	7	2	60	0	5.00	4.3
PdI ₂										
0.001	250	33.5	7	4.3	15	20	145	−60	5.15	4.0
0.005	250	47.9	—	—	23	8	150	−40	5.95	2.8
0.01	38	8.7	—	—	7	3	150	5	4.8	3.7
0.015	50	15.5	—	—	10	5	20	−30	6.25	3.6

* До введения NaOAc колебаний не наблюдалось.

Изменение температуры привело к следующим результатам. При уменьшении температуры с 40 до 20°C период колебаний увеличивается, а их амплитуда и форма не меняются, и, наоборот, при повышении температуры

общее время колебаний уменьшается, и процесс заканчивается быстрее, чем в стандартном опыте.

Серия опытов с метилацетиленом была направлена на выяснение влияния растворителя

на возникновение колебательного режима в реакции (2). В качестве альтернативных растворителей были использованы этанол, изопропанол (пропан-2-ол) и *n*-бутанол (бутан-1-ол). Опыты проводились по стандартной методике.

В опытах с применением в качестве растворителя этанола и изопропанола колебаний отмечено не было. В обоих растворителях наблюдалась плохая растворимость иодида калия (поэтому концентрацию KI уменьшили

до 0.2 M, а концентрацию PdI₂ соответственно до 0.00125 M). Отмечалось незначительное поглощение газов (5–10 мл). В бутаноле растворимость иодида калия была также не очень хорошей; однако поглощение газов было уже сравнимо с таковым в опыте с использованием метанола (28–30 мл). Колебания в бутаноле носили незатухающий характер (как в стандартном опыте), но в отличие от последнего после продувки реактора исходным газом наблюдался индукционный период (рис. 4а).

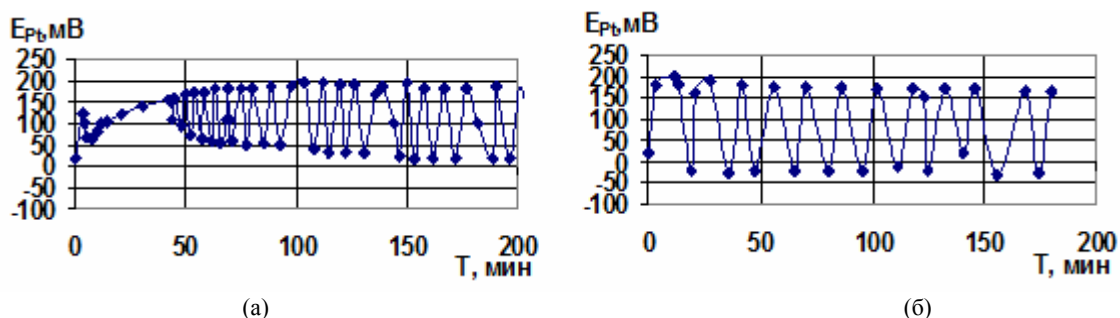


Рис. 4. Карбонилирование метилацетилена в бутаноле (а) и метаноле (б).

[KI]₀ = 0.2 M; [PdI₂]₀ = 0.00125 M; [MA]₀: [CO]₀: [O₂]₀ = 5:3:2.

Сравнение начальных концентраций реагентов, в которых наблюдаются колебания в реакции окислительного карбонилирования фенил-ацетилена и метилацетилена, дают следующую картину (рис. 5).

Таким образом, в системе PdI₂–KI–CH₃OH–CH₃C≡CH было проведено систематическое исследование реакции окислительного карбонилирования метилацетилена в метиловые эфиры метилмалеиновой и метилфумаровой кислот; определены условия возникновения режима автоколебаний потенциала платинового электрода, значений pH и скорости поглощения газов (CO, MA и O₂) (диапазон концентраций реаген-

тов); выявлены общие черты и различия колебательных режимов реакции для процессов с участием разных алкинов. Общим является сходство формы и характеристик колебаний, а различия состоят в отсутствии индукционного периода и незатухающем характере колебаний в реакции карбонилирования метилацетилена. Выявлено влияние природы катиона и растворителя на процесс карбонилирования. Показано, что растворитель имеет более сильное влияние на колебательный режим изучаемого процесса, чем иодид; показана общность механизма возникновения автоколебаний для различных алкинов.

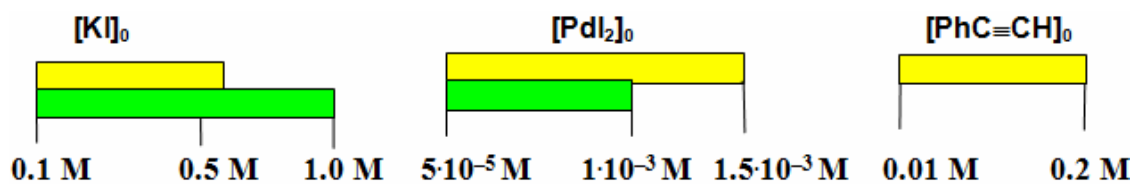
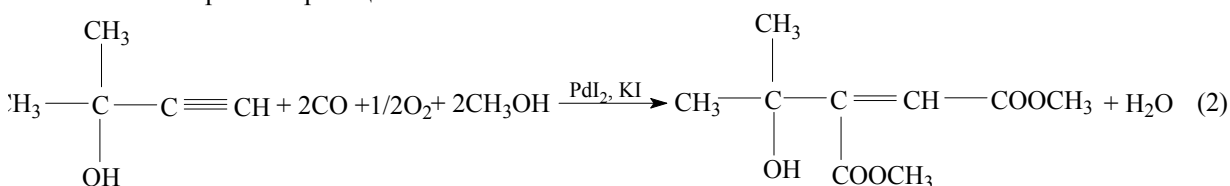


Рис. 5. Диапазоны концентраций, в которых наблюдаются колебания в реакции окислительного карбонилирования фенил- и метилацетилена.

5.4. Реакция окислительного карбонилирования диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) (2-метил-3-бутин-2-ола) в системе PdI₂–KI–CH₃OH [1, 3, 6]

Целью данной работы являлось изучение колебательного режима реакции окислительного

карбонилирования диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) (2) и выяснение влияния внешних факторов (начальных концентраций реагентов и состава газовой смеси) на появление в данном процессе колебаний и на их характеристики.



В данной системе были выявлены колебания значений pH и E_{Pt} , характеризующиеся сравнительно небольшими амплитудами (50–70 мВ и 0.5–1.0 единиц pH , соответственно) и большими периодами (30–50 мин) (рис. 6). Среди продуктов реакции были идентифицированы 3-гидрокси-3-метил-бутанон и метиловый эфир 3-метил-2-бутеновой кислоты. Ранее выполненные эксперименты позволили определить некоторые из диапазонов начальных концентраций реагентов и составов газовой смеси, при которых в системе наблюдаются релаксационные колебания.

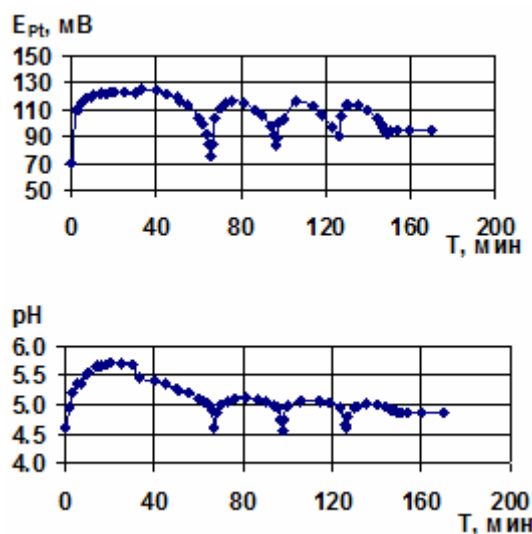


Рис. 6. Изменение потенциала E_{Pt} платинового электрода и pH в реакции карбонилирования ДМЭК в системе $PdI_2-KI-CH_3OH$. $[KI]_0 = 0.36$ М; $[PdI_2]_0 = 0.005$ М; $[ДМЭК]_0 = 0.1$ М; $[CO]_0 = 58.0\%$; $[O_2]_0 = 38.8\%$; $[N_2]_0 = 3.20\%$.

Было проведено исследование влияния начальной концентрации KI на процесс. $[KI]_0$ варьировали от 0.032 до 0.048 М. Концентрации других реагентов были постоянны: $[PdI_2]_0 = 0.005$ М; $[ДМЭК]_0 = 0.1$ М; $[CO]_0:[O_2]_0 = 3:2$. Колебания наблюдались в диапазоне $[KI]_0 = 0.036 \div 0.048$ М. При концентрации $[KI]_0 = 0.048$ М период колебаний значительно увеличивается, составляя 40 мин, амплитуда остается постоянной. Значения потенциала платинового электрода E_{Pt} лежат в пределах 70–120 мВ, pH находится в области 4.5–5.4 (рис. 7).

