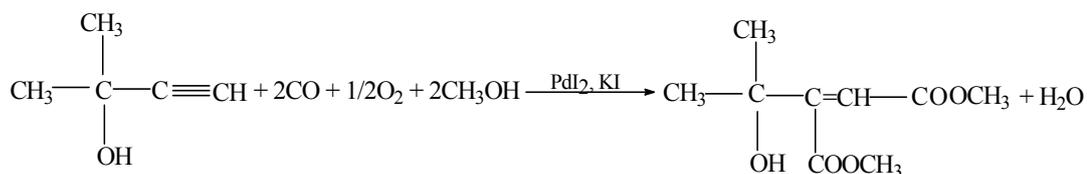


Цель данной работы заключалась в изучении колебательного режима реакции окислительного карбонилирования диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) и

выяснении влияния внешних факторов (начальных концентраций реагентов и состава газовой смеси) на появление в данном процессе колебаний и на их характеристики.



Экспериментальная часть

Эксперименты по окислительному карбонилированию ДМЭК проводили в стеклянном термостатированном при 40 °С закрытом реакторе объемом 200 мл, имеющем обратный холодильник, пробоотборник и штуцеры для стеклянного и платинового электродов, электролитического мостика и градуированной газовой бюретки.

Перемешивание газовой и жидкой фазы производилось с помощью магнитной мешалки. В ходе экспериментов непрерывно контролировали разности потенциалов стеклянного (рН) и платинового (E_{рt}) электродов, погруженных в каталитический раствор, по отношению к стандартному хлор-серебряному электроду, находящемуся в насыщенном растворе КСl. Для измерения рН и E_{рt} использовали рН-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, СО, СО₂; температура разделения 160 °С) и молекулярными ситами 13Х (определяли содержание О₂, N₂, СО; температура разделения 40 °С). В обоих случаях использовали фракцию с размером частиц 0.25–0.5 мм, детектор – катарометр, газ-носитель – аргон.

Общая методика проведения экспериментов

В сухой термостатированный при 40 °С реактор с установленными электродами последовательно вносили навески KI и PdI₂ в метаноле и перемешивали раствор в течение 20 мин для растворения соли палладия. Реактор герметизировали и продували газовой смесью СО и О₂ (объем продуваемого газа не менее 500 мл), после чего реактор присоединяли к калиброванной бюретке, заполненной той же смесью газов, используемой для волюмометрического определения объема смеси поглощенных

газов. Исходную газовую смесь монооксида углерода и кислорода готовили в газометре. Термостатируемую ячейку с насыщенным раствором КСl соединяли с реактором электролитическим мостиком, заполненным коллоидным раствором (агар-агар) KI в метаноле. Перемешивали раствор, контролируя значения рН и E_{рt} в системе. Затем, не прекращая перемешивания, через пробоотборник вводили с помощью микрошприца приготовленный заранее метанольный раствор ДМЭК, доводя общий объем раствора до 10 мл. Момент ввода ДМЭК принимали за начало отсчета времени опыта.

Обсуждение результатов

В ходе выполнения экспериментов в системе KI–PdI₂–СО–О₂–СН₃ОН были обнаружены колебания значений потенциала платинового электрода (E_{рt}) и значений рН, а также характерная ступенчатая форма кривой поглощения смеси газов (рис. 1 а,б,в, соответственно). Колебания имели релаксационный затухающий характер и продолжались около часа. Типичный опыт проводили при начальной концентрации диметилэтинилкарбинола [ДМЭК]₀ = 0.1 М.

При выполнении стандартного опыта было отмечено, что после приготовления каталитического раствора и до продувки реактора смесью СО и О₂ значения рН устанавливаются в интервале 6.00÷7.00 и E_{рt} – в интервале 90÷120 мВ. После продувки реактора с раствором исходной смесью газов значение рН понижается до 3.80÷3.90, а E_{рt} принимает значение 0÷20 мВ.

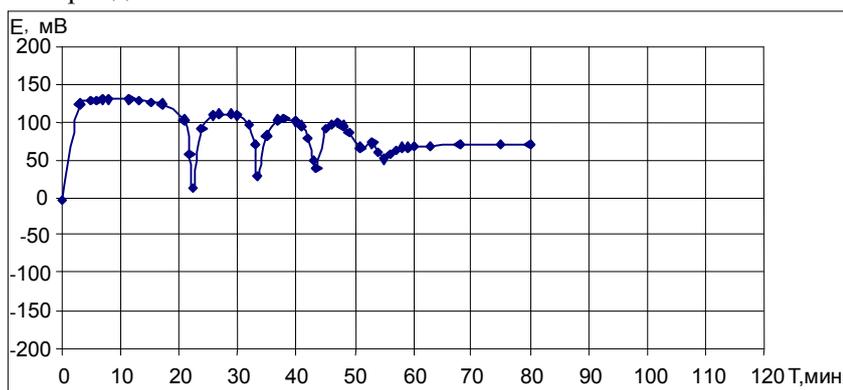
Течение эксперимента можно условно разделить на три характерных этапа:

Первый этап (продолжительностью 1–3 мин). Характерно резкое увеличение значений E_{рt} (от 0÷20 мВ до 130 мВ), а также увеличение рН (от 3.30 до 4.00). Начинается поглощение смеси СО и О₂.

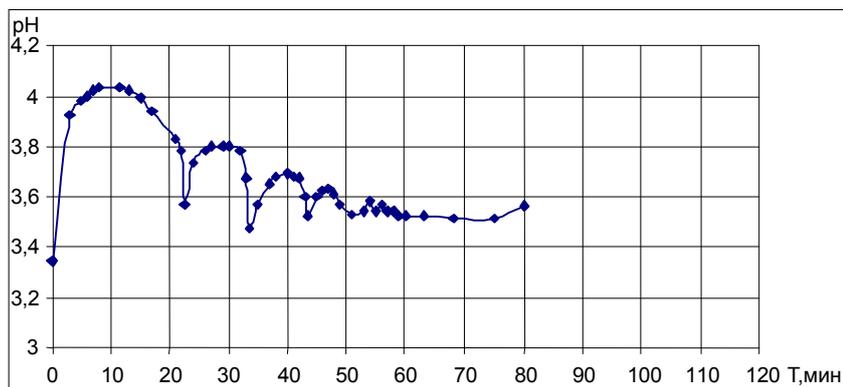
Второй этап. Начинается на 1–3-й минуте и заканчивается к 20-й минуте опыта. E_{рt} уменьшается до 10 мВ; рН также понижается до ~3.60; продолжается поглощение смеси

газов. При этом значения E_{Pt} и pH изменяются синхронно. Первый и второй этапы – индукционный период – являются этапами

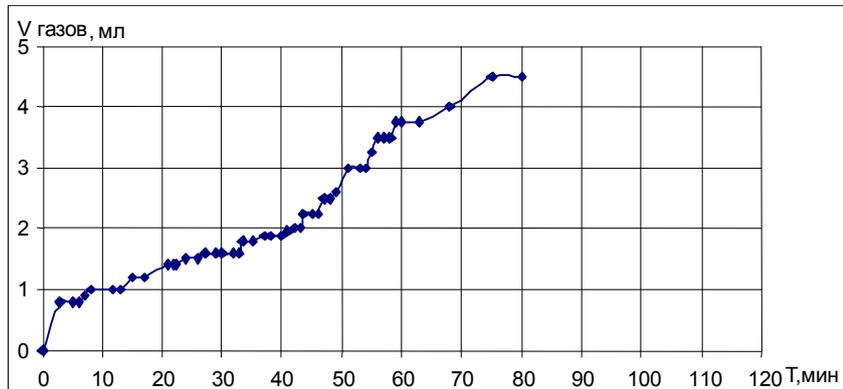
разработки системы и выхода ее на режим автоколебаний.



а



б



в

Рис. 1. Изменения потенциала платинового электрода (E_{Pt}) (а), pH (б) и объема поглощенных газов (в) в ходе опыта по окислительному карбонилированию диметилэтилкарбинола (ДМЭК) в системе $KI-PdI_2-CO-O_2-CH_3OH$.
 $[KI]_0 = 0.4 \text{ M}$; $[PdI_2]_0 = 0.01 \text{ M}$; $[ДМЭК]_0 = 0.1 \text{ M}$; $[CO]_0 : [O_2]_0 = 3 : 2$.

На третьем этапе, начиная с 20-й минуты, наблюдается резкое увеличение E_{Pt} (на $100 \div 110 \text{ мВ}$); pH достигает значений 3.80; система переходит в режим развитых автоколебаний, сопровождающихся синхронными изменениями значений E_{Pt} и pH , а также ступенчатым поглощением газов в периоды, соответствующие минимальным значениям E_{Pt} и pH .

При исследовании влияния начальных концентраций реагентов на развитие колебаний в системе были выявлены следующие закономерности:

- установлено, что зависимость числа колебаний, наблюдающихся в реакционной системе, от концентрации иодида палладия имеет максимум при $[PdI_2]_0 = 0.005 \text{ M}$. Опыты проводили в интервале концентраций $[PdI_2]_0$ от 0.0025 до 0.02 M. Концентрации остальных реагентов: $[KI]_0 = 0.4 \text{ M}$ и $[ДМЭК]_0 = 0.1 \text{ M}$, $[CO]_0 : [O_2]_0 = 3 : 2$. При уменьшении концентрации $[PdI_2]_0$ до 0.0025 M наблюдается увеличение периода колебаний, в то время как их амплитуда практически не меняется. Значения E_{Pt} находятся в интервале $(-60) \div (+130) \text{ мВ}$. При увеличении концентрации $[PdI_2]_0$ до

0.02 М наблюдается уменьшение числа колебаний, а также их амплитуды; при концентрации $[PdI_2]_0 = 0.02$ М колебания практически отсутствуют, что может свидетельствовать о приближении к верхней границе области концентраций, в которой реализуется колебательный режим;

- эксперименты по изучению влияния состава газовой смеси на возникновение колебаний проводили при составах газовой смеси от 44% CO (56% O₂) до 94% CO (6%

O₂). При увеличении начальной концентрации CO отмечается некоторое увеличение амплитуды и периода колебаний. При концентрациях CO в смеси газов менее 44% и более 94% колебания не обнаруживаются;

- как и в случае окислительного карбонилирования фенилацетилена и метилацетилена [6, 7], было показано, что введение порции (1 ммоль) субстрата (ДМЭК) после окончания начальной серии колебаний приводит к их возобновлению (рис. 2)

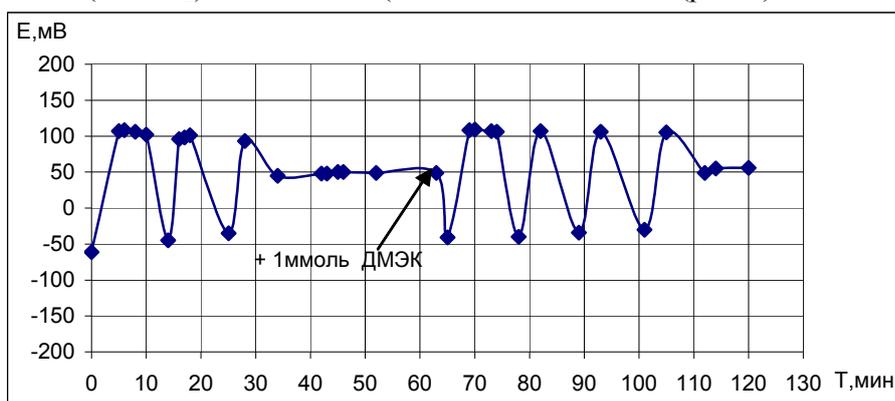


Рис. 2. Окислительное карбонилирование ДМЭК с вводом дополнительного количества субстрата после окончания колебаний. $[KI]_0 = 0.4$ М; $[PdI_2]_0 = 0.01$ М; $[ДМЭК]_0 = 0.1$ М; $[CO] = 72\%$; $[O_2] = 21\%$; $[N_2] = 7\%$.

Это может свидетельствовать о том, что причины затухания колебаний связаны с расходом субстрата, и в случае непрерывной его подачи могли бы быть незатухающими.

Заключение

В данной работе был впервые обнаружен колебательный режим в реакции окисли-

тельного карбонилирования нового субстрата – диметилэтинилкарбинола. Предварительно очерчена область начальных концентраций и составов газовой смеси, в которой реализуются устойчивые колебания E_p и pH.

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

ЛИТЕРАТУРА:

1. Гомогенная каталитическая колебательная реакция карбалкокислирования ацетилена в спиртово-диметилсульфоксидных растворах комплексов палладия / Г. М. Шуляковский, О. Н. Темкин, Н. В. Быканова, А. Н. Ныркова / В сб. «Химическая кинетика в катализе. Кинетические модели жидкофазных реакций» // Черногловка, 1985. – С. 112–119.
2. Malashkevich, A. V. New oscillating reaction in catalysis by metal complexes: a mechanism of alkyne oxidative carbonylation / A. V. Malashkevich, L. G. Bruk, O. N. Temkin // J. Phys. Chem., A. – 1997. – Vol. 101, № 51. – P. 9825–9827.
3. Колебания и бегущие волны в химических системах / Под ред. Р. Филда и М. Бургер. – М.: Мир, 1988. – 420 с.
4. Bergman, E. D. The reaction of nickel carbonyl with ethynyldimethylcarbinol and isopropenylacetylene / E. D. Bergman, E. Zimkin // J. Chem. Soc. – 1950. – P. 3455–3457.
5. Tsuji, I. Palladium-catalyzed carbonylation of propargyl alcohols and propargyl chloride / I. Tsuji, T. Nogi // Tetrahedron Lett. – 1966. – P. 1801–1807.
6. Окислительное карбонилирование алкинов в режиме автоколебаний. I. Концентрационные пределы появления автоколебаний в процессе карбонилирования фенилацетилена и возможные механизмы процесса / С. Н. Городский, А. Н. Захаров, А. В. Кулик, Л. Г. Брук, О. Н. Темкин // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42, № 2. – С. 280–293.
7. Городский, С. Н. Окислительное карбонилирование алкинов в режиме автоколебаний. Влияние природы субстратов на динамическое поведение реакционной системы / С. Н. Городский, Е. С. Каленова, Л. Г. Брук, О. Н. Темкин // Изв. АН. Сер. хим. – 2003. – № 7. – С. 1452–1461.