

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ АВТОКОЛЕБАНИЯ В ПРОЦЕССАХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАРБОНИЛИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1. ПРОЦЕССЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАРБОНИЛИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА И ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

С.Н. Городский, старший научный сотрудник, *К. Новакович, доцент

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза,

Центр коллективного пользования, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*Школа химического инжиниринга и современных материалов

университета Ньюкасла, Великобритания

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. Описана история изучения колебательных процессов, подчеркнуто их значение для теории и практики, дано развернутое описание процессов, изучаемых на кафедре ХТООС МИТХТ в последние годы. Первая часть обзора посвящена описанию процессов окислительного карбонилирования ацетилена и фенилацетилена.

This review is devoted to the results of concentrations oscillations phenomena study observed in the unsaturated compounds oxidative carbonylation reactions. These homogeneous reactions are catalyzed by metal complexes. The history of oscillations processes study is described, there theoretical and practical significance underlined. The wide description of the processes studying at the Department of chemical technology of basic organic synthesis in last years is brought. The first part of review is devoted to acetylene and phenylacetylene oxidative carbonylation processes describing.

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 alkynoles.

1. ВВЕДЕНИЕ

1.1. Распространенность колебательных процессов в природе

Колебательные химические реакции представляют собой процессы, в ходе которых наблюдаются колебания концентраций двух или нескольких промежуточных веществ; могут наблюдаться и колебания скорости реакции. Периоды колебаний в большинстве колебательных реакций составляют от долей секунды до десятков минут.

Колебательные процессы играют существенную роль в самых разных сферах нашей жизни. В настоящее время колебания и связанные с ними явления зафиксированы и исследуются в различных физических, химических, биологических, а также экономических, социальных и многих других процессах. Вся наша жизнь пронизана колебаниями. Наши сердца бьются; легкие колеблются при дыхании; мы можем слышать благодаря колебаниям наших барабанных перепонки и разговаривать, используя колебания голосовых связок. Световые волны, которые позволяют нам видеть окружающий нас мир, имеют колебательную природу. Колеблются даже атомы, из которых состоят материальные объекты. Если шире трактовать термин «колебания», то становится очевидным, что многие явления природы обладают циклическостью. Мир, в котором мы живем, удивительно склонен к колебаниям.

Примеры колебательных процессов в физике хорошо известны – это различные электромагнитные волны, без которых невозможно представить себе современную технику и нашу жизнь. Печально известны разрушительные воздействия механических волн – землетрясения, резонансное разрушение инженерных конструкций, явление флаттера. Колебательные реакции лежат в основе важнейших биологических процессов – генерации нервных импульсов и биоритмов, мышечных сокращений. Колебательные процессы играют существенную роль в жизнедеятельности различных организмов, определяя основной механизм многих явлений биологической подвижности – работу летательных мышц насекомых, биение сердца, перистальтику кишечника. Автоволновые процессы – причина аритмии и фибрилляции сердечной мышцы. Колебательными реакциями сопровождается гликолиз, важнейший для живых организмов путь добывания энергии в условиях недостатка или отсутствия кислорода. Колебательные стадии обнаружены в еще одном жизненно важном процессе – делении оплодотворенных яйцеклеток. Стадиями этого процесса управляет обратная связь, организуемая с помощью белков, концентрации которых колеблются.

Интересные данные получены в Кардиологическом центре г. Владивостока при исследованиях биологических ритмов человеческого организма [1]. Судя по этим данным физиоло-

гическое состояние организма меняется в течение суток многократно, а вместе с ним меняется и работоспособность, и сопротивляемость болезням, и даже восприимчивость к тем или иным лекарствам. В начале XVIII века появилась гипотеза о существовании в природе биологических часов – в связи с наблюдением за движением листьев и цветов некоторых растений. Затем обнаружили биологические часы и у животных, в том числе – высших. Но лишь в последние десятилетия человек стал понимать принцип действия этих часов, который связан с колебательными химическими реакциями внутри клеток. Для самых разных клеток и тканей оказались характерными колебания концентрации ионов кальция с периодами порядка от нескольких секунд до нескольких минут. Эти исследования особенно интересны потому, что именно ионы кальция являются универсальными регуляторами внутриклеточных процессов.

Колебания, происходящие на молекулярном уровне, порождают другие – на уровне организмов и целых популяций. Культуры бактерий развиваются неравномерно, в колебательном режиме. В экологии хорошо известна модель Лотки-Вольтерра, которая описывает периодические изменения численности «жертвы» и «хищника» в биологических системах [2]. Результатом таких колебаний оказываются, в частности, периодически повторяющиеся вспышки некоторых болезней. Так, установлено, что заболеваемость малярией достигает максимума каждые три года.

Многие процессы в природе протекают по нелинейным механизмам; можно даже предположить, что таких процессов – подавляющее большинство. Не является в этом смысле исключением и химия. Химические колебания – частный случай пространственно-временной самоорганизации неравновесных систем. Нелинейные эффекты наблюдаются во многих процессах. К таким процессам принадлежат некоторые цепные реакции; реакции, протекающие в полифункциональных каталитических системах; процессы, сопровождающиеся автокатализом (такие процессы чрезвычайно распространены в биохимии); процессы, имеющие полистационарные состояния и проявляющие бистабильность, гистерезис, явления хаотического характера.

В настоящее время известно несколько десятков химических систем, в которых наблюдаются автоколебания концентраций веществ в гомогенных и гетерогенных условиях [3]. Гомогенные колебательные реакции, как правило – это реакции окисления органических и неорганических субстратов сильными окислителями в присутствии ионов металлов переменной валентности.

Из теории колебаний известно, что для возникновения незатухающих колебаний необхо-

димы три условия: приток энергии или вещества извне, нелинейность протекающих в системе процессов и существование в ней обратных связей. Если у системы имеется хотя бы одно из этих свойств, она может проявлять нелинейное поведение. Всем вышеперечисленным условиям удовлетворяют химические открытые системы, которые обмениваются с окружающей средой веществом и энергией, имеют обратные связи и нелинейности. К таким системам относятся все агрегаты и процессы непрерывной химической технологии – основы современной промышленной химии. В их работе возможно появление химических ритмов, автоколебаний, хаоса.

1.2. Возможности использования колебательных реакций

Подавляющее большинство использующихся в промышленности химических процессов является каталитическими. На сегодняшний день каталитические реакции – основной путь получения химических продуктов в промышленном органическом и нефтехимическом синтезе. В течение последних 70 лет особенно интенсивно развивалась область катализа, связанная с использованием комплексов металлов в качестве гомогенных и гетерогенных катализаторов. В промышленности реализовано более 50 процессов на базе металлокомплексных катализаторов. Повышение интереса к таким катализаторам связано с высокой скоростью и селективностью вызываемых ими превращений, а также возможностью осуществлять новые реакции, которые трудно реализовать другими методами.

Среди многочисленных реакций, катализируемых комплексами металлов, важное место занимают реакции карбонилирования ненасыщенных соединений. Эти реакции являются многомаршрутными многосубстратными процессами, позволяющими получать из простого сырья ценные продукты с хорошими показателями в мягких условиях при малом числе технологических стадий.

Процессы карбонилирования алкинов представляют практический интерес для получения ряда продуктов основного и тонкого органического синтеза: ненасыщенных моно- и дикислот (акриловой, малеиновой, фумаровой, муконовой, гидромуконовой, метакриловой, цитраконовой, мезаконовой, янтарной), их эфиров, ангидридов и других производных. Достоинством этих процессов является малостадийность синтеза из относительно дешевого и доступного сырья, а монооксид углерода, кроме того, является побочным продуктом многих производств [4]. Синтезы могут быть интересны для создания технологий производства лекарственных веществ, парфюмерных препаратов,

пластификаторов, растворителей [4].

Учет нелинейных стадий в химических процессах позволяет избежать многих нештатных ситуаций на промышленных объектах.

Теоретически показано, что автоколебания режима химического реактора в некоторых случаях дают повышение его производительности, приводит к существенным выгодам как экономического, так и технологического порядка. Однако для реализации этих и других возможностей химических ритмов нужны серьезные промышленные и теоретические исследования. В решении этой задачи изучение процессов, протекающих в колебательном режиме, могут оказать неоценимую помощь.

Интерес к нестационарным и нелинейным явлениям в химической кинетике связан с тем, что появление критических явлений может служить важным критерием при дискриминации гипотез о механизмах сложных реакций. В условиях появления бистабильности или колебательных режимов меняются активность катализатора и селективность каталитического процесса. Нелинейные эффекты являются также важным аспектом при исследовании химических реакторов на устойчивость режимов их работы – например, в ряде случаев возникновение колебаний сопровождается скачками pH.

Исследование колебаний может оказаться весьма полезным для решения проблем автоматизации производства. Проведение реакций в режиме автоколебаний упрощает автоматизацию и в ряде случаев улучшает производственные показатели, например, улучшает качество продукта (в некоторых процессах полимеризации) или увеличивает скорость процесса (в каталитическом окислении SO_2 над V_2O_5). Учет нелинейных стадий в химических процессах позволяет избежать многих нештатных ситуаций на промышленных объектах. Говорят даже о создании самоорганизующихся технологических процессов, в которых оптимальный режим работы будет поддерживаться сам собой, без постороннего вмешательства.