Опыты по выяснению влияния начальной концентрации PdI_2 проводились в интервале концентраций $[PdI_2]_0 = 0.0033 \div 0.0061$ М. Концентрации других реагентов были постоянны: $[KI]_0 = 0.4$ М и $[ДМЭК]_0 = 0.1$ М, $[CO]_0:[O_2]_0 = 3:2$. Уменьшение концентрации иодида палладия приводит к уменьшению числа колебаний. Кроме того, при понижении концентрации наблюдается увеличение периода колебаний и амплитуды. Значения E_{Pt} находятся в интервале

60–130 мВ (рис. 8). Увеличение концентрации PdI_2 приводит к практическому отсутствию колебаний, что говорит о приближении к верхней границе области концентраций, в которой реализуется колебательный режим. При трехкратном уменьшении $[PdI_2]_0$ период колебания возрастает с 15 до 60 мин.

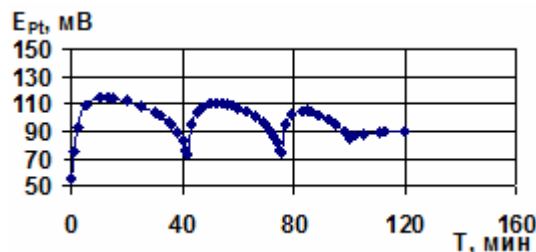


Рис. 7. Окислительное карбонилирование диметилэтилкарбинола в системе $PdI_2-KI-CH_3OH$. $[KI]_0 = 0.44$ М; $[PdI_2]_0 = 0.005$ М; $[ДМЭК]_0 = 0.1$ М; $[CO]_0:[O_2]_0 = 3:2$.

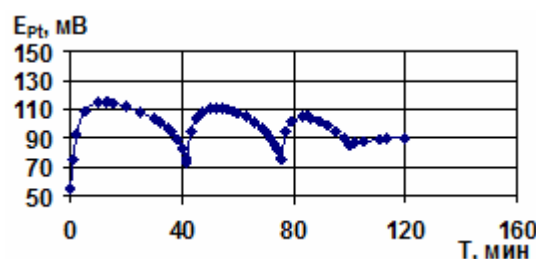
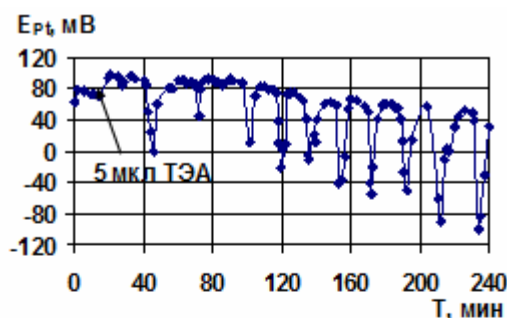
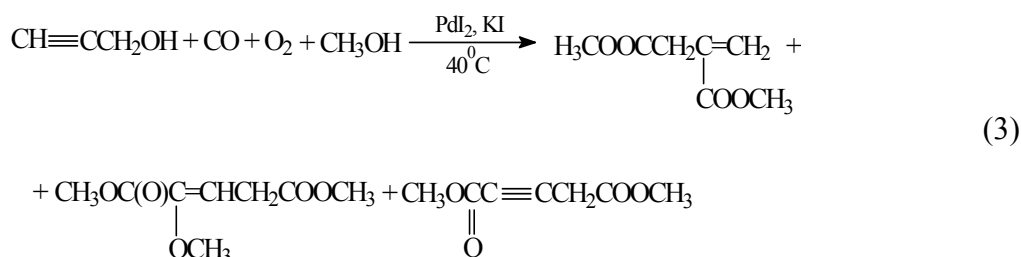


Рис. 8. Окислительное карбонилирование диметилэтилкарбинола в системе $PdI_2-KI-CH_3OH$. $[KI]_0 = 0.4$ М; $[PdI_2]_0 = 0.0033$ М; $[ДМЭК]_0 = 0.1$ М; $[CO]_0:[O_2]_0 = 3:2$.

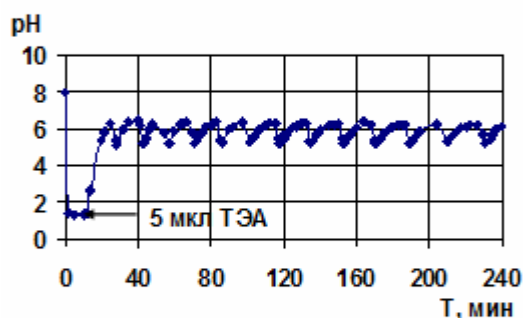
Таким образом, при изучении реакции окислительного карбонилирования ДМЭК было установлено, что в исследуемых условиях четкие релаксационные колебания наблюдаются при концентрации $[PdI_2]_0 = 0.0033 \div 0.0061$ М, достигая максимума количества колебаний при $[PdI_2]_0 = 0.005$ М; при уменьшении концентрации $[PdI_2]_0$ период колебания и амплитуда увеличиваются; колебания наблюдались в диапазоне $[KI]_0 = 0.036 \div 0.048$ М, максимум амплитуды наблюдался при концентрации $[KI]_0 = 0.048$ М; увеличение начальной концентрации CO в диапазоне 44–94% приводит к увеличению амплитуды и периода колебаний.

5.5. Реакция карбонилирования пропаргилового спирта в системе $PdI_2-KI-CH_3OH$ до диметилового эфира итаконовой кислоты [7, 8]

Колебательный режим был обнаружен в реакции окислительного карбонилирования еще одного алкинола – пропаргилового спирта (ПС) в системе $KI-PdI_2-CO-O_2-CH_3OH$; данный процесс сопряжен с реакцией окисления CO в CO_2 (3) (рис. 9).



(а)



(б)

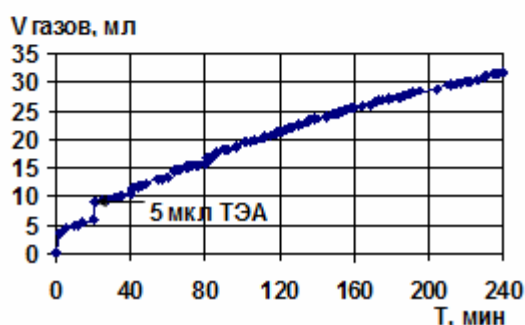


Рис. 9. Изменение значений E_{Pt} (а), pH (б) и объемов поглощенных газов (в) в ходе процесса карбонилирования пропаргилового спирта в системе $\text{PdI}_2\text{--KI--CH}_3\text{OH}$.

$[\text{KI}]_0 = 0.4 \text{ M}$; $[\text{PdI}_2]_0 = 0.01 \text{ M}$; $[\text{ПС}]_0 = 0.068 \text{ M}$;
 $[\text{CO}]_0 = 60.5\%$; $[\text{O}_2]_0 = 38.8\%$; $[\text{N}_2]_0 = 0.7\%$;
 $V_{\text{СН}_3\text{ОН}} = 10 \text{ мл}$.

В качестве основного продукта реакции был обнаружен диметиловый эфир итаконовой кислоты. Кроме того, методом масс-спектрометрии удалось идентифицировать следующие соединения: диметиловый эфир пентин-2-диовой кислоты и диметиловый эфир 2-метоксипентен-2-диовой кислоты.

Колебательный режим реакции карбонилирования пропаргилового спирта наблюдается при: $[\text{PdI}_2]_0 = 0.005\div 0.035 \text{ M}$, $[\text{KI}]_0 = 0.2\div 0.45 \text{ M}$, $[\text{CO}]_0 = 60\div 93\%$, $[\text{ПС}]_0 < 0.6 \text{ M}$.

Опыты с изменением концентраций катализатора и количеств субстрата сопровождаются падением значений pH до величин, меньших 1. Для того чтобы вернуть систему в рабочую область параметров, приходится вводить дополнительные количества основания (триэтиламина), что усложняет систему и отрицательно сказывается на воспроизводимости опытов. Было обнаружено присутствие в одном процессе двух серий колебаний, различающихся по периоду и амплитуде (рис. 10). Была предложена предварительная схема процесса, которая могла бы объяснить образование основных продуктов [7]. Данная схема подразумевает наличие в системе нескольких сопряженных процессов: реакции окисления CO до CO_2 , реакции аддитивного карбонилирования ПС до диметилового эфира итаконовой кислоты и реакции окислительного карбонилирования ПС до эфиров двух других дикислот. Такое протекание реакции явилось для нас неожиданным, поскольку ранее изученные нами реакции в сходных системах ($\text{KI--PdI}_2\text{--CO--O}_2\text{--фенилацетилен}$ или метилацетилен ; $\text{LiBr--PdBr}_2\text{--CO--O}_2\text{--фенилацетилен}$ или метилацетилен ; $\text{LiBr--PdBr}_2\text{--H}_2\text{O--}(\text{CH}_3)_2\text{CO--O}_2\text{--CO}$) [1, 3, 6, 9] относились к процессам исключительно окислительного карбонилирования алкинов.

