С.Н. Городский,
О.В. Касаткина,
Л.Г. Брук,
О.Н. Темкин
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

НОВАЯ КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ - ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ КАРБОНИЛИРОВАНИЕ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА В АНГИДРИД ФЕНИЛМАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ

УДК 547.3.07 + 541.124 + 541.128.12

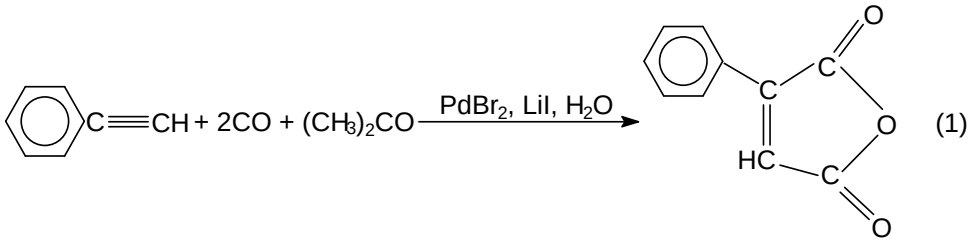
В области реакций металло-комплексного катализа обнаружен новый колебательный процесс - реакция окислительного карбонилирования фенилацетилена до ангидрида фенилмалеиновой кислоты в системе LiBr-$PdBr_2$-CO-O_2-$(CH_3)_2CO$; экспериментально показана независимость режима колебаний от состава газовой смеси при содержании CO в ней не более 50%; предложен предварительный механизм процесса.

Введение.

При исследовании кинетики гомогенных и гетерогенных каталитических реакций все чаще наблюдается нетривиальное динамическое поведение реагирующих систем (критические явления) – появление автоколебаний концентраций интермедиатов, скоростей реакций, полистационарность, гистерезис, хаотическое поведение [1, 2]. Реакции, в которых обнаруживаются критические явления (чаще всего колебания концентраций) в гомогенных изотермических условиях, в основном относятся к процессам окисления органических субстратов сильными окислителями ($KBrO_3$, KIO_3, H_2O_2, O_2), катализируемым ионами металлов переменной валентности (Ce(IV)/Ce(III), Mn(III)/Mn(II), Fe(III)/Fe(II), Co(III)/Co(II) и другими), и к неорганическим реакциям с участием H_2O_2 [1]. Автоколебания обнаружены и в типичной реакции жидкофазного окисления бензальдегида кислородом в присутствии комплексов Co(II). В представленной работе сообщается о новой колебательной системе, которая обнаружена нами в типичном для металлокомплексного катализа процессе – реакции окислительного карбонилирования фенилацетилена в ангидрид фенилмалеиновой кислоты, протекающей в растворах комплексов палладия.

Экспериментальная часть:

Эксперименты по окислительному карбонилированию фенилацетилена (ФА) (1) проводили в стеклянном термостатированном при 40^0C закрытом реакторе объемом 180 мл, имеющем обратный холодильник, пробоотборник и штуцеры для стеклянного и платинового электродов, электролитического мостика и градуированной газовой бюретки.



(1)

Перемешивание газовой и жидкой фазы производилось с помощью магнитной мешалки. В ходе экспериментов непрерывно контролировали разности потенциалов стеклянного (pH) и платинового электродов (E_{pt}), погруженных в каталитический раствор, по отношению к стандартному хлорсеребряному электроду, находящемуся в насыщенном растворе KCl. Для измерения pH и E_{Pt} использовали pH - метр - иономер ЭКСПЕРТ - 001. Состав исходной и реакционной смеси газов определяли методом газоадсорбционной хроматографии с использованием насадочных колонок длиной 3 м и диаметром 3 мм, заполненных активированным углем АР- 3 (определяли содержание воздуха, CO, CO_2; температура разделения - 160^0C) и молекулярными ситами 13 Х (определяли содержание O_2, N_2, CO; температура разделения - 40^0C). В обоих случаях использовали фракцию с размером частиц

0.25 - 0.5 мм, детектор - катарометр, газ - носитель – аргон.