Колебательные процессы могут успешно применяться в важных промышленных процессах. Так, исследователями из Санкт-Петербургского государственного технологического института показали, что использование жидко-жидкостной экстракции, управляемой колебательной реакцией Белоусова-Жаботинского дает возможность разделять близкие по своим химическим свойствам элементы, благодаря использованию многократного повторения экстракции/реэкстракции. Было осуществлено экспериментальное разделение пары Nd/Pr в двух экстракторах, соединенных сплошной жидкой мембраной (0.5 М ТБФ в тетрадекане) [5].

Делая краткий вывод, можно сказать, что изучение концентрационных автоколебаний мо-

жет быть использовано для:

- 1) разработки кинетических моделей каталитических и некаталитических колебательных процессов;
- 2) дискриминации предлагаемых гипотетических механизмов сложных реакций;
- 3) анализа проблем стабильности работы химических реакторов;
- 4) определения концентраций ионов металлов в исследуемых растворах;
- 5) улучшения таких технологических характеристик процессов, как активность каталитической системы и селективность целевых продуктов.

1.3. Научный интерес изучения колебаний и математическое моделирование нелинейных процессов

Изучение колебательных и других нелинейных процессов представляет большой научный интерес. Во-первых, как было отмечено, эти процессы принадлежат к классу принципиально нелинейных объектов, способы описания которых еще далеко не полны. Изучение таких объектов, во-первых, даст фактическую информацию, которая поможет в разработке теории нелинейных процессов в химии и химической технологии. Во-вторых, учет нелинейности является могучим инструментом дискриминации гипотез о возможности реализации того или иного механизма изучаемой реакции. В-третьих, небезынтересно рассмотреть аспекты практического применения колебательных реакций в технике и технологии.

Изучение кинетических закономерностей и механизма реакции окислительного карбонилирования алкинов и алкенов, протекающей в колебательном режиме представляет несомненный интерес для исследователей, работающих в области металлокомплексного катализа [6], и в частности, при изучении процессов, протекающих в присутствии комплексов палладия. Повышенный интерес к комплексам палладия в значительной мере связан с тем, что эти соединения участвуют в стехиометрических и каталитических реакциях в качестве катализаторов и интермедиатов или входят в состав продуктов реакции. Соединения палладия могут существовать в водных и неводных средах при различных условиях, в том числе при высоких температурах и в присутствии окислителей (кислород, *n*-бензохинон, пероксид водорода и др.).

Информация о механизме каталитических реакций (состояние катализатора, структура реакционного центра, последовательность взаимодействия субстратов с реакционным центром, структура и реакционная способность интермедиатов) чрезвычайно важна для разработки эффективной технологии и создания теоретически обоснованной математической модели ка-

талитического процесса, обладающей высокими предсказательными свойствами и позволяющей успешно решать задачи оптимизации, проектирования и управления технологическим процессом. Углубление представлений о механизме реакций окислительного карбонилирования ненасыщенных соединений помогает лучше узнать механизмы металлокомплексного катализа, как одного из видов каталитических процессов.

Большинство таких процессов обладают нелинейной динамикой и входят в число так называемых «критических явлений». Свойства нелинейных систем зависят от их состояния. Поведение таких систем описывается нелинейными уравнениями, содержащими некоторое число управляющих параметров. Большую трудность при изучении нелинейных систем представляет собой их математическое моделирование. В связи с наличием нелинейной динамики (прямых и обратных связей по интермедиатам, стадий автокатализа) описание таких систем требует определенных математических подходов. В рамках математического моделирования строятся и анализируются соответствующие кинетические модели, представляющие собой системы нелинейных дифференциальных уравнений, что входит в область исследования химической физики и математической химии.

В заключение нельзя не отметить удивительную универсальность математического аппарата, используемого при описании процессов в химии, биологии, вирусологии, социологии, экономике, политике для описания соответствующих явлений. Так, например, поведение толпы как самоорганизующейся системы, описывается теми же уравнениями, что и распространение вируса гриппа, фронта лесного пожара или изменение популяции особей в системе хищник – жертва. Это может свидетельствовать об универсальности законов, управляющих поведением объектов самой разной природы.

1.4. Краткая история изучения колебаний и других нелинейных явлений

Понимание химической реакции как динамической системы восходит еще к Вант-Гоффу. В последние годы в мире наблюдается возрождение интереса к нестационарным и нелинейным явлениям в химической кинетике. Особый интерес представляют множественность стационарных состояний динамических систем, явление хаоса, а также автоколебания концентраций входящих в систему интермедиатов.

Реакции, в которых обнаруживаются нелинейные явления в гомогенных изотермических условиях (например, Белоусова - Жаботинского, Бриггса - Раушера, Брея - Либавски), 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 [7]. Автоколебания обнаружены и в типичной реакции жидкофазного окисления бензальдегида кислородом в присутствии комплексов Co(II) [8].

Впервые, по ныне имеющимся данным, колебательную химическую реакцию, проявляющуюся в виде периодических вспышек свечения при окислении паров фосфора, наблюдал Роберт Бойль в конце XVII века. Эти повторяющиеся вспышки затем неоднократно описывали многие исследователи [9]. В XIX веке были обнаружены колебания в ходе химических реакций окисления углеводородов, CO и других веществ (впервые газофазная колебательная реакция была открыта в 1828 году). В XIX веке были обнаружены и другие колебательные реакции. Однако они не привлекли особого внимания, поскольку химическая кинетика как наука еще не существовала, и никто не имел представления о том, как должна идти химическая реакция. Сложное поведение некоторых неорганических систем наталкивало на аналогии с процессами в живых организмах. Например, процесс растворения железной проволоки в азотной кислоте («железный нерв») внешне напоминал процесс нервного возбуждения, реакция разложения H_2O_2 на поверхности металлической ртути («ртутное сердце») напоминала картину сердечных сокращений. При взаимодействии между бихроматом калия и раствором азотнокислого серебра в застывшем желатине распространяются так называемые «кольца Лизеганга», концентрические окружности, очень похожие на годовые кольца, что видно на срезе дерева [9].

Возможность концентрационных колебаний в чисто гомогенных системах была сначала предсказана теоретически. В 1910 году А. Лотка предложил математическую модель, из которой следовала такая возможность. В ее основу положен закон действующих масс. В 1921 году У. Брей [10] опубликовал статью, в которой была достаточно подробно описана первая колебательная жидкофазная реакция разложения пероксида водорода, катализируемая иодатом. Эксперимент осложнялся выделением кислорода, и долгое время считался процессом гетерогенным. В гетерогенных системах колебания происходят из-за процессов переноса. Механизм колебаний в подобных системах объясняли примерно так: реакция идет, затем тормозится своими продуктами, которые удаляются в другую фазу, и реакция идет снова. В гомогенных же системах никаких макроскопических перемещений не наблюдается.

Поэтому работа Брея не вызывала широкого

интереса в течение примерно 40 лет. Одна из причин такого безразличия – довольно низкий уровень развития методов исследования механизмов сложных химических реакций. Другой причиной было широко распространенное мнение, что второй закон термодинамики запрещает такие колебания даже вдали от равновесия.

Примиришь термодинамику с существованием устойчивых неравновесных структур сумел лауреат Нобелевской премии Илья Пригожин. Он показал [11, 12], что колебания в закрытой гомогенной химической системе возможны вдали от точки химического равновесия. Тем самым была подтверждена возможность возникновения колебаний только благодаря сложному, нелинейному, чисто химическому механизму реакции без обязательного влияния межфазных переходов.

Стартом к росту числа экспериментальных и теоретических работ послужили исследования Белоусова (1958 год) и Жаботинского (1964 год), касающиеся реакции окисления малоновой кислоты в растворах бромата калия, катализируемой ионами церия. В результате трудоемкой 15-летней работы ученым удалось предложить хорошо обоснованный механизм этой колебательной реакции. В дальнейшем реакции окисления броматом различных субстратов, катализируемые соединениями переходных металлов, были детально изучены А. М. Жаботинским [13, 14]. Класс реакций, относящихся к так называемым «броматным осцилляторам», или реакциям Белоусова – Жаботинского (реакциям БЖ) в настоящее время изучен наиболее детально.

В шестидесятых годах XX века начинаются поиски новых колебательных реакций. В 1967 году окончательно подтверждено наличие колебаний в реакции диспропорционирования пероксида водорода, катализируемой парой иодат – иод, открытой Бреем [10].

При добавлении в кислый раствор, содержащий иодат калия и пероксид водорода, малоновой кислоты и сульфата марганца наблюдается четко выраженные колебания концентрации иодида и иода. Эта реакция, открытая в 1973 году и представляющая собой своеобразный гибрид реакций Брея и БЖ, получила название «иодных часов» или реакции Бриггса-Раушера [15]. В 1982 году была предложена математическая модель этой реакции, хорошо описывающая реальный эксперимент. В 1957 году обнаружены колебания в гликолитической системе при превращении глюкозы в глицеральдегидфосфат [16]. Эта реакция привлекает внимание биохимиков и биофизиков, так как она протекает в живых организмах с участием нескольких ферментов. В 1952 году появилась статья А. М. Тьюринга «Химические основы морфогенеза», в которой он показал, что

сочетание химических колебаний с диффузией молекул может приводить к появлению устойчивых пространственных структур, где области высоких и низких концентраций веществ чередуются [17].