Механизм образования продуктов реакции карбонилирования пропаргилового спирта кратко можно представить следующими брутто-уравнениями маршрутов процесса (4)–(7) [7].

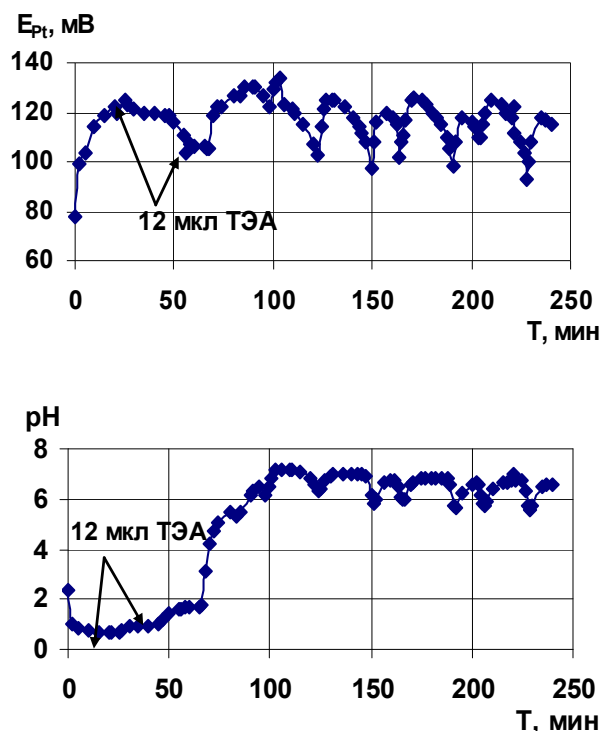
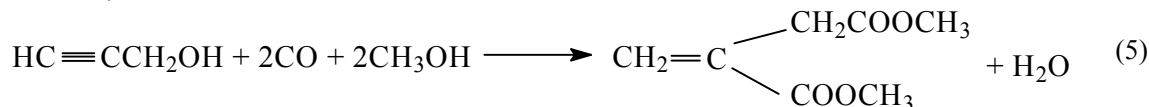


Рис. 10. Карбонилирование пропаргилового спирта в системе $\text{PdI}_2\text{--KI--CH}_3\text{OH}$.
 $[\text{KI}]_0 = 0.4 \text{ M}$; $[\text{PdI}_2]_0 = 0.01 \text{ M}$; $[\text{PC}]_0 = 0.1 \text{ M}$; $[\text{CO}]_0 = 55.9\%$; $[\text{O}_2]_0 = 39.4\%$; $[\text{N}_2]_0 = 4.7\%$.

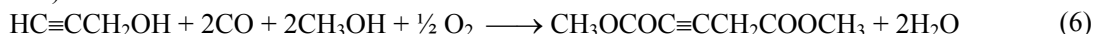
Брутто-уравнение 1 маршрута (окисление монооксида углерода):



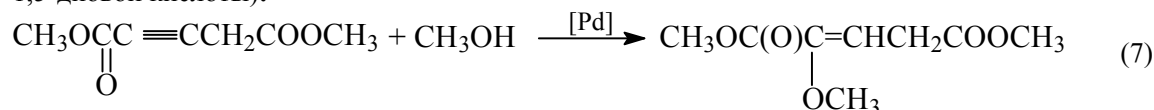
Брутто-уравнение 2 маршрута (образование диметилового эфира итаконовой кислоты):



Брутто-уравнение 3 маршрута (образование диметилового эфира 2-пентин-1,5-диовой кислоты):



Брутто-уравнение 4 маршрута (образование диметилового эфира 2-метокси-2-пентен-1,5-диовой кислоты):



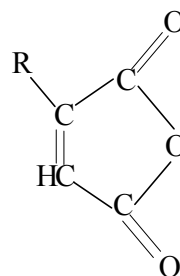
В качестве выводов можно отметить, что обнаружена новая колебательная система – сопряженный процесс окисления CO в CO_2 и карбонилирования пропаргилового спирта (ПС) в системе $\text{KI--PdI}_2\text{--CO--O}_2\text{--CH}_3\text{OH}$; определены границы концентраций реагентов и составов газовой смеси, в которых реализуется колебательный режим реакции – колебания наблюдаются при $[\text{PdI}_2]_0 = 0.005\div 0.035 \text{ M}$, $[\text{KI}]_0 = 0.2\div 0.45 \text{ M}$, $[\text{CO}]_0 = 60\div 93\%$ и $[\text{PC}]_0 < 0.6 \text{ M}$, изменение данных параметров влияет на изменение периода и амплитуды колебаний; идентифицированы продукты и предложен предварительный механизм протекающей реакции.

5.6. Реакция окислительного карбонилирования метилацетилена и фенилацетилена в системе $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--H}_2\text{O--}(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ до цитраконового и фенилмалеинового ангидридов [9]

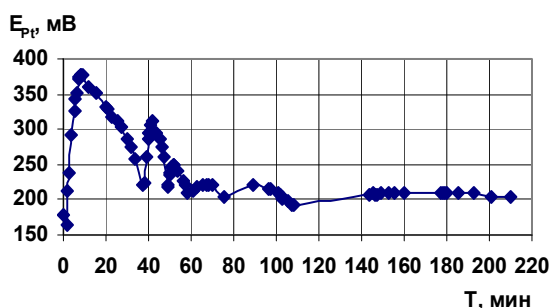
В исследуемой системе (8) были обнаружены автоколебания значений потенциала платинового электрода (E_{Pt}) и pH, а также характерная ступенчатая форма кривой поглощения смеси газов (CO , O_2) (рис. 11, 12). Было изучено влияние состава исходной газовой смеси на характер колебаний. Установлено, что колебания в системе с фенилацетиленом наблюдаются при соотношении $[\text{CO}]_0:[\text{O}_2]_0 = 1:1.1$. С увеличением доли кислорода в исходной газовой смеси ($[\text{CO}]_0:[\text{O}_2]_0 = 1:2$;

$[\text{CO}]_0:[\text{O}_2]_0 = 1:3$), система начинает смещаться в область больших значений pH и меньших значений $E_{\text{рт}}$, увеличиваются период и уменьшается амплитуда колебаний (рис. 11). В

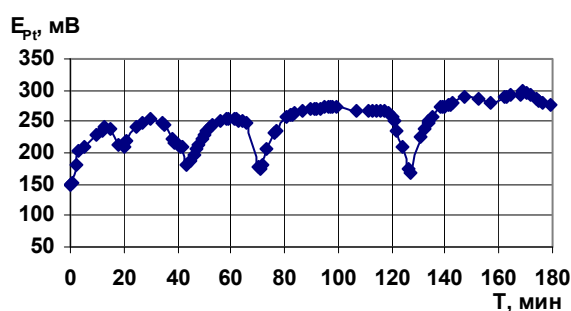
качестве основных продуктов при карбонилировании ФА удалось идентифицировать: фенилмалеиновый ангидрид и 4-метил-3-пентен-2-он.



(8)



(a)



(б)

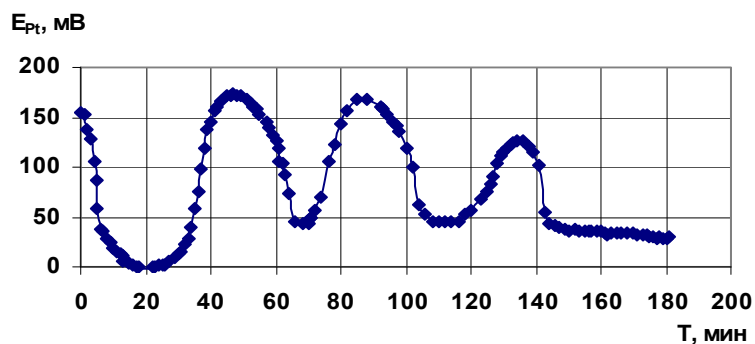
Рис. 11. Влияние состава газов на режим колебаний в реакции окислительного карбонилирования фенилацетилена в системе $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-H}_2\text{O-(CH}_3)_2\text{CO}$. (a) $[\text{CO}]_0:[\text{O}_2]_0 = 1:1.1$; (б) $[\text{CO}]_0:[\text{O}_2]_0 = 1:3$ (остальные условия одинаковые: $[\text{LiBr}]_0 = 0.2 \text{ M}$; $[\text{PdBr}_2]_0 = 0.01 \text{ M}$; $[\text{ФА}]_0 = 0.1 \text{ M}$; $V_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}} = 10 \text{ мл}$; $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0.75 \text{ M}$).

В качестве основных продуктов при карбонилировании МА удалось идентифицировать: цитраконовый ангидрид, 3,4-диметил-2-циклопентен-1-он, 3-метил-4-пропил-2,5-фурандион.