Продукты, получаемые при окислительном карбонилировании диметилэтинилкарбинола, идентифицировали методом хроммато-масс-спектрометрии. Использовали газовый хроматограф фирмы Agilent Technologies (США), оборудованный масс-детектором Agilent 5973N с капиллярной колонкой длиной 50 м и внутренним диаметром 0,32 мм, покрытой изнутри полиметилсилоксаном с толщиной слоя 0,52 мкм. Температура испарителя - 150^0C, температура колонки программировалась: 5 минут поддерживалась T= 50^0C, далее 12 минут температуру поднимали со скоростью 15^0C/мин до T= 230^0C, затем данная температура выдерживалась еще 5 мин.

Общая методика проведения экспериментов заключалась в следующем. В сухой термостатированный при 40^0C реактор с установленными электродами последовательно вносили навески LiBr и $PdBrI_2$ в метаноле и перемешивали раствор в течение 30 мин для растворения соли палладия. Реактор герметизировали и продували газовой смесью CO и O_2 (объем продуваемого газа не менее 500 мл.), после чего реактор присоединяли к калиброванной бюретке, заполненной той же смесью газов, использующейся для волюмометрического определения объема смеси поглощенных газов. Исходную газовую смесь монооксида углерода и кислорода готовили в газометре. Термостатируемую ячейку с насыщенным раствором KCl соединяли с реактором электролитическим мостиком, заполненным коллоидным раствором (агар - агар) KCl в метаноле. Перемешивали раствор, контролируя значения pH и E_{Pt} в системе. Затем, не прекращая перемешивания, через пробоотборник вводили с помощью микрошприца приготовленный заранее ацетоновый раствор фенилацетилена с концентрацией воды, равной 0,55 М, доводя общий объем раствора до 10 мл. Момент ввода алкина принимали за начало отсчета времени опыта.