Использование проточных реакторов с постоянным перемешиванием позволило обнаружить новую большую группу колебательных систем – хлоритные осцилляторы, более детально изучить реакции БЖ и другие колебательные системы [3].

В гетерогенных каталитических реакциях критические явления в кинетической области нетепловой природы были обнаружены Г. К. Боресковым и М. Г. Слинько. Например, еще в начале 50-х годов ими было обнаружено, что кинетика реакции окисления водорода на никелевом катализаторе отличается критическим эффектом [18]. В. В. Барелко и Ю. Е. Володин [19], разработав специальный электро-термографический метод, показали, что существуют критические явления чисто кинетического происхождения. Аналогичные эффекты имеют место и в процессах горения в присутствии катализаторов, где значительная роль гетерогенной составляющей уже вполне доказана (например, в работах В. В. Азатяна и сотрудников) [20].

В. И. Быков в своей монографии условно разбил историю исследования критических явлений на следующие этапы [21]:

Первый или начальный этап охватывает временной интервал с 80 гг. 19 в. по 20-е гг. 20 в., и ассоциируется с именем Вант-Гоффа. Именно Вант-Гофф стал изучать скорости превращения в системах, ставших позднее классическими объектами для исследования критических явлений. В первую очередь такие явления представляют особый интерес в реакции окисления водорода («влажная гремучая смесь»). Следует отметить, что развитию химической кинетики предшествовало открытие катализа – резкого изменения скорости превращения под действием особых веществ – катализаторов (И. В. Деберейнер, Г. Деви). Понимание катализа как специфического феномена, несомненно, способствовало повышению внимания к критическим явлениям.

Второй этап изучения критических явлений можно разделить на два периода. Первый период можно назвать «цепным» (20 – 40-е гг.), он связан с развитием теории горения. Модельными системами, которые детально изучались в это время, были гомогенные реакции окисления водорода, монооксида углерода, фосфора, а также ряда органических соединений. Второй период (40 – 50-е гг.) – «инженерный», связан с осмыслением критических явлений, полученных в практике инженерной химии.

Третий этап – «каталитический». Он начался в 50-е гг. и охарактеризовался большим количеством

данных по критическим эффектам, открытым в различных каталитических системах.

История изучения колебательных процессов на кафедре основного органического синтеза МИТХТ насчитывает четверть века. Вначале эти исследования носили достаточно эпизодический характер. В 1985 году появилось сообщение о том, что в типичной для металлокомплексного катализа реакции окислительного карбонилирования ацетилена в системе $\text{PdBr}_2 - \text{HBr} - \text{PPh}_3 - \text{ROH} - \text{DMCO}$ имеют место автоколебания [22]. Этот факт имел большое значение для понимания механизма каталитических реакций в металлокомплексном катализе. До недавнего времени в гомогенном металлокомплексном катализе практически отсутствовала информация о колебательных реакциях, связанных со сложным механизмом, в которых происходит синтез сложной органической молекулы из относительно простых реагентов (гидрирование, циклизация, гидроформилирование, карбонилирование, полимеризация, метатезис, окислительное сочетание и др.).

В 1994 году среди процессов окислительного карбонилирования был обнаружен еще один осциллятор: реакция окислительного карбонилирования фенилацетилена в каталитической системе $\text{PdI}_2 - \text{KI} - \text{MeOH}$ в метиловые эфиры фенилмалеиновой и фенилфумаровой кислот [23]. При исследовании этой реакции было показано, что при замене фенилацетилена на метилацетилен реакция также идет в режиме автоколебаний. В ходе реакции наблюдались синхронные колебания pH, потенциала платинового электрода и скорости окислительного карбонилирования алкинов. В последующие годы были открыты и исследованы колебательные режимы в нескольких гомогенных каталитических системах окислительного карбонилирования алкинов и алкинолов. Кроме того, при проведении окислительного карбонилирования ацетилена в малеиновый ангидрид в $\text{PdBr}_2 - \text{LiBr} - \text{CH}_3\text{CN}$ и $\text{PdBr}_2 - \text{LiBr} - \text{KCl} - \text{CH}_3\text{CN}$ удалось показать наличие двух стационарных состояний, зависящих от P_{O_2} систем [24]. Авторы указывают на резкое изменение селективности и скорости образования малеинового ангидрида (максимальная скорость образования малеинового ангидрида примерно в два раза выше максимальной скорости образования янтарного ангидрида) при незначительном изменении парциального давления кислорода в системе. Эта особенность системы может быть важным фактором при реализации данного процесса в промышленности. Для управления селективностью каталитических процессов очень важно установить причины критических явлений, а для этого необходимо изучить кинетику и механизм процесса.

Интересные результаты были описаны груп-

пой английских исследователей из университета города Ньюкасла [25–29], изучавших влияние возникновения колебаний на селективность процесса окислительного карбонилирования фенилацетилена в каталитической системе $\text{PdI}_2 - \text{KI} - \text{O}_2 - \text{NaOAc}$. В частности, в ходе экспериментов было установлено, что в момент начала колебаний в системе резко увеличивается селективность и скорость образования продукта окислительного карбонилирования фенилацетилена.

Цель данного обзора заключается в ознакомлении читателей с основными результатами исследований концентрационных колебаний в реакциях окислительного карбонилирования алкинов и алкинолов, протекающих в условиях гомогенного металлокомплексного катализа.

2. СПЕЦИФИКА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

Чем отличаются колебательные процессы от всех прочих «нормально» протекающих реакций? Рассмотрим пример хорошо известный из учебников по формальной кинетике. Возьмем простейшую последовательную реакцию, протекающую в две стадии (1). В первой стадии этого процесса образуется интермедиат В, концентрация которого постепенно растет по мере превращения в него исходного реагента А (рис. 1). В дальнейшем концентрация В, пройдя через максимум, начнет уменьшаться: вещество В будет превращаться в продукт С. Все кривые на рис. 1 изменяются монотонно, за исключением, разве что, кривой изменения концентрации вещества В, монотонность изменения которой нарушается лишь однажды – в точке максимума.

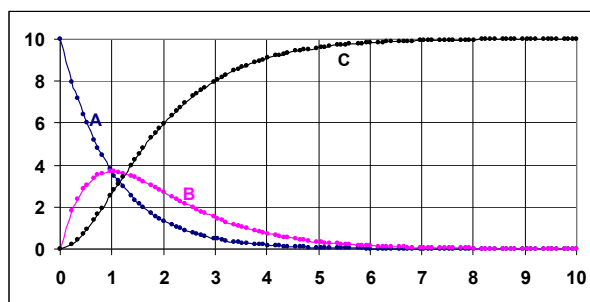


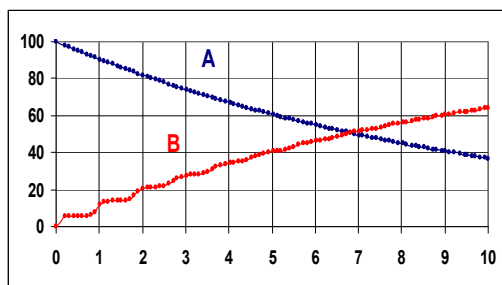
Рис. 1. Кривые изменения концентраций реагентов в модельной реакции (1). $[\text{A}]_0 = 10$; $[\text{B}]_0 = 0$; $[\text{C}]_0 = 0$; $k_1 = 1$; $k_2 = 1$.

Совсем иначе ведет себя колебательная реакция [30]. В ходе такой реакции концентрация одного или нескольких интермедиатов изменяется немонотонно, то возрастая, то уменьшаясь. В качестве примера рассмотрим простейшую модель колебательного процесса, предложенного А. Лоткой еще в 1910 году (2).

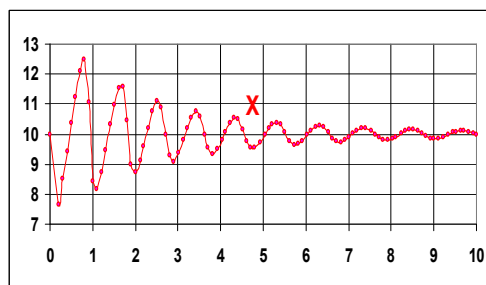


Процесс протекает с участием двух интермедиатов – X и Y; концентрация последнего увеличивается с нарастающей скоростью из-за явления автокатализа – ускорения протекания стадии продуктом этой же стадии. Скорость процесса увеличивается до тех пор, пока не исчерпается запас вещества X. После этого происходит уменьшение концентрации Y из-за его

превращения в конечный продукт реакции B. В отсутствие Y начинает работать первая стадия, поставляя в систему вещество X. По мере роста его концентрации начинается ускорение второй стадии, снова включается автокатализ, концентрация Y начинает расти, концентрация X – падать. В результате подобных изменений режима протекания реакции в системе будут наблюдаться нелинейные явления: колебательное изменение концентрации интермедиатов X и Y, а также ступенчатое изменение концентрации продукта B (рис.2).