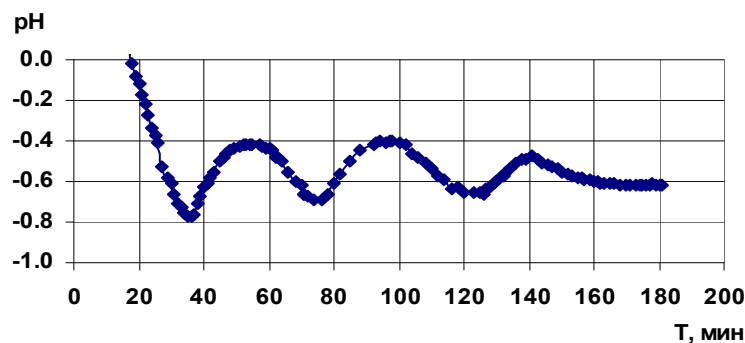
Изменение состава газа за время опыта (около 120–180 мин) не превышало 5–7% об., поэтому опыты с МА проводились в закрытой по газу системе. В опытах с метилацетиленом варьировались состав газовой смеси, концентрации PdBr_2 и H_2O . При исследовании системы $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-O}_2\text{-CO-MA-(CH}_3)_2\text{CO-вода}$ было показано, что наиболее ярко выраженные колебания pH и $E_{\text{рт}}$ наблюдались при составе $[\text{MA}]_0:[\text{CO}]_0:[\text{O}_2]_0 = 5:3:2$, $[\text{PdBr}_2]_0 = 0.01 \text{ M}$ и начальной концентрации $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 0.73 \text{ M}$ (рис. 12).

Была предложена предварительная схема механизма окислительного карбонилирования ФА в ангидрид фенилмалеиновой кислоты [8], которую можно представить в обобщенном виде следующим образом (рис. 13).

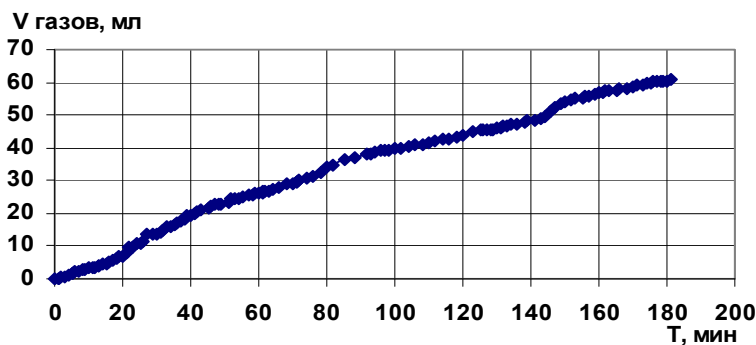
В результате проведенных исследований была выявлена область появления колебаний в системах $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-O}_2\text{-CO-(CH}_3)_2\text{CO-H}_2\text{O-фенилацетилен (метилацетилен)}$; показано, что существенное влияние на наличие и характеристики колебательного режима оказывает изменение начальных концентрации воды, катализатора и состава исходного газа (небольшой избыток кислорода по отношению к CO).



(а)



(б)



(в)

Рис. 12. Изменение значений E_{pt} (а), pH (б) и количества поглощенного газа (в) в реакции окислительного карбонилирования метилацетилена в системе $PdBr_2-LiBr-H_2O-(CH_3)_2CO$.
 $[LiBr]_0 = 0.2 \text{ M}$; $[PdBr_2]_0 = 0.01 \text{ M}$; $V_{(CH_3)_2CO} = 10 \text{ мл}$; $[MA]_0:[CO]_0:[O_2]_0 = 5:3:2$; $[H_2O]_0 = 0.73 \text{ M}$.

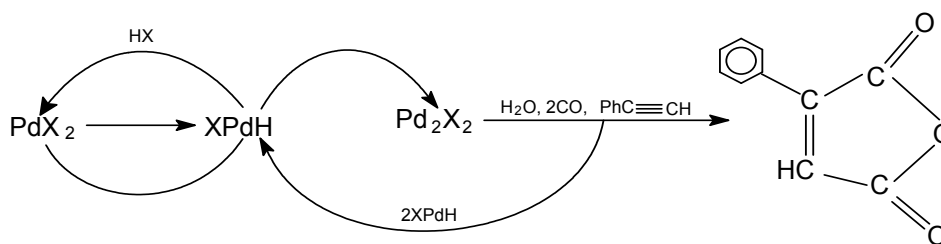


Рис. 13. Схема механизма окислительного карбонилирования фенилацетилена в ангидрид фенилмалеиновой кислоты.

5.7. Реакция окислительного карбонилирования фенилацетилена и метилацетилена в системах $PdHal_2-LiI(LiBr)-CH_3OH$ и $PdHal_2-KI(KBr)-CH_3OH$ до фенил(метил)-малеатов и фенил(метил)-фумаратов

Полученные ранее на кафедре ХТООС МИТХТ им. М.В. Ломоносова данные [1–3] показывают, что в системах $KI-PdI_2$ -фенилацетилен

(ФА) и $KI-PdI_2$ -метилацетилен (МА) наблюдаются развитые релаксационные автоколебания E_{pt} и pH, которым соответствуют ступенчатые кривые поглощения смеси газов. Мы провели серию экспериментов по варьированию каталитической системы $PdHal_2-MHal$, где M – Li, K; Hal – I, Br, Cl. Полученные результаты представлены ниже.

Замена аниона в составе катализатора

В результате проведенных экспериментов было показано, что при замене PdI_2 на PdCl_2 также наблюдаются устойчивые колебания $E_{\text{рт}}$ и pH , однако для выхода на режим колебаний при карбонилировании МА необходимо вводить основание – триэтиламин (ТЭА) (рис. 14). Опыты с ФА в данной системе успешно протекали и без добавок ТЭА (рис. 15).

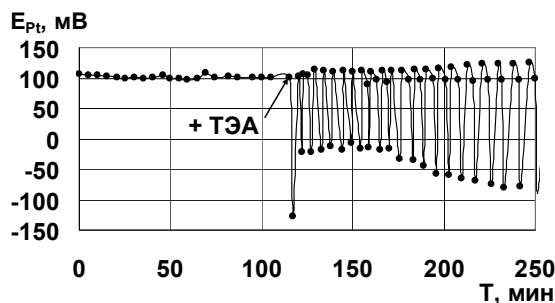


Рис. 14. Окислительное карбонилирование МА в системе $\text{KI} - \text{PdCl}_2$
 $[\text{KI}]_0 = 0.4 \text{ M}$; $[\text{PdCl}_2]_0 = 0.05 \text{ M}$; $[\text{ТЭА}]_0 = 0.003 \text{ M}$;
 $V_{\text{СНЗОН}} = 10 \text{ мл}$; $[\text{МА}]_0 : [\text{CO}]_0 : [\text{O}_2]_0 = 5:3:2$.

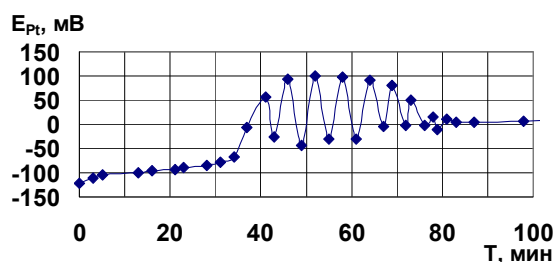


Рис. 15. Окислительное карбонилирование ФА в системе $\text{KI} - \text{PdCl}_2$
 $[\text{KI}]_0 = 0.4 \text{ M}$; $[\text{PdCl}_2]_0 = 0.05 \text{ M}$; $[\text{ФА}]_0 = 0.1 \text{ M}$;
 $V_{\text{СНЗОН}} = 10 \text{ мл}$; $[\text{CO}]_0 : [\text{O}_2]_0 = 1:1$.

В каталитической системе $\text{KI} - \text{PdBr}_2$ также наблюдались концентрационные колебания, они продолжались в среднем около 2 ч, однако протекали при немного более низких значениях pH , равных 3.0–4.0. Эти опыты проводили с использованием ФА (рис. 16) и МА (рис. 17) в качестве субстрата.

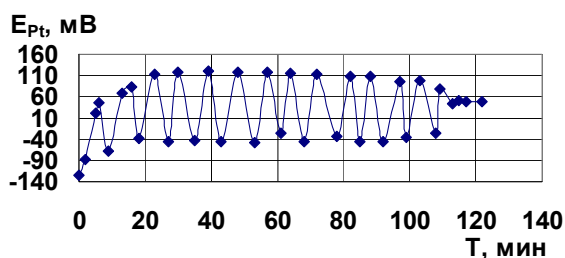


Рис. 16. Окислительное карбонилирование ФА в системе $\text{KI} - \text{PdBr}_2$
 $[\text{KI}]_0 = 0.4 \text{ M}$; $[\text{PdBr}_2]_0 = 0.05 \text{ M}$; $[\text{ФА}]_0 = 0.1 \text{ M}$;
 $V_{\text{СНЗОН}} = 10 \text{ мл}$; $[\text{CO}]_0 : [\text{O}_2]_0 = 1:2$.