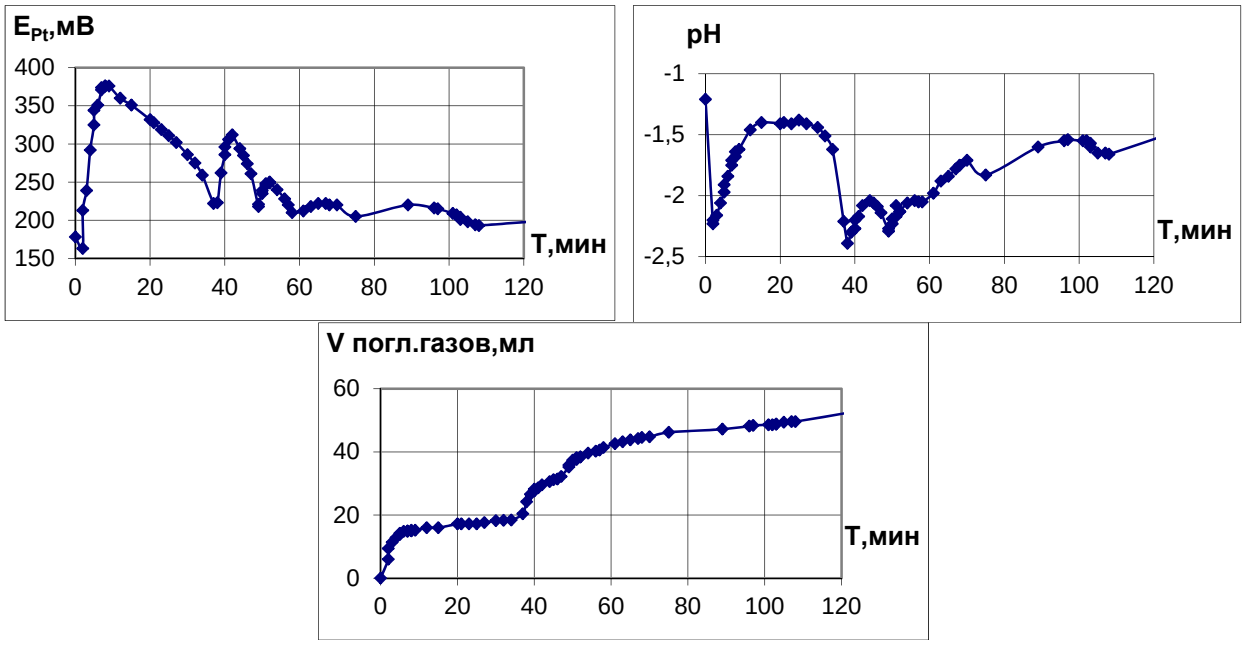


Рис. 1. Окислительное карбонилирование ФА в системе LiBr-$PdBr_2$-H_2O-ацетон.
LiBr=0,2M; $PdBr_2$=0,01M; ФА=0,1M; $V_{(CH3)2CO}$=10мл;
$[CO]_0 : [O_2]_0$ = 1:1; H_2O=135 мкл (0,75M)

Обсуждение результатов.

В исследуемой системе были обнаружены автоколебания значений потенциала платинового электрода (E_{Pt}) и pH, а также характерная ступенчатая форма кривой поглощения смеси газов (CO, O_2) (рис.1).

Было исследовано влияние состава газовой смеси на колебательный режим. В опытах использовали смеси состава CO:O_2 = 3:2; 1:1; 1:1,1; 1:1,2 и 1: 1,3. Колебания были зафиксированы в опытах с содержанием CO не более 50%. Однако, выявить более четкую зависимость между составом газовой смеси и

характером колебаний, несмотря на большой объем проделанных опытов (более 30) пока не удалось. Колебания в исследуемых условиях быстро затухают. При этом раствор остается гомогенным в отличие от реакционной системы с метанолом; палладий в ходе опыта не восстанавливается. Колебания E_{Pt} происходят при значениях 150 – 400 мВ; а pH - в интервале значений –2,5 ÷ 0. Значения pH понижаются от 4 – 5 до таких величин непосредственно после продувки системы смесью газов за первые 5 – 7 минут опыта (рис.1, 2).