а



б

Рис. 2. Изменение концентрации реагента А, конечного продукта В (а) и интермедиата Х (б) в ходе колебательной реакции (2); $[A]_0 = 100$; $[X]_0 = 10$; $[Y]_0 = 1$; $[B]_0 = 0$; $k_1 = 0,1$; $k_2 = 7$; $k_3 = 70$.

Подобное поведение колебательных реакций долгое время оставалось интригующей загадкой для непосвященных. Вековой опыт химиков свидетельствовал: количество вещества, вступающего в реакцию, может либо плавно убывать до полного исчезновения, либо оставаться постоянным, равновесным. Но не колебаться, то возрастая, то падая! Яркую иллюстрацию ошибочности подобных взглядов представил на суд научного сообщества Борис Павлович Белоусов, автор широко известной теперь гомогенной реакции окисления малоновой кислоты бромат-ионами, протекающей в присутствии солей церия. В этой реакции раствор, содержащий определенные компоненты, аккуратно, словно по часам, окрашивался то в синий, то в красный цвет, что явно говорило о циклических колебаниях концентрации одного из веществ, входящих в систему. Так эту реакцию и прозвали «химические часы» [9].

За последующие 60 лет исследование реакции Белоусова-Жаботинского переросло в целое направление исследований колебательных процессов. Появились многочисленные разновидности этой реакции, исследовались различные субстраты, пробовались разные условия проведения опытов. Математическое описание механизма процесса, компьютерные модели развивались, дополняя друг друга. Были открыты новые колебательные системы (см. главу «Краткая история изучения колебаний и других нелинейных явлений» в данном обзоре). Но даже самая интересная и важная реакция не может служить единственным источником получения новых знаний. Исследования продолжаются,

ученые ищут новые колебательные реакции, новые подходы к их изучению. Поиски нового привели исследователей кафедры ХТООС МИТХТ к обнаружению колебательных эффектов в реакциях карбонилирования. Чем интересны реакции карбонилирования вообще, и чем они привлекательны для исследователей нелинейных феноменов?

3. ПРОЦЕССЫ КАРБЕНИЛИРОВАНИЯ

В каталитической химии непредельных соединений и монооксида углерода различают реакции окислительного, восстановительного и так называемого простого, или аддитивного карбонилирования. Реакции окислительного (восстановительного) карбонилирования могут осуществляться каталитически только с участием окислителя (восстановителя), или за счет сопряжения с реакциями противоположного типа [4].

Направление процесса карбонилирования алкинов и алкенов определяется прежде всего составом каталитической системы (металлом, лигандами, растворителями), природой заместителей в ацетиленовом соединении и, в меньшей степени, условиями проведения синтеза.

Активность в реакциях карбонилирования алкинов и алкенов проявляют соединения металлов VIII группы таблицы Д. И. Менделеева, а также соединения хрома, молибдена и вольфрама [31–35]. В качестве добавочных компонентов катализаторов используются соединения германия и олова и редкоземельных элементов [4]. Подавляющее большинство работ посвящено применению в качестве катализаторов

соединений никеля, кобальта, палладия и родия.

Продуктами карбонилирования алкинов и алкенов являются органические соединения различных классов: насыщенные и ненасыщенные моно- и дикарбоновые кислоты с различной длиной углеводородной цепи, их ангидриды и галоидангидриды, лактоны, хиноны, гидрохиноны, альдегиды, кетоны и др.

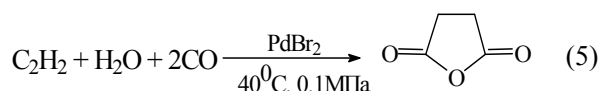
Свойства металла в значительной степени определяют окислительно-восстановительный характер протекающих реакций. Соединения Ni (0) и Rh (0, I) активно участвуют в процессах простого карбонилирования, соединения палладия склонны к одновременному и сопряженному проведению реакций всех возможных типов, кобальт занимает промежуточное положение [4].

Изучение аддитивного карбонилирования алкинов началось с работ группы Репе по синтезу акриловой кислоты и акрилатов на карбонилах никеля из ацетилена [31]. Кроме карбонил никеля, активными катализаторами реак-

ций карбонилирования могут быть соединения кобальта и палладия, но они менее селективны. Примерами аддитивного карбонилирования могут служить процессы синтеза акриловой кислоты (акрилатов) (3) и янтарной кислоты (или сукцинатов) (4).



При аддитивном карбонилировании ацетилена в системах $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-CH}_3\text{CN(CH}_3\text{C(O)CH}_3\text{)}$ в качестве основного продукта (с селективностью 80%) может быть получен янтарный ангидрид (5) [24].



При использовании фосфитовых лигандов возможно получение с такой же селективностью эфиров гидромуконной кислоты (6) [36].



Примером восстановительного карбонилирования алкенов может служить важная в промышленном отношении реакция гидроформилирования (оксосинтеза) – получение альдегидов из алкенов с использованием в качестве катализатора октакарбонила кобальта $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (7) [37]:



Пентакарбонил железа катализирует карбонилирование пропилена с образованием бутанола (8). Эта реакция, как и реакция (3) лежит в основе крупнотоннажного промышленного процесса получения бутанола [37].



Еще одним характерным примером реакции восстановительного карбонилирования является процесс синтеза пропионовой кислоты из ацетилена, сопровождаемый окислением монооксида углерода в диоксид (9) [36]:



Очень мало информации имеется о реакции гидроформилирования алкинов [31, 34]. В большинстве случаев появляются небольшие количества насыщенных альдегидов в смеси с дру-

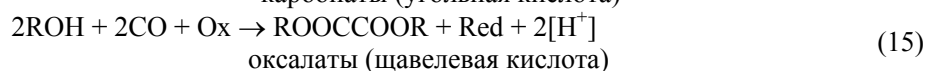
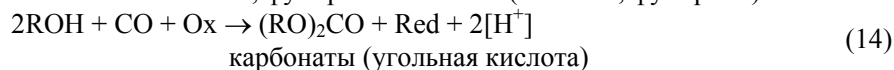
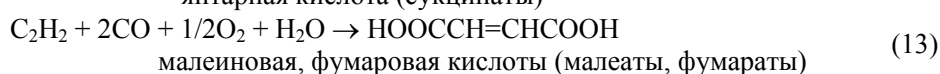
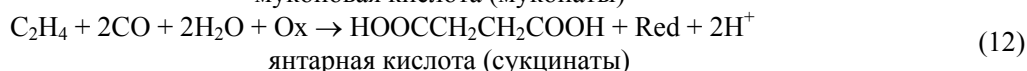
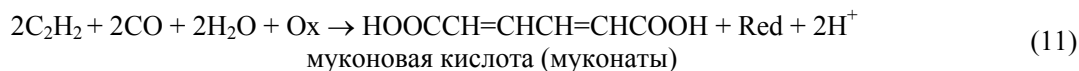
гими продуктами. Так, среди продуктов гидроформилирования гептина – 2 в ацетоновых растворах комплексов Ir(I) образуется 2-метилгепталь наряду с гептаном и смесь ненасыщенных альдегидов [38].

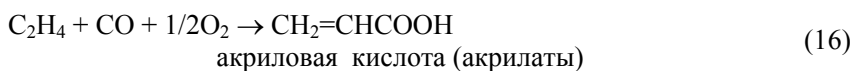
В качестве примера сопряженного процесса карбонилирования ацетилена можно привести реакцию (10), продуктами которой являются малеаты, фумараты (продукты окислительного карбонилирования) и пропионаты (продукты восстановительного карбонилирования):



Окислительное карбонилирование алкинов может проходить по тройной связи с обра-

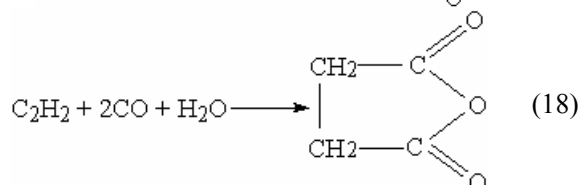
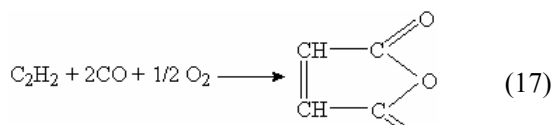
зованием малеиновой, фумаровой, муконовых кислот или их производных (11 – 16) [4, 36].





В реакциях окислительного карбонилирования обычно используют каталитические системы на основе палладия, хотя эти реакции способны катализировать и другие металлы восьмой группы (Co, Rh, Ru). В качестве окислителя используют соединения железа(III), меди(II), кислород, гетерополиокислоты (ГПОК), хиноны. Кислород является наиболее экономичным окислителем. Соединения Fe(III), Cu(II) и ГПОК часто используют одновременно с кислородом, и тогда эти вещества становятся сокатализаторами, повышающими эффективность действия кислорода. Известно достаточно много примеров использования кислорода без дополнительных окислителей-сокатализаторов. Введение окислителей, как правило, изменяет направление превращения алкина и продукты окислительного карбонилирования становятся основными. Так, введение кислорода в систему

аддитивного карбонилирования ацетилена в янтарный ангидрид $\text{PdBr}_2\text{-LiBr-CH}_3\text{CN}$ (17) приводит к тому, что основным продуктом становится малеиновый ангидрид (18) [24].