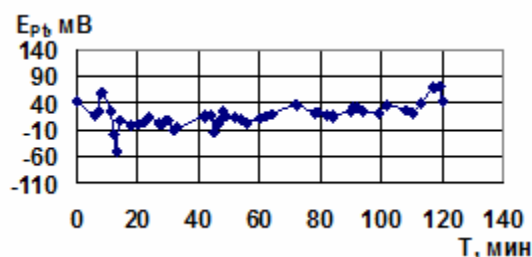
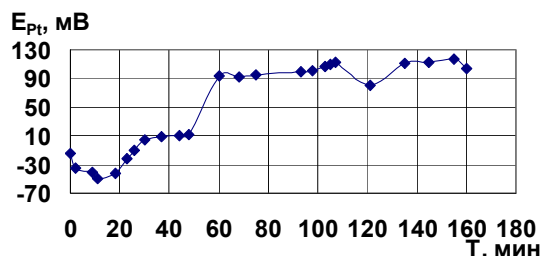


Рис. 17. Опыт по окислительному карбонилированию МА в системе $\text{KI} - \text{PdBr}_2$
 $[\text{KI}]_0 = 0.4 \text{ M}$; $[\text{PdBr}_2]_0 = 0.05 \text{ M}$; $V_{\text{СНЗОН}} = 10 \text{ мл}$;
 $[\text{МА}]_0 : [\text{CO}]_0 : [\text{O}_2]_0 = 5:3:2$.

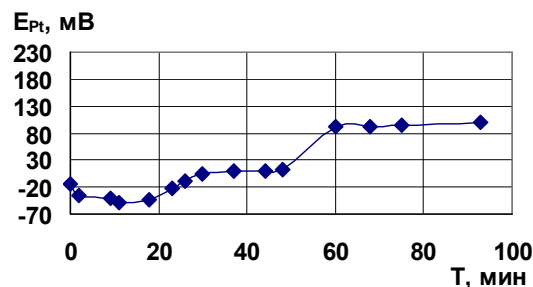
Из полученных данных можно сделать вывод о том, что природа аниона влияет на характеристики (период, амплитуда) колебаний.

Исследование систем, содержащих бромиды калия и лития

Во всех опытах предыдущей серии в реакционной системе присутствовали иодид-анионы, это, как может показаться на первый взгляд, обеспечивает необходимые условия для возникновения колебаний в системе. Для проверки этого предположения был проделан ряд экспериментов, в которых иодид-анион вводили только в составе PdI_2 , а вместо иодида калия использовали бромиды калия и лития. Ни в одном опыте этой серии колебаний зафиксировано не было, что может говорить о более сложном, чем предполагалось изначально, характере влияния иодид-анионов в системе.



(а)



(б)

Рис. 18. Окислительное карбонилирование ФА в системах $\text{LiBr} - \text{PdI}_2$ (а) и $\text{KBr} - \text{PdI}_2$ (б)
 $[\text{LiBr}]_0 = 0.4 \text{ M}$; $[\text{KBr}]_0 = 0.4 \text{ M}$; $[\text{PdI}_2]_0 = 0.05 \text{ M}$;
 $[\text{ФА}]_0 = 0.1 \text{ M}$; $V_{\text{СНЗОН}} = 10 \text{ мл}$; $[\text{CO}]_0 : [\text{O}_2]_0 = 1:1$.

Характер изменения E_{Pt} и pH был похожими для опытов с бромидом калия и лития, хотя абсолютные значения различались. Потенциал в начале опыта падал на 50–100 мВ, достигая к 15–20-й минуте своего минимума (–50÷–60 мВ), затем плавно рос, выходя к 60-й минуте опыта на постоянное значение (230 мВ для KBr и 100 мВ для LiBr). Значения pH падали синхронно с изменениями E_{Pt} к 15–20-й минуте опыта, оставаясь затем постоянными, или медленно уменьшаясь до 0.5–2.0 (рис.18).

Исследование систем с бромидом палладия

В этой серии экспериментов изучались системы, включающие $PdBr_2$ и LiI или LiBr. Для этой серии характерна плохая воспроизво-

димость, что, возможно, связано с узким диапазоном начальных концентраций входящих в систему реагентов, который обеспечивает наличие колебательного режима. Колебания, которые удалось зафиксировать, имеют устойчивый характер и носят черты хаотичности. Также следует отметить, что системы с $PdBr_2$ имеют довольно низкое значение pH – от 0 до 2. В начале опыта после продувки системы смесью газов часто наблюдается восстановление $PdBr_2$. В подобных случаях в опытах с МА внесение триэтиламина приводило к появлению колебаний, однако они были далеки от устойчивых (рис. 19–21). Кроме того, до конца не ясна роль триэтиламина и других оснований в процессе инициирования колебаний.

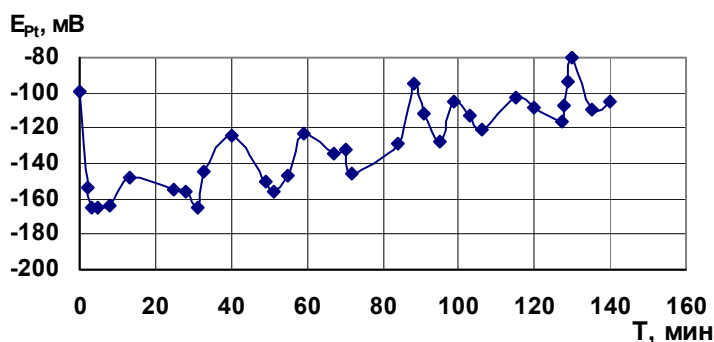


Рис. 19. Окислительное карбонилирование ФА в системе LiI– $PdBr_2$.
 $[LiI]_0 = 0.4$ М; $[PdBr_2]_0 = 0.05$ М; $[ФА]_0 = 0.1$ М; $V_{CH_3OH} = 10$ мл; $[CO]_0:[O_2]_0 = 3:2$.

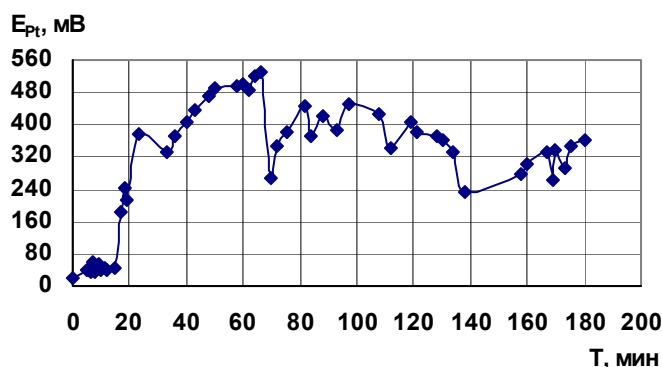


Рис. 20. Окислительное карбонилирование ФА в системе LiBr– $PdBr_2$.
 $[LiBr]_0 = 0.4$ М; $[PdBr_2]_0 = 0.05$ М; $[ФА]_0 = 0.1$ М; $V_{CH_3OH} = 10$ мл; $[CO]_0:[O_2]_0 = 3:2$.

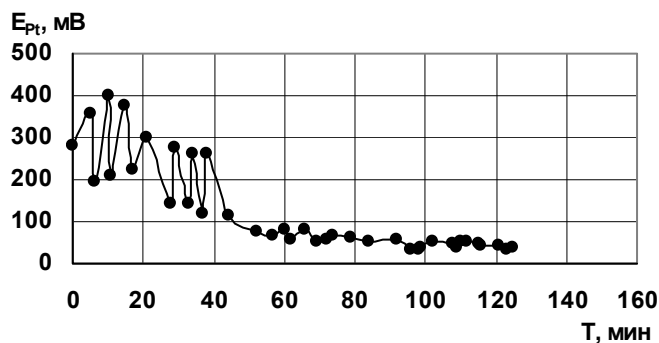


Рис. 21. Окислительное карбонилирование МА в системе LiBr– $PdBr_2$.
 $[LiBr]_0 = 0.4$ М; $[PdBr_2]_0 = 0.05$ М; $[ТЭА]_0 = 0.003$ М; $V_{CH_3OH} = 10$ мл; $[МА]_0:[CO]_0:[O_2]_0 = 5:3:2$.

В ходе выполнения исследований в были обнаружены колебания в процессе метанольных растворах, содержащих $PdBr_2$, поглощения смеси газов (рис. 22).

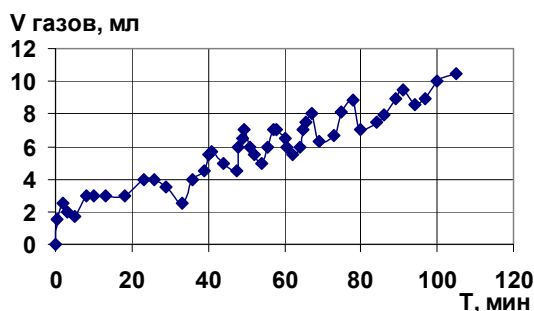


Рис. 22. Колебательный феномен, наблюдающийся при поглощении смеси газов в опытах по окислительному карбонилированию ФА в системе LiBr-PdBr_2 .
 $[\text{LiBr}]_0 = 0.4 \text{ M}$; $[\text{PdBr}_2]_0 = 0.01 \text{ M}$; $[\text{ФА}]_0 = 0.1 \text{ M}$;
 $V_{\text{СНЗОН}} = 10 \text{ мл}$.

Этот эффект был также обнаружен в экспериментах по карбонилированию алкинов, проводимых в некоторых других системах, содержащих PdBr_2 . Этот факт, интересный сам по себе, может свидетельствовать о схожести механизмов реакции карбонилирования с участием бромида палладия в разных реакционных системах. Для его строгого подтверждения и объяснения требуются дальнейшие эксперименты.

В заключение можно сказать, что среди исследованных систем обнаружены устойчивые колебания E_{Pt} и pH в реакциях окислительного карбонилирования ФА и МА до метиловых эфиров фенил(метил)-малеиновой и фенил(метил)-фумаровой кислот в присутствии KI и галогенида палладия в реакционном растворе; нерегулярные колебания в системах, включающих PdBr_2 ; и отсутствие колебаний в системах $\text{PdI}_2\text{-K(Li)Br}$. Обнаружен также колебательный феномен поглощения смеси газов в опытах с использованием PdBr_2 .

5.8. Реакция окислительного карбонилирования терминальных алкинов состава C_9 , C_{10} и C_{12} в системе $\text{PdI}_2\text{-KI-CH}_3\text{OH}$

В недавно проведенных экспериментах было показано, что терминальные алкины – 1-нонин, 1-децин и 1-додецин проявляют развитые колебания величин E_{Pt} , pH и количества поглощенного газа (рис. 23). На кривой поглощения газовой смеси явно просматривается характерная для колебательных процессов «ступенчатость». Следует отметить, что для начала колебаний приходилось вводить в систему порцию триэтиламина (3–5 мкл). Колебания, полученные в стандартных условиях, несколько отличались в зависимости от природы алкина.

В данное время проводится идентификация продуктов изучаемых реакций, а также исследование влияния начальных концентраций реагентов, входящих в систему, на характеристики колебаний. Уже сейчас можно утверждать, что феномен концентрационных колебаний прояв-

ляется в широком диапазоне терминальных алкинов – от метилацетилен до 1-додецина. Это может свидетельствовать о существовании единого механизма возникновения колебаний в реакциях окислительного карбонилирования различных алкинов.

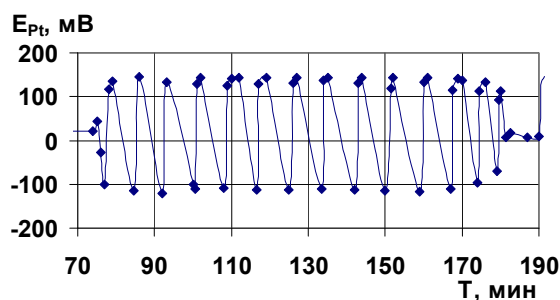


Рис. 23. Изменение потенциала платинового электрода в процессе окислительного карбонилирования 1-нонина в системе $\text{PdI}_2\text{-KI-CH}_3\text{OH}$. $[\text{KI}]_0 = 0.4 \text{ M}$; $[\text{PdI}_2]_0 = 0.01 \text{ M}$;
 $[\text{1-нонин}]_0 = 0.1 \text{ M}$; $[\text{CO}]_0:[\text{O}_2]_0 = 3:2$.

6. Математическое моделирование колебательных процессов

До сих пор стадии синтеза малеатов рассматривали в рамках линейного механизма, считая одну из первых стадий взаимодействия PdI_2 с $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ (и CO) необратимой [10, 11]. Образование двух молекул HPdI вряд ли происходит в одном элементарном акте. Судя по всем приведенным результатам и учитывая информацию о гипотезах, сформулированных в литературе для других процессов карбонилирования, можно было полагать, что реакционная сеть процесса окислительного карбонилирования в условиях колебательного режима при наличии большого числа нелинейных стадий будет весьма большой.

К сожалению, подходы к выдвижению гипотез для потенциально колебательных процессов пока не развиты. Сложнейшей и пока нерешенной проблемой является и метод поиска констант по экспериментальным данным. Если попытка описать процесс, протекающий в режиме автоколебаний, с помощью кинетической модели, полученной из гипотетического механизма, оказывается неудачной, то всегда есть альтернатива: либо гипотетический механизм не содержит нужных стадий, либо не найдены «правильные» значения констант для рассматриваемых стадий.

Реакционная сеть процесса окислительного карбонилирования фенилацетилена, составленная нами на основе литературных данных и наших экспериментов, состоит из 32 элементарных и псевдоэлементарных стадий.

Выбрав в качестве базовых стадии зарождения активных комплексов Pd(I) , карбонилирования, автокатализа и окисления гидридов (всего 8 стадий), комбинируя их и дополняя получающиеся варианты для сбалансирован-

ности механизмов по всем входящим в них интермедиатам, мы получили набор, состоящий из 350 механизмов [12]. Исследовать все механизмы подробно, не имея приемлемого алгоритма подбора k_i , было невозможно. Поэтому в первом варианте мы ограничились рассмотрением набора из 10 механизмов, наиболее приемлемых с химической точки зрения. Константы для этих моделей были найдены перебором. Среди этих механизмов установлены такие, которые при численном интегрировании соответствующих систем дифференциальных уравнений при заданных начальных концентрациях реагентов давали периодические решения (т. е. обнаруживали колебания, сходные с экспериментальными). Всего таких механизмов было найдено 4, еще в двух картина изменений концентраций реагентов потенциально близка к колебательной.

Более подробно результаты математического моделирования приведены в работах [1, 3, 12]. Здесь приведены лишь самые общие результаты.

Моделирование было выполнено с помощью пакета программ STEP, любезно предоставленного нам сотрудниками Института математики СО РАН [13]. Как видно из рис. 24, 25, нам удалось добиться качественного соответствия исследуемых моделей и экспериментальных данных. В дальнейшем нам предстоит попробовать перейти на количественный уровень описания наблюдаемых в натурных опытах феноменов.

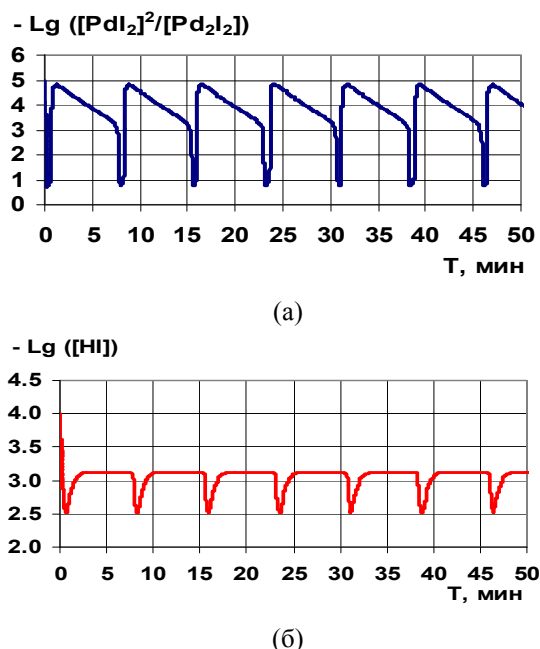
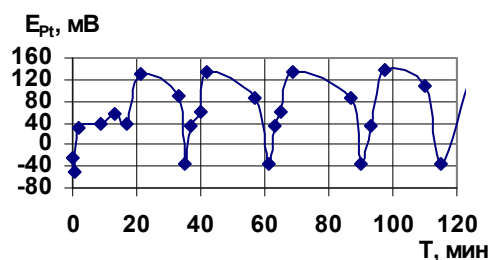
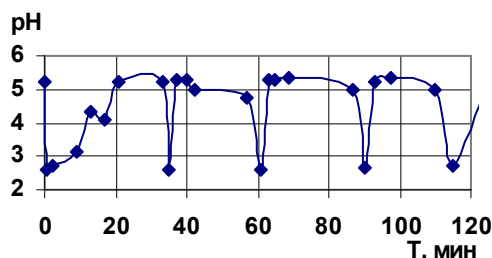


Рис. 24. Результаты математического моделирования реакции окислительного карбонилирования фенилацетилена – решение системы дифференциальных уравнений: (а) $-\lg \frac{[\text{PdI}_2]^2}{[\text{Pd}_2\text{I}_2]}$; (б) $-\lg [\text{HI}]$.



(а)



(б)

Рис. 25. Колебания значений E_{pt} (а) и pH (б) в процессе окислительного карбонилирования фенилацетилена.
 $[\text{KI}]_0 = 0.4 \text{ M}$; $[\text{ФА}]_0 = 0.1 \text{ M}$; $[\text{CO}]_0 : [\text{O}_2]_0 = 3:2$;
 $[\text{PdI}_2]_0 = 0.005 \text{ M}$.

Из набора гипотетических механизмов окислительного карбонилирования алкинов, предложенных ранее [12], мы выбрали несколько механизмов для проверки наличия в них стационарных состояний с использованием теории дефицитности реакционных сетей и теоретико-графового подхода, разработанных Ф. Хорном, Р. Джексоном и М. Файнбергом [14–18]. Эти методы позволяют по структуре реакционной сети определить, может ли данная система содержать в фазовом пространстве стационарные точки, замкнутые траектории и, следовательно, быть потенциально способной к нетривиальному динамическому поведению.

В первом из упомянутых методов определяется некий положительный индекс, названный авторами дефицитностью реакционной сети σ :

$$\sigma = n - l - s,$$

где n – число комплексов в данной сети; l – количество классов связности; s – ранг реакционной сети.

Комплексом называется совокупность реагентов, расположенных слева или справа от реакционной стрелки; классом связности – цепочка реакций, связанных одинаковыми комплексами (причем каждый комплекс должен быть представлен в пределах данной сети только один раз); рангом сети – ранг стехиометрической матрицы веществ, входящих в данную реакционную сеть.

Второй метод заключается в изображении реакционной системы в виде специального графа, названного авторами графом связи

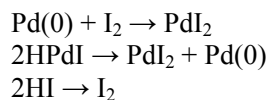
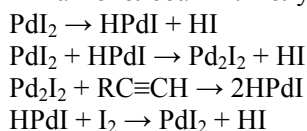
вещество – комплекс (Species–Complex–Linkage Graph; SCL-Graph).

Используя описанные подходы, мы проанализировали выбранные механизмы реакции окислительного карбонилирования алкинов. В качестве примера рассмотрим результаты анализа механизма № 1.

Механизм № 1

1. $\text{PdI}_2 + \{\text{CO}\} + \{\text{H}_2\text{O}\} \rightarrow \text{HPdI} + \{\text{CO}_2\} + \text{HI}$
2. $\text{PdI}_2 + \text{HPdI} \rightarrow \text{Pd}_2\text{I}_2 + \text{HI}$
3. $\text{Pd}_2\text{I}_2 + \{2\text{CO}\} + \text{RC}\equiv\text{CH} + \{2\text{CH}_3\text{OH}\} \rightarrow \{\text{Продукты}\} + 2\text{HPdI}$
4. $\text{HPdI} + \text{I}_2 \rightarrow \text{PdI}_2 + \text{HI}$
5. $\text{Pd}(0) + \text{I}_2 \rightarrow \text{PdI}_2$
6. $2\text{HPdI} + \{1/2\text{O}_2\} \rightarrow \text{PdI}_2 + \text{Pd}(0) + \{\text{H}_2\text{O}\}$
7. $2\text{HI} + \{1/2\text{O}_2\} \rightarrow \text{I}_2 + \{\text{H}_2\text{O}\}$

Запишем его, исключив вещества, заключенные в круглые скобки – изменение концентрации их в ходе опыта незначительно или оно не оказывает заметного влияния на режим автоколебаний. Получим систему вида:



Эта система содержит 12 комплексов: (PdI_2) , $(\text{HPdI} + \text{HI})$, $(\text{PdI}_2 + \text{HPdI})$, $(\text{Pd}_2\text{I}_2 + \text{HI})$, $(\text{Pd}_2\text{I}_2 + \text{RC}\equiv\text{CH})$, (2HPdI) , $(\text{HPdI} + \text{I}_2)$, $(\text{PdI}_2 + \text{HI})$, $(\text{Pd}(0) + \text{I}_2)$, $(\text{PdI}_2 + \text{Pd}(0))$, (2HI) , (I_2) .

Сеть имеет 5 классов связности: $\text{L}_1 = \{\text{Pd}(0) + \text{I}_2; \text{PdI}_2; \text{HPdI} + \text{HI}\}$; $\text{L}_2 = \{\text{PdI}_2 + \text{HPdI}; \text{Pd}_2\text{I}_2 + \text{HI}\}$; $\text{L}_3 = \{\text{Pd}_2\text{I}_2 + \text{RC}\equiv\text{CH}; 2\text{HPdI}; \text{PdI}_2 + \text{Pd}(0)\}$; $\text{L}_4 = \{\text{HPdI} + \text{I}_2; \text{PdI}_2 + \text{HI}\}$; $\text{L}_5 = \{2\text{HI}; \text{I}_2\}$.

SCL-граф данной системы представлен на рис. 26. Граф такой сложной системы, какой является механизм № 1, содержит несколько циклов и не может быть изображен целиком на плоскости. Поэтому на рис. 26 дуга $\text{HI} - \text{L}_2$ располагается над плоскостью рисунка. Анализ графа показывает, что данная система может иметь стационарные состояния: она содержит наряду с циклами специального вида (о- и s-циклы) циклы, не принадлежащие ни к одному из специальных классов. А это, согласно подходу, разработанному М. Файнбергом, может означать, что система потенциально способна к нетривиальному поведению.

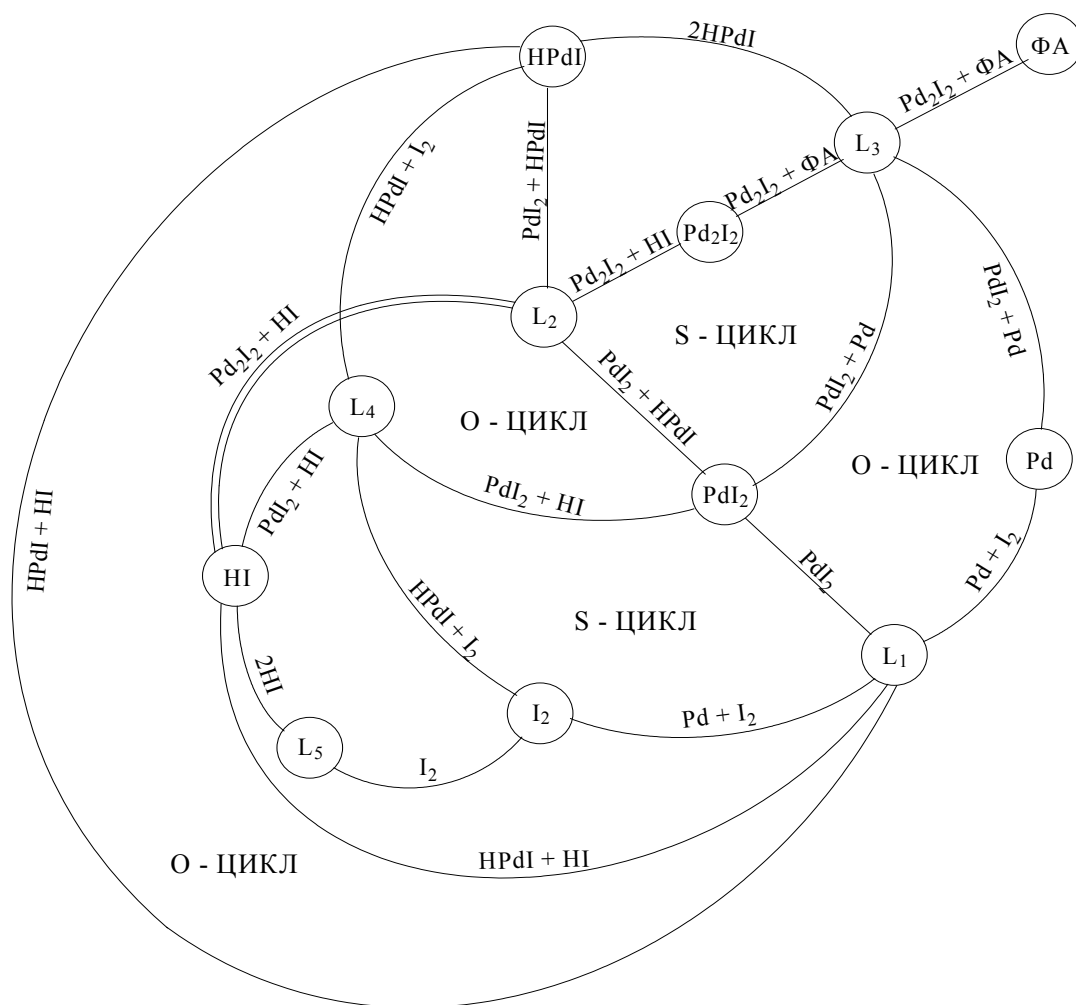


Рис. 26. SCL-граф механизма № 1.

Тот же самый вывод можно сделать, используя теоремы дефицитности сетей [17, 18].

	PdI ₂	HPdI	HI	Pd ₂ I ₂	Pd	I ₂	RC≡CH
1	-1	1	1	0	0	0	0
2	-1	-1	1	1	0	0	0
3	0	2	0	-1	0	0	-1
4	1	-2	0	0	1	0	0
5	1	-1	1	0	0	-1	0
6	1	0	0	0	-1	-1	0
7	0	0	-2	0	0	1	0

Серией эквивалентных преобразований приводим данную стехиометрическую матрицу к треугольному виду:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 2 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -1 \\ 0 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Откуда видно, что ранг матрицы и величина s равны 5. Следовательно, $\sigma = 12 - 5 - 5 = 2$.

Согласно теореме единичной дефицитности [17], можно утверждать, что данная сеть имеет стационарные состояния, так как сумма дефицитностей отдельных классов связности равна дефицитности всей сети, как того и требует теорема о единичном дефиците.

Итак, анализ представленного гипотетического механизма по методу М. Файнберга показывает, что данная система может иметь в области фазового пространства стационарные точки, что, в свою очередь, может говорить о наличии колебательных режимов в течение реакции. Эти режимы нам удалось обнаружить, как было сказано выше, в 4-х моделях изучаемого процесса.

Выводы

В ходе проведенных в последнее время исследований удалось обнаружить целый ряд новых колебательных реакций окислительного карбонилирования непредельных соединений:

- ацетилена в эфиры малеиновой и фумаровой кислот в системе $\text{PdBr}_2\text{--HBr--PPh}_3\text{--DMCO--C}_4\text{H}_9\text{OH}$;
- фенилацетилена в метиловые эфиры фенилмалеиновой и фенилфумаровой кислот в системах $\text{PdI}_2\text{--KI--CH}_3\text{OH}$ ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) и $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--CH}_3\text{OH}$ ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$);
- метилацетилена в метиловые эфиры метилмалеиновой и метилфумаровой кислот в системах $\text{PdI}_2\text{--KI--CH}_3\text{OH}$ ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$) и $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--CH}_3\text{OH}$ ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$);
- диметилэтинилкарбинола в системе $\text{PdI}_2\text{--KI--CH}_3\text{OH}$;
- пропаргилового спирта в диметиловые эфиры итаконовой кислоты и ее изомеров в

Стехиометрическая матрица данной системы выглядит следующим образом:

системе $\text{PdI}_2\text{--KI--CH}_3\text{OH}$;

- метилацетилена в цитраконовый ангидрид в системе $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--H}_2\text{O--(CH}_3)_2\text{CO}$;
- фенилацетилена в фенилмалеиновый ангидрид в системе $\text{PdBr}_2\text{--LiBr--H}_2\text{O--(CH}_3)_2\text{CO}$;
- фенилацетилена и метилацетилена в системах $\text{PdHal}_2\text{--LiI(LiBr)--CH}_3\text{OH}$ и $\text{PdHal}_2\text{--KI(KBr)--CH}_3\text{OH}$ до фенил(метил)-малеатов и фенил(метил)-фумаратов;
- терминальных алкинов состава C_9 , C_{10} и C_{12} в системе $\text{PdI}_2\text{--KI--CH}_3\text{OH}$.

В ходе исследований были получены следующие результаты:

- определены области существования колебательных режимов в нескольких открытых осцилляторах;
- предложены предварительные механизмы наблюдаемых в эксперименте явлений;
- созданы математические модели, качественно описывающие феномен колебаний в исследованных системах;
- изучается возможность влияния режима колебаний на характеристики процесса (выход целевых продуктов, селективность процесса, активность каталитической системы).

Подводя итог всего изложенного выше материала, авторам данного обзора хочется надеяться, что в результате длительной работы коллектива сотрудников кафедр ХТООС и ОХТ МИТХТ, а также работ наших коллег из Школы химического инжиниринга и современных материалов университета Ньюкасла (Великобритания), нам удалось продемонстрировать перспективность поисков новых колебательных реакций в процессах окислительного карбонилирования непредельных соединений. По нашему мнению, сейчас формируется новое направление в исследовании колебательных процессов – изучение органических реакций синтеза сложных молекул в условиях металлокомплексного катализа. Поиск новых колебательных реакций с участием соединений переходных металлов может дать интересные результаты, как с точки зрения расширения представлений о механизме протекания этих реакций, так и с практической точки зрения. Повышение выхода целевого продукта и увеличение его селективности путем использования колебательного режима; возмож-

ность разработки достаточно простого и надежного способа определения концентраций металлов в водных и неводных растворах; использование колебательных реакций для дозированной доставки лекарственных препаратов внутрь организма человека и животных; регулирование

при помощи колебательной реакции промышленных процессов – эти и многие другие, открытые в недалеком будущем, направления использования колебательных реакций делают их изучение задачей крайне полезной и перспективной.

Благодарности

Авторы выражают глубокую благодарность коллективам кафедр ХТООС и ОХТ МИТХТ имени М.В. Ломоносова, а также сотрудникам Центра коллективного пользования МИТХТ за постоянную помощь и поддержку проводимых исследований. Автор выражает благодарность профессорам Темкину О.Н., Бруку Л.Г. и Флиду В.Р. за чуткое и внимательное отношение к проводимым исследованиям, за постоянную помощь и всестороннее обсуждение возникающих в ходе работ проблем; д.ф.-м.н. Фадееву С. И., к.ф.-м.н. Гайновой И. А. (Институт математики им. С.Л. Соболева СО РАН, Новосибирск) и д.ф.-м.н. Ивановой А. Н. (Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка) за большую помощь в проведении математического моделирования, а также профессору Аллену Р. Райту из университета г. Ньюкасла (Великобритания). Отдельная благодарность студентам МИТХТ всех курсов, принимающих непосредственное участие в проводимых исследованиях.

Данные исследования выполняются при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 00-03-32037, 05-03-33151 и 09-03-01072).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Городский С.Н., Каленова Е.С., Брук Л.Г., Темкин О.Н. Окислительное карбонилирование алкинов в режиме автоколебаний // Известия АН. Сер. хим. 2003. № 7. С. 1452–1461.
2. Городский С.Н., Новакович К. Концентрационные автоколебания в процессах окислительного карбонилирования непредельных соединений. 1. Процессы окислительного карбонилирования ацетилен и фенилацетилена // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 4. С. 3–19.
3. Городский С.Н., Захаров А.Н., Кулик А.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н. Концентрационные пределы появления автоколебаний в процессе карбонилирования фенилацетилен и возможные механизмы процесса // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 2. С. 280–293.
4. Ванаг В.К. Флуктуации в нелинейных химических реакциях, протекающих в ансамбле взаимодействующих микрообъемов / В кн.: Российская наука. Выстоять и возродиться. – М.: Наука, 1997. С. 207–214.
5. Магомедбеков У.Г. Автоколебания в системе аскорбиновая кислота – дегидроаскорбиновая кислота в присутствии оксигенированных комплексов железа(II) // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. № 2. С. 75–88.
6. Городский С.Н., Курдюков А.В. окислительное карбонилирование диметилэтинилкарби-нола в колебательном режиме // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 3. С. 85–88.
7. Городский С.Н., Курдюков А.В., Темкин О.Н. Колебательный режим в реакции карбонилирования пропаргилового спирта // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 5. № 1. С. 35–41.
8. Gorodsky S.N., Bruk L.G., Istomina A.E., Kurdiukov A.V., Temkin O.N. Alkynes carbonylation reactions in solutions of palladium complexes as a new class of oscillatory processes // Topics in Catalysis. 2009. V. 52. № 6-7. P. 557–562.
9. Городский С.Н., Касаткина О.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н. Новая колебательная реакция – окислительное карбонилирование фенилацетилен в ангидрид фенилмалеиновой кислоты // Вестник МИТХТ. 2006. Т. 1. № 2. С. 72–75.
10. Темкин О.Н., Брук Л.Г. Комплексы Pd(I) в координационной химии и катализе // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 206–243.
11. Темкин О.Н., Брук Л.Г. Комплексы Pd(II, I, 0) в каталитических реакциях окислительного карбонилирования // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 5. С. 661–677.
12. Городский С.Н. Разработка кинетической модели катализируемого комплексами палладия автоколебательного процесса окислительного карбонилирования алкинов: дис. ... канд. хим. наук. – М.: МИТХТ, 2001. 168 с.
13. Фадеев С.И., Гайнова И.А., Березин А.Ю. Применение пакета “СТЕР” для численного исследования систем нелинейных уравнений и автономных систем общего вида. – Новосибирск: Изд-во Института математики, 1995. 52 с.
14. Horn F.J., Jackson R. General mass action kinetics // Arch. Rational Mech. Anal. 1972. V. 47. P. 81–116.
15. Feinberg M., Horn F. Dynamics of open chemical systems and the algebraic structure of the underlying network of chemical reactions // Chem. Eng. Sci. 1974. V. 29. P. 775–787.
16. Feinberg M. Chemical oscillations, multiple equilibria and reaction network structure / In: Dynamics and Modelling of Reactive Systems / Ed. W. Stewart, W. H. Ray, C. Coneley. – New York: Academic Press, 1980. P. 59–130.
17. Feinberg M. Chemical reaction network structure and the stability of complex isothermal reactors. I. The deficiency zero and the deficiency one theorems // Chem. Eng. Sci. 1988. V. 42. P. 2229–2268.
18. Feinberg M. Chemical reaction network structure and the stability of complex isothermal reactors. II. Multiple steady states for networks of deficiency one // Chem. Eng. Sci. 1988. V. 43. P. 1–25.