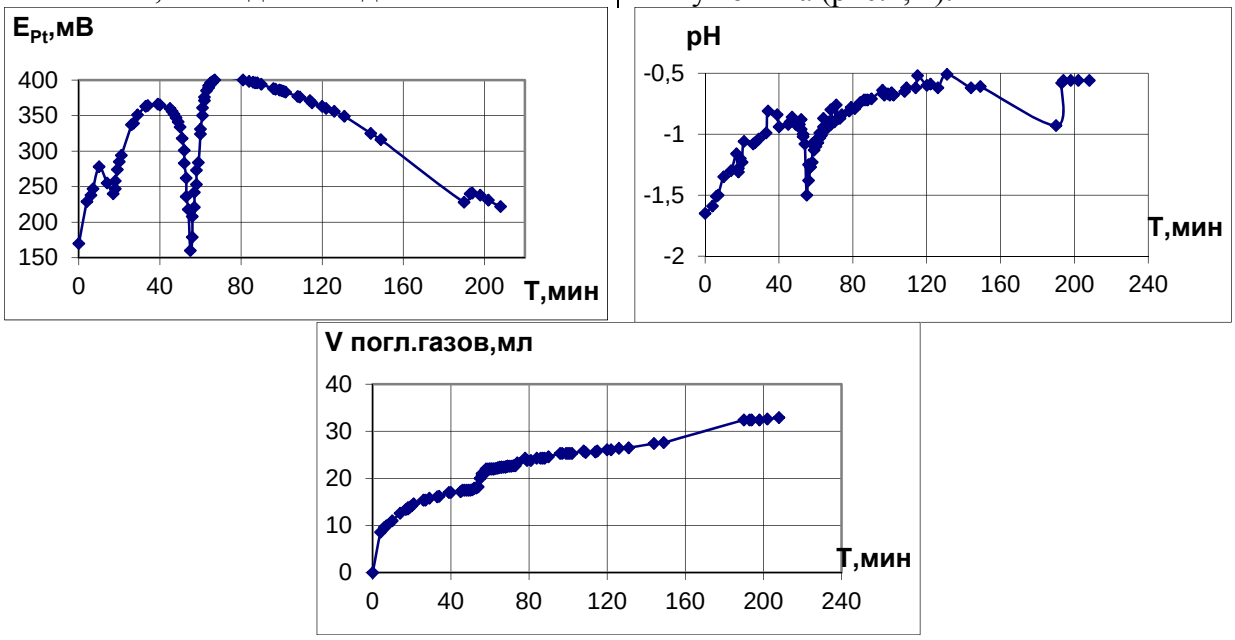


Рис. 2. Окислительное карбонилирование ФА в системе LiBr-$PdBr_2$-H_2O-ацетон.
LiBr=0,2M; $PdBr_2$=0,01M; ФА=0,1M; $V_{(CH3)2CO}$=10мл;
$[CO]_0 : [O_2]_0 = 1:1,3$; H_2O=115 мкл (0,65M)

В ходе выполнения исследований были обнаружены колебания поглощения смеси газов (рис. 3). Этот эффект был также обнаружен в экспериментах по карбонилированию алкинов, проводимых в метанольных растворах, содержащих $PdBr_2$, что может свидетельствовать о схожести механизмов реакций карбонилирования с участием бромида палладия в разных реакционных системах.

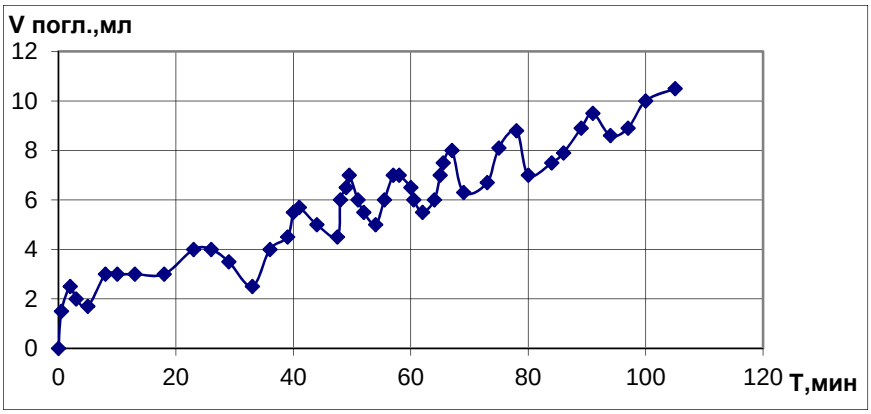


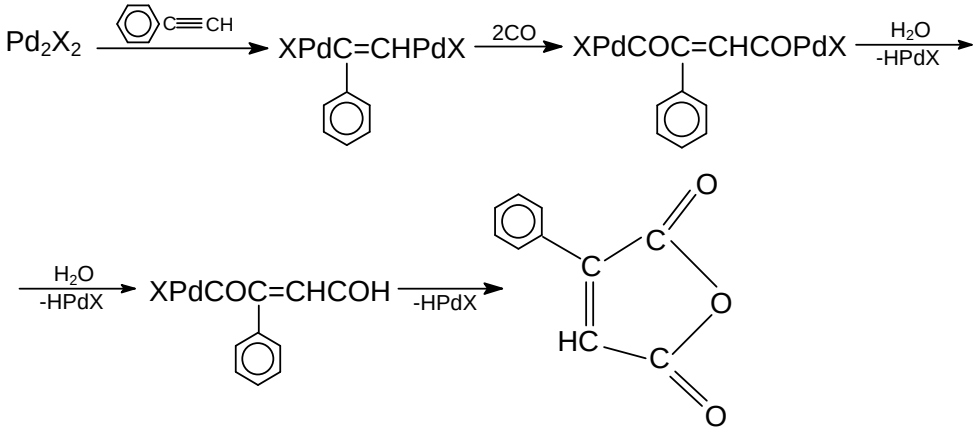
Рис. 3. Поглощение смеси газов в опытах по окислительному карбонилированию ФА.
KI=0,4M; $PdBr_2$=0,01M; ФА =0,1M; V_{CH3OH}=10мл.

Для процесса окислительного карбонилирования ФА в ангидрид фенилмалеиновой кислоты может быть предложен предварительный механизм (2):

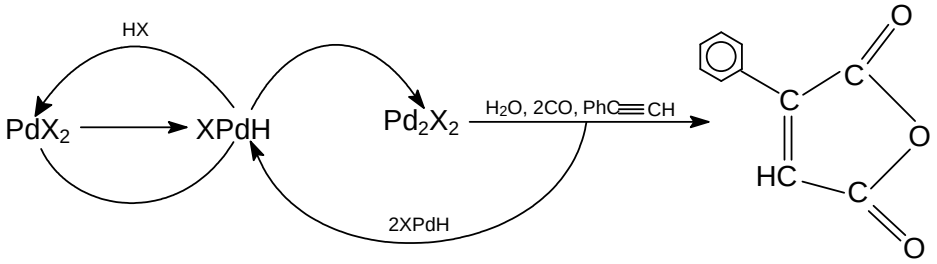
$$PdX_2 \xrightarrow{CO,\ H_2O} XPdH + CO_2 + HX$$

$$HPdX + O_2 \longrightarrow XPdOOH \xrightarrow{HX} PdX_2 + H_2O_2$$

$$PdX_2 + HPdX \longrightarrow Pd_2X_2 + HX \qquad (2)$$



Этот механизм можно представить в обобщенном виде следующим образом:



Как показывают исследования колебательного режима изучаемой реакции, активной формой является именно соединение одновалентного палладия [3]. Поэтому приведенный механизм основан на гипотезе об активности соединений Pd(I) (с участием связи Pd-Pd). В нем присутствуют стадии, являющиеся нелинейными, а это является необходимым условием для реализации колебательного режима. Кроме того, как видно из обобщенной схемы, в предложенном механизме наблюдаются взаимодействия интермедиатов реакции по типу отрицательной обратной связи. В связи со всем вышеизложенным мы считаем, что данный механизм вполне может служить отправной точкой для моделирования автоколебаний в этой системе. Разработкой такой модели мы занимаемся в настоящее время.

Заключение.

Была обнаружена новая колебательная система – реакция окислительного карбонилирования фенилацетилена в ангидрид фенилмалеиновой кислоты. Показана независимость режима колебаний от состава газовой смеси при содержании CO в смеси более 50%. Выявлены диапазоны E_{Pt} и pH, в которых реализуются автоколебания, имеющие быстро затухающий характер. Ближайшей задачей являются исследования кинетики колебательной реакции, а также исследование поведения в ней метилацетилена и других акинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-03-33151).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Колебания и бегущие волны в химических системах, под ред. Р. Филда и М. Бургер, М., Мир, 1988.

2. M. M. Slinko, N. Jaeger, Oscillating Heterogeneous Catalytic Systems, Elsevier, *Studies in Surface Science and Catalysis,* 1994, v. 86, pp. 1- 408.

3. О. Н. Темкин, Л. Г. Брук, Комплексы Pd(II, I, 0) в каталитических реакциях окислительного карбонилирования. Кинетика и катализ, 2003, т. 44, № 5, с. 661-676.