Образование галоидзамещенных алкениловых кислот (19) также относится к этой группе реакций [36]:



Реакции карбонилирования интересны как с точки зрения получения важных полупродуктов органического синтеза, так и при изучении механизмов сложных многосубстратных каталитических систем. Реакции карбонилирования являются зачастую сложными многомаршрутными процессами с нелинейным взаимодействием промежуточных веществ. А это, в свою очередь, является необходимым условием для возникновения колебаний в системе. Поэтому мы сосредоточили свои усилия на реакциях карбонилирования непредельных соединений, и, в первую очередь, на процессах окислительного карбонилирования алкинов в растворах комплексов палладия. Высокая активность алкинов в этих реакциях наряду с потенциальной возможностью пребывания катализатора в растворе в разных степенях окисления (II, I, 0) дает нам надежду на весьма высокую перспективность поиска концентрационных колебаний в этих процессах.

4. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ КОЛЕБАНИЙ

Эксперименты по окислительному карбонилированию алкинов в закрытой системе проводили в стеклянном термостатированном при 40°C реакторе объемом 200 мл, имеющем обратный холодильник, пробоотборник и штуцеры для мешалки, стеклянного и платинового электродов, электролитического мостика и для присоединения градуированной газовой бюретки [30]. Газовую и жидкую фазы перемешивали эффективной тефлоновой мешалкой. Число оборотов эксцентрика, задающего движение вала мешалки, регулировалось напряжением, подаваемым на двигатель с помощью лабораторного

автотрансформатора, в пределах 100 – 900 об/мин и контролировалось строботометром СТ - МЭИ.

Исходную газовую смесь монооксида углерода, азота и кислорода готовили в газометре. Этой смесью продували реактор и наполняли градуированную газовую бюретку, использующуюся для волюмометрического определения объема поглощенного газа. Состав исходного и реакционного газа определяли методом газоадсорбционной хроматографии (насадка – активированный уголь AP - 3; t° разделения – 160°C) – определяли содержание воздуха, CO, CO₂; (молекулярные сита 13 X; t° разделения – 40°C) – определяли содержание O₂, N₂, CO; детектор – катарометр, газ - носитель – аргон. Концентрации в контактном растворе фенилacetилена и продуктов карбонилирования определяли методом ГЖХ (насадка – «порапак – Р» и 10 % апиезона L на инертоне, соответственно). Условия разделения были одинаковы: детектор – катарометр, газ - носитель – гелий, температура разделения 230°C. Процесс вели под атмосферным давлением смеси CO - O₂ (3:2 по объему). Часть монооксида углерода в ходе реакции окисляется в CO₂.

В ходе экспериментов 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. Термостатированная при 40°C ячейка с насыщенным раствором KCl соединялась с реактором электролитическим мостиком, заполненным коллоидным раствором (агар - агар) KI в метаноле. Для измерения pH и E_{Pt} использовали милливольтметры pH -

121 и рН - 673, соответственно. Экспериментальная установка для проведения экспериментов

по окислительному карбонилированию алкинов показана на рис. 3.



Рис. 3. Экспериментальная установка для проведения экспериментов по окислительному карбонилированию алкинов в закрытой системе.

Общая методика эксперимента заключалась в следующем. В сухой термостатированный реактор с установленными электродами загружали навеску KI и 8 мл. метанола, перемешивали 10 мин, затем загружали навеску PdI_2 , доводили число оборотов вала двигателя до требуемой величины и перемешивали раствор еще 30 мин для растворения соли палладия. Реактор продували газовой смесью CO , N_2 и O_2 (объем продуваемого газа не менее 500 мл., состав газа в реакторе контролировали хроматографически) и затем присоединяли к бюретке, заполненной тем же газом. Еще 10 мин перемешивали раствор, контролируя рН и E_{r} . Затем, не прекращая перемешивания, через пробочник вводили с помощью шприца 2 мл. приготовленного заранее метанольного раствора алкина и этилбензоата (стандарт для ГЖХ), доводя общий объем раствора до 10 мл. Момент ввода алкина считали началом опыта. В ходе опыта непрерывно фиксировали изменения рН и E_{r} с помощью самописцев КСП - 4 и изменение объема газа в реакторе с помощью калиброванной бюретки. Периодически отбирали и анализировали пробы реакционного газа и раствора методом ГЖХ. При идентификации продуктов реакции использовали также иодометрическое титрование, элементный анализ, ЯМР – спектроскопию и хром – масс – спектрометрию.

Эксперименты по карбонилированию фенилацетилена в проточной системе проводили в реакторе-калориметре большого объема (450 мл) HEL SIMULARTM [25]. Реактор представлял собой литровый стеклянный сосуд, снабженный рубашкой (рис. 4).

Перемешивание осуществлялось с помощью механической мешалки, система высокоточного температурного контроля включала в себя внешнюю охлаждающую систему и помещенный внутрь реактора электрический на-

греватель. Реактор был оснащен контроллером скорости газов, температурным датчиком (Pt 100) и рН-электродом. Давление смеси газов поддерживалось равным атмосферному.

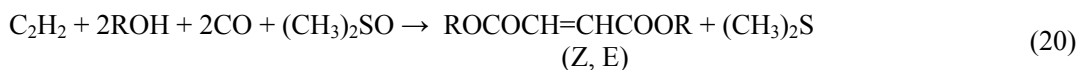


Рис. 4. Экспериментальная установка для проведения экспериментов по окислительному карбонилированию алкинов в открытой системе.

5. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ, ИЗУЧАЕМЫЕ НА КАФЕДРЕ ХТООС МИТХТ

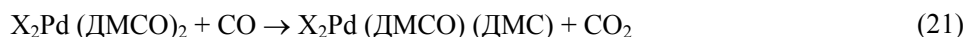
5.1. Реакция окислительного карбонилирования ацетилена до диэфиров в системе $\text{PdBr}_2 - \text{HBr} - \text{PPh}_3 - \text{DMCO} - \text{бутанол}$ [22]

В 1985 году на кафедре ХТООС МИТХТ О.Н. Темкиным и Г. М. Шуляковским при исследовании реакции карбалкокислирования ацетилена в системе $\text{PdBr}_2 - \text{PPh}_3 - \text{HBr} - n\text{-бутанол} - \text{диметилсульфоксид}$ были обнаружены периодические изменения скорости поглощения газовой смеси (CO и C_2H_2) и цвета каталитического раствора от желто - оранжевого до зелено - бурого (20).



Колебания в условиях опыта длятся 9 часов с периодом около 30 минут; амплитуда значений скорости поглощения газа ≈ 0.4 моль. л.час.; амплитуда колебаний значений платинового электрода ≈ 300 мВ. Выходу системы на колебательный режим предшествует индукционный период, продолжительность которого зависит от состава катализатора и условий проведения процесса. Характер изменения скорости поглощения газа в индукционный период различный, а потенциал платинового электрода (E_{Pt}) понижается от 630 - 500 мВ до 560 - 200 мВ в зависимости от условий опыта. По истечении индукционного периода происходит резкое увеличение скорости поглощения смеси СО и C_2H_2 , уменьшение E_{Pt} от 560 - 250 мВ до (+50) - (-50) мВ и изменение цвета раствора. Устойчивые колебания начинаются после определенной раскачки системы, которая выражается в форме нарастающих или затухающих по величине амплитуды и частоте колебаний. При удельной скорости подачи исходной смеси газов $V_{\text{уд}} = 1.1 \text{ мин}^{-1}$ (состав газов $\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_2 = 1$) продолжительность раскачки составляет от 6 до 12 периодов, а частота колебаний уменьшается от 30 - 20 до 6 - 1.5 кол/час. Устойчивые колебания сохраняются в течение опыта. Амплитуда колебаний потенциала платинового электрода на участке устойчивых колебаний от 330 до 12 мВ (рис. 5).

По данным хроматографического анализа контактного газа и каталитического раствора продуктами взаимодействия СО и C_2H_2 в исследуемой системе являются дибутиловые эфиры малеиновой и фумаровой кислот, диоксид углерода и диметилсульфид. Было показано, что колебательные и каталитические характеристики слабо зависят от присутствия в системе трифенилфосфина, поэтому последующих опытах лиганд из состава катализатора был исключен.



где ДМС – диметилсульфид.

Гидридные же комплексы палладия, образование которых возможно при окислительном карбалкокислировании ацетилена по алколятному механизму [39], по-видимому, не окисляются ДМСО, а восстанавливают полиеновые олигомеры ацетилена, что приводит к нелинейной кинетике процесса и возникновению колебаний скорости реакции.

5.2. Окислительное карбонилирование фенилацетилена в системе $\text{PdI}_2 - \text{KI} - \text{CH}_3\text{OH}$ [23, 25–30, 40]

В 1994 году на кафедре ХТООС МИТХТ им. М. В. Ломоносова при исследовании окис-

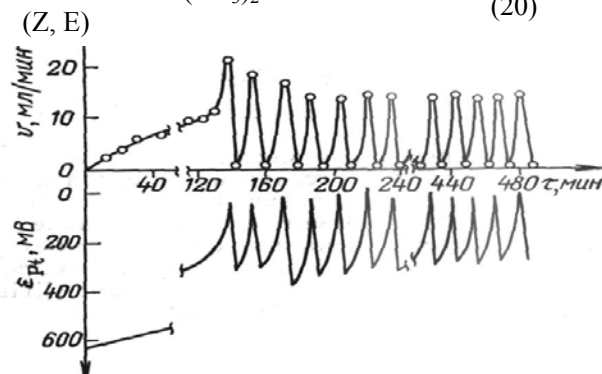
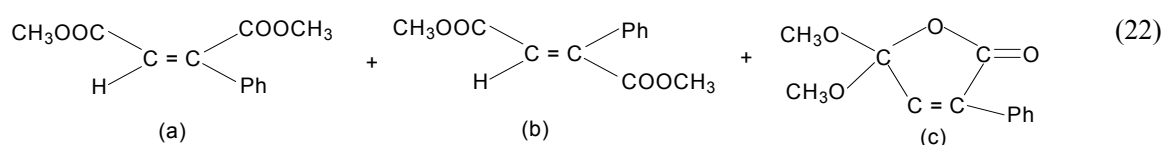
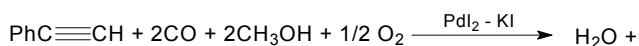


Рис. 5. Кинетические кривые скорости поглощения газа (v) и изменения потенциала платинового электрода (E_{Pt}) в системе $\text{PdBr}_2 - \text{HBr} - \text{PPh}_3 - \text{DMCO} - \text{бутанол}$ $[\text{HBr}]_0 = 0.3 \text{ M}$, $\text{L/Pd} = 1$, $V_{\text{кат}} = 30 \text{ мл}$.

Изучение влияния состава растворителя (ДМСО - ROH) показало, что колебания скорости поглощения газа и E_{Pt} возникают при содержании ДМСО в растворе 35 – 37 % мольных. При этом скорость образования диэфиров практически не зависит от состава растворителя. В системе без спирта (в этом случае использовали *n*-толуолсульфокислоту) колебания скорости поглощения газа отсутствовали, но, в отличие от аналогичной системы с ДМФА [39], газ состава $\text{CO}/\text{C}_2\text{H}_2 = 1$ поглощался раствором в заметных количествах. Баланс продуктов реакции по *n*-бутанолу во всем диапазоне концентраций ДМСО составляет $100 \pm 10\%$. Между тем баланс по СО уменьшается от 97% до $75 \pm 15\%$, а по ацетилену от 100% до $15 \pm 5\%$. Можно было думать, что при повышении содержания ДМСО в каталитическом растворе наряду с реакцией карбалкокислирования ацетилена и окисления СО появляются новые маршруты взаимодействия СО и C_2H_2 без участия спирта и олигомеризации ацетилена.

В связи с изложенным предполагают, что окисление СО до CO_2 происходит внутрисферно на диметилсульфоксидных комплексах (21):

лительного карбонилирования алкинов по $\equiv\text{C}-\text{H}$ связи было обнаружено [23], что в каталитической системе $\text{PdI}_2 - \text{KI} - \text{CH}_3\text{OH}$ процесс (22) протекает в режиме автоколебаний. Исследование реакции проводили в метаноле при следующих условиях: $t = 40^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2} = 0.5 \text{ атм.}$, $P_{\text{CO}} = 0.5 \text{ атм.}$, $[\text{PdI}_2]_0/[\text{KI}]_0 = 1/40$. В ходе экспериментов наблюдались периодические изменения значений рН и потенциала платинового электрода по отношению к хлорсеребряному электроду сравнения, а также периодическое поглощение газовой смеси (СО и O_2) порциями около 1.5 – 2.0 мл.



Система в этих условиях делала 11 – 15 колебаний в течение 2 – 2.5 часов. В дальнейшем колебания затухали (рис. 6).

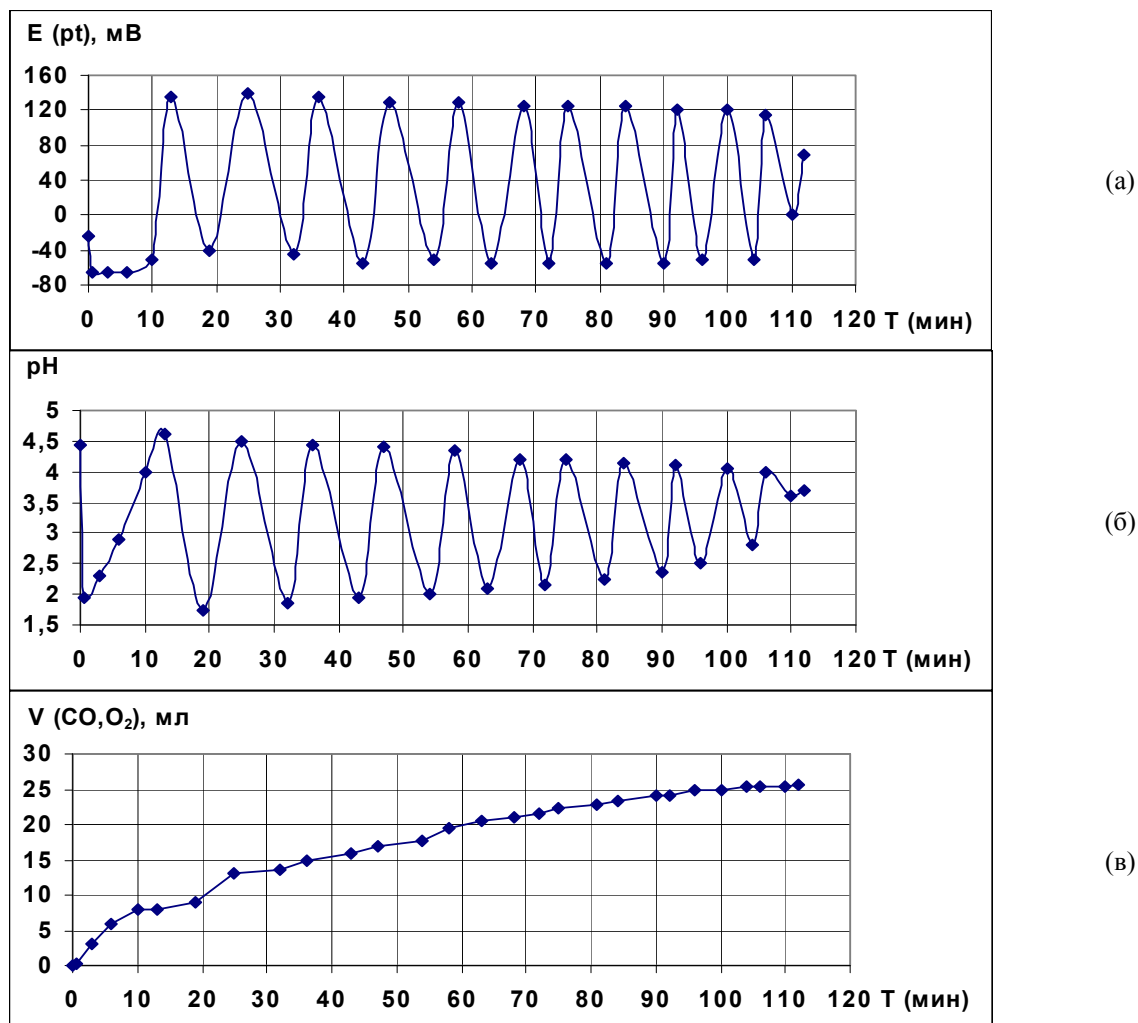


Рис. 6. Изменение $E_{\text{рт}}$ (а), pH (б) и объема поглощенных газов (в) в реакции окислительного карбонилирования фенилацетилена; скорость перемешивания – 700 об/мин; $[\text{KI}]_0 = 0.4\text{M}$; $[\text{PdI}_2]_0 = 0.01\text{M}$; $[\text{FA}]_0 = 0.1\text{M}$; $[\text{CO}]_0 : [\text{O}_2]_0 = 3:2$.

С помощью хромато-масс-спектрометрии были установлены основные продукты изучаемой реакции, ими оказались: метиловые эфиры фенилмалеиновой (а), фенилфумаровой (б) кислот и 3-фенил-5,5-диметокси-фуран-2-он (с) (см. 22). Было изучено влияние начальных концентраций PdI_2 , KI, фенилацетилена, парциальных давлений CO и O_2 на характеристики колебаний в процессе окислительного карбонилирования фенилацетилена (рис. 7). Было показано, что устойчивые автоколебания существуют при значениях [30, 40]:

[KI]₀ внутри интервала от 0.1М до 0.5М
([PdI₂]₀ = 0.01М, [PhC≡CH]₀ = 0.1М; CO:O₂=3:2)

$[\text{PdI}_2]_0$ внутри интервала от 0.00005М до 0.015М
($[\text{KI}]_0 = 0.4\text{М}$, $[\text{PhC}\equiv\text{CH}]_0 = 0.1\text{М}$; $\text{CO}:\text{O}_2=3:2$)

[PhC≡CH]₀ в интервале от 0.01М до 0.2М
 ([PdI₂]₀ = 0.01М, [KI]₀ = 0.4М; CO:O₂=3:2)
 при составах газа от 47 % O₂ и 53 % CO до 6 %
 O₂ и 94 % CO
 ([KI]₀ = 0.4М; [PdI₂]₀ = 0.01М; [PhC≡CH]₀ =
 0.1М)

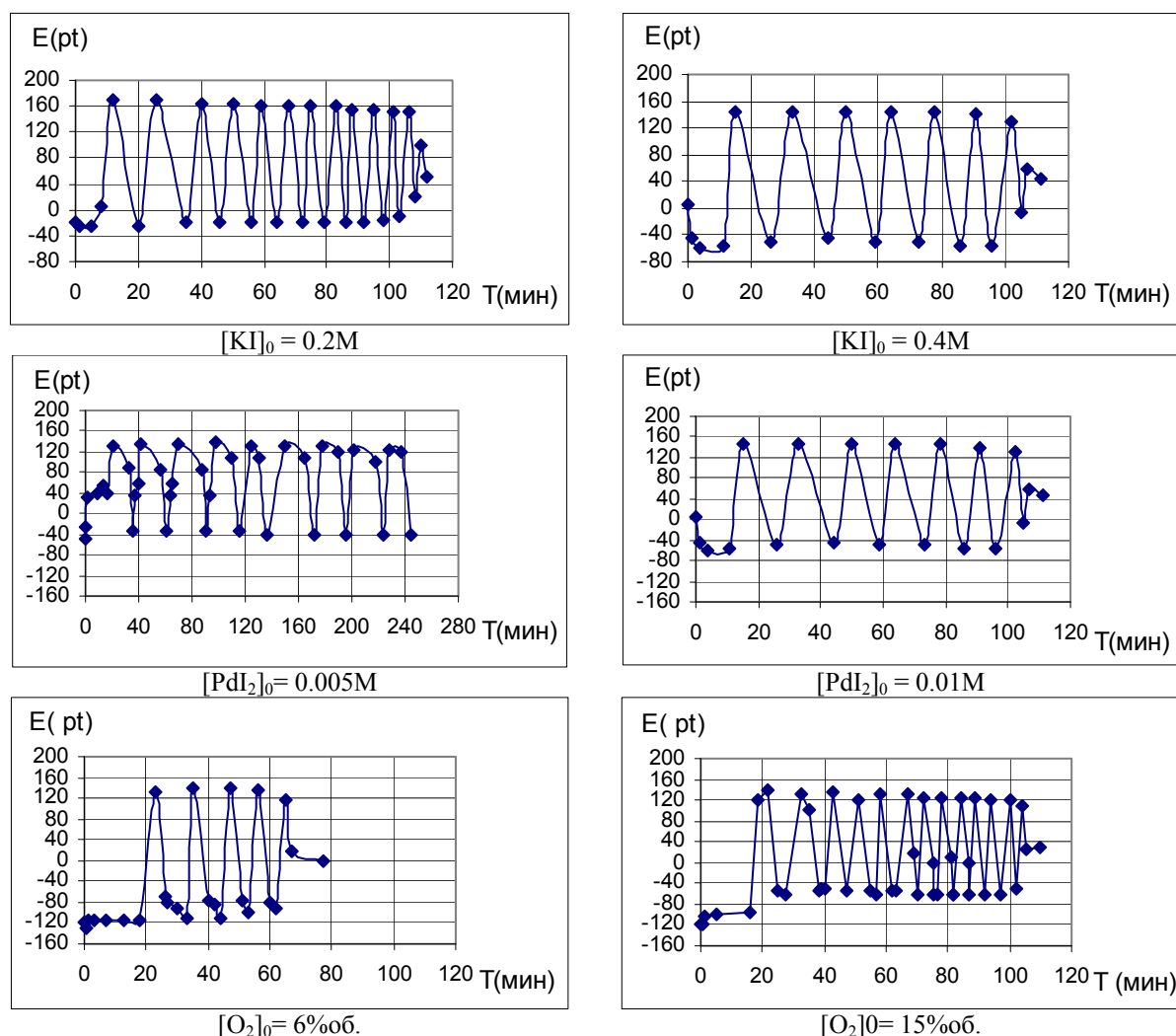


Рис. 7. Влияние начальных концентраций KI, PdI₂ и парциальных давлений CO и O₂ на характеристики колебаний в процессе окислительного карбонилирования фенилацетилена.

Период колебаний возрастает при увеличении [KI], увеличении содержания O₂ в смеси газов и уменьшении [PdI₂]. Зависимость величины амплитуды колебаний от перечисленных факторов имеет более сложный характер. Вблизи границ всех концентрационных диапазонов наблюдались похожие явления: уменьшение числа колебаний и их амплитуд, изменение формы колебаний.

При уменьшении [PdI₂]₀ от 0.01M до 0.001M период колебаний возрастает с 12 - 15 мин до 50 мин. При этом значительно увеличивается и общее время колебаний (с 1.5 до 10 часов). Уменьшение начальной концентрации фенилацетилена сопровождается уменьшением периода и числа колебаний. При [PhC≡CH]₀ = 0.01M наблюдалось всего одно колебание E_{pt} с уменьшенной амплитудой (от 90 до -50 мВ).

Проводились исследования влияния растворителя и иодида на ход колебаний (табл.1).

Из данных табл. 1 можно видеть, что большинство сочетаний иодида и спирта характеризуется более низким, по сравнению со стандартным опытом, значениями pH и отсутствием

колебаний. Каких-либо закономерностей в значениях E_{pt} выявлено не было. Перспективным для дальнейшего изучения является, по-видимому, бутанол: подбор условий проведения опытов, как можно ожидать, даст возможность обогатить класс колебательных реакций бутанольными системами. Было показано, что режим автоколебаний реализуется в ограниченной указанными пределами области концентраций и парциальных давлений. В связи с этим очевидно, что колебания могут затухать не только в связи со значительным уменьшением концентрации фенилацетилена, но и с выходом значений других факторов за границы оптимальной для осцилляций области. В случае экспериментов с «преждевременным» затуханием колебаний удастся добиться возобновления колебаний введением в систему небольших количеств NaOAc или продувкой реактора исходным газом. При высокой степени превращения фенилацетилена введение дополнительного его количества также приводит к режиму автоколебаний без индукционного периода.

Таблица 1. Влияние растворителей и иодидов на режим колебаний в системе $\text{PdI}_2 - \text{KI} - \text{PhC}\equiv\text{CH} - \text{CH}_3\text{OH}$ [30].

Растворитель	Иодид	E_{pH} мВ	pH	Наличие колебаний
метанол	KI	$-90 \div +150$	$2.0 \div 4.6$	есть
метанол	CsI	$-50 \div +210$	$0.8 \div 5.0$	есть
пропан-2-ол	KI	$-65 \div -80$	$3.5 \div 4.3$	нет
пропан-2-ол	LiI	$-10 \div +10$	$2.4 \div 2.7$	нет
этанол	KI	$-100 \div -120$	$3.4 \div 3.6$	нет
бутанол	KI	$-20 \div -40$	$3.6 \div 4.1$	+ CH_3ONa
бутанол	LiI	$-110 \div -160$	$1.6 \div 2.7$	нет
бутанол	NH_4I	$+20 \div +40$	$2.6 \div 3.2$	нет
бутанол	RbI	$-40 \div -60$	$2.4 \div 2.6$	+ CH_3ONa

Поскольку изменение интенсивности перемешивания (от 250 до 900 об./мин.) не оказывало влияния на величину, форму и период колебаний, мы полагаем, что диффузия кислорода через границу фаз не является причиной колебаний; колебания имеют чисто химическую природу. Ранее было показано [41–43], что комплексы Pd(I) состава $\text{Pd}_2\text{X}_2(\text{CO})_2^{2-}$ ($\text{X}=\text{Br}^-; \text{I}^-$) являются активными катализаторами карбонилирования алкинов в растворах PdX_2 . Поэтому, изменения E_{pH} мы связывали с переходом $2\text{Pd(II)} \rightarrow \text{Pd}_2(\text{I})$. Опыты, в которых PdI_2 был заменен на KPd_4I_5 , синтезированный по известной методике [44], показали колебания, близкие по форме и амплитуде. Было отмечено, что экспериментальным фактам не противоречит металлоциклический механизм окислительного карбонилирования с участием комплексов Pd (I). Предполагалось, что появление в растворе соединений Pd (I) может вызываться процессом окисления CO до CO_2 на PdI_2 . Общий механизм представляется авторам состоящим из трех основных процессов [30, 40]:

- 1) процесс образования каталитически активной формы Pd (I);
- 2) процесс карбонилирования алкина на Pd (I);
- 3) процесс окисления Pd (I, 0) до Pd (II).

Эксперименты по изучению колебаний в открытой системе [25–29] проводились с использованием воздуха вместо кислорода и при несколько иных начальных концентрациях реагентов. Этими отличиями, по-видимому, определяются иной характер протекания колебаний в системе $\text{PdI}_2 - \text{KI} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{PhC}\equiv\text{CH}$ – наличие больших (до нескольких часов) индукционных периодов, сильное падение значений pH в начальный период, образование наряду с малеатом и фумаратом также и акрилата. В экспериментах, выполненных в открытой системе, были отмечены колебания тепла, выделяющегося в ходе реакции, происходившие синхронно с колебаниями значений pH (рис. 8 – 11).

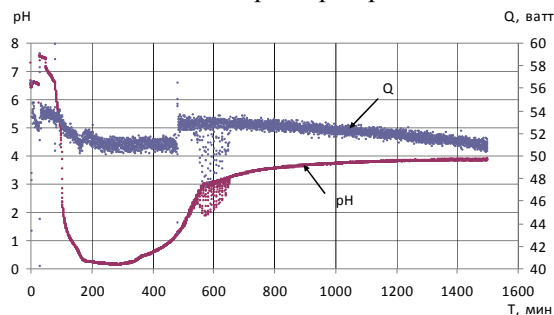


Рис. 8. Общая картина колебаний значений pH и теплоты реакции (Q) в экспериментах, проводимых в проточном реакторе. $[\text{KI}]_0 = 0.5 \text{ M}$; $[\text{PdI}_2]_0 = 0.0124 \text{ M}$; $[\text{ФА}]_0 = 0.126 \text{ M}$; $V_{\text{CH}_3\text{OH}} = 450 \text{ мл}$; скорости потоков газов: $\text{CO} = 50 \text{ мл/мин}$; воздух = 50 мл/мин .

баний в системе $\text{PdI}_2 - \text{KI} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{PhC}\equiv\text{CH}$ – наличие больших (до нескольких часов) индукционных периодов, сильное падение значений pH в начальный период, образование наряду с малеатом и фумаратом также и акрилата. В экспериментах, выполненных в открытой системе, были отмечены колебания тепла, выделяющегося в ходе реакции, происходившие синхронно с колебаниями значений pH (рис. 8 – 11).

Первая серия экспериментов проводилась с использованием иодида палладия с большим размером гранул, поэтому концентрация PdI_2 была увеличена по сравнению со стандартной. В другой серии опытов использовался мелкодисперсный иодид палладия, в связи с чем его концентрацию удалось значительно уменьшить. Методика проведения экспериментов в открытой системе состояла в следующем. Сначала метанол (400 мл) и PdI_2 (2.03 г) помещали в реактор и перемешивали со скоростью вращения мешалки 550 оборотов в минуту. Температура поддерживалась на уровне 40°C . После перемешивания иодида палладия в течение 45 минут в реактор добавляли KI (37.39 г) и NaOAc (114 мг) в 50 мл метанола. После повторного перемешивания реакционной смеси в течение 25 минут в реактор вводили газы. CO и воздух из баллонов по тонким трубкам, помещенным в реактор, подавались в реакционный раствор. Скорость обоих потоков газов контролировалась по расходомерам и составляла 50 мл/мин. Через 30 минут после начала подачи смеси газов в реактор вводили фенилацетилен (6.2 мл).

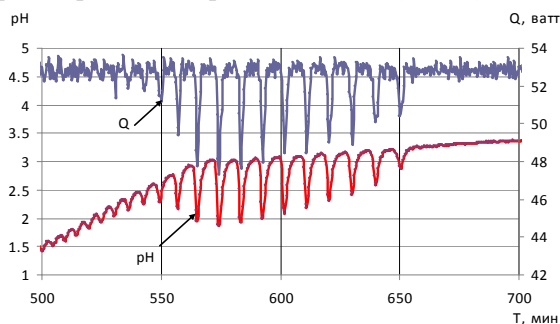


Рис. 9. Изменение значений pH и Q в режиме колебаний в проточной системе. $[\text{KI}]_0 = 0.5 \text{ M}$; $[\text{PdI}_2]_0 = 0.0124 \text{ M}$; $[\text{ФА}]_0 = 0.126 \text{ M}$; $V_{\text{CH}_3\text{OH}} = 450 \text{ мл}$; скорости потоков газов: $\text{CO} = 50 \text{ мл/мин}$; воздух = 50 мл/мин .

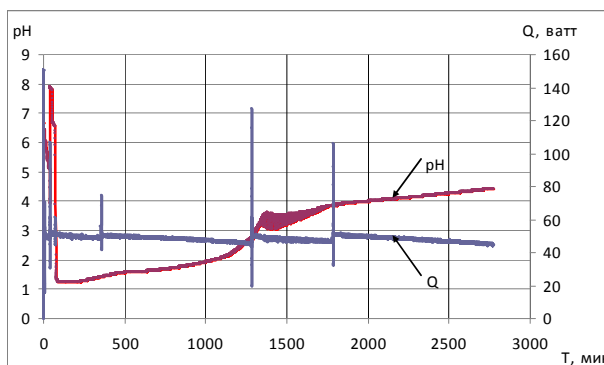


Рис. 10. Общая картина колебаний значений pH и теплоты реакции (Q) в экспериментах, проводимых в проточном реакторе.

$[KI]_0 = 0.5 \text{ M}$; $[PdI_2]_0 = 0.0026 \text{ M}$; $[ФА]_0 = 0.126 \text{ M}$;
 $V_{\text{CH}_3\text{OH}} = 450 \text{ мл}$; скорости потоков газов: $\text{CO} = 50 \text{ мл/мин}$; воздух = 50 мл/мин .

Как видно из приведенных рисунков, величина индукционного периода во втором случае значительно больше, pH колеблется в первой серии между 3.0 и 1.5; во второй – между 3.0 и 3.5. Значения теплоты реакции меняется между значениями 48 и 54 Ватт; и между 46 и 49 Ватт, соответственно. В общем можно говорить о достаточно схожем характере изменений значений pH и теплоты реакции в обеих сериях экспериментов. Увеличение индукционного периода во второй серии экспериментов можно объяснить уменьшением концентрации катализатора, вводимого в систему.

В результате проведенных исследований в системе $\text{PdI}_2 - \text{KI} - \text{CH}_3\text{OH} - \text{PhC}\equiv\text{CH}$ были определены условия возникновения режима автоколебаний потенциала платинового электрода, значений pH и скорости поглощения газов (CO и O_2) (диапазон концентраций реагентов); показана роль режима колебаний в образовании продуктов окислительного карбонилирования фе-

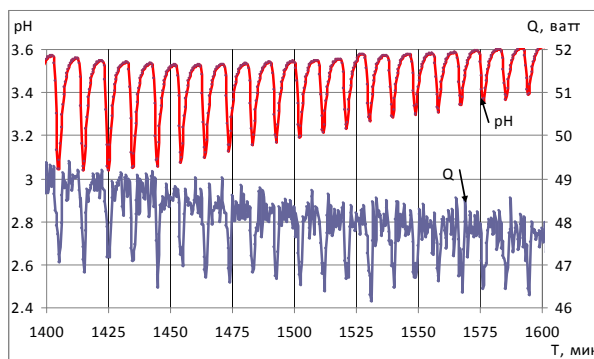


Рис. 11. Изменение значений pH и Q в режиме колебаний в проточной системе.

$[KI]_0 = 0.5 \text{ M}$; $[PdI_2]_0 = 0.0026 \text{ M}$; $[ФА]_0 = 0.126 \text{ M}$; $V_{\text{CH}_3\text{OH}} = 450 \text{ мл}$; скорости потоков газов: $\text{CO} = 50 \text{ мл/мин}$; воздух = 50 мл/мин .

нилацетилена; была показана возможность протекания колебаний как в открытой, так и в закрытой системе; отмечены некоторые интересные особенности протекания колебаний в изучаемых системах; было обнаружено влияние колебаний на повышение селективности целевых продуктов [26]. Был предложен предварительный механизм возникновения колебаний и проведено математическое моделирование реакции, в результате которого были найдены периодические решения, качественно повторяющие результаты проведенных экспериментов.

Данные исследования выполняются при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 00-03-32037, 05-03-33151 и 09-03-01072). К. Новакович выражает благодарность Научному совету Великобритании по инженерным и физическим наукам (EPSRC); грант № EP/H003908/1 за финансовую поддержку ее исследований.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Назаренко В.Г., Сельков Е.Е. Автоколебания в открытой биохимической реакции с субстратным угнетением // Биофизика. 1981. Т. 26. С. 428–434.
2. Трубецков Д.И. Колебания и волны для гуманитариев. – Саратов: Изд-во ГосУНЦ «Колледж», 1997. 392 с.
3. Колебания и бегущие волны в химических системах / Под ред. Р. Филда, М. Бургера. – М.: Мир, 1988. 720 с.
4. Брук Л.Г., Темкин О.Н. Состояние исследований и перспективы развития синтезов на основе монооксида углерода и ацетиленовых соединений // Хим. пром. 1993. № 5. С. 57–63.
5. Афонин М.А., Баулин А.А., Лебедев Г.А. Разделение близких по свойствам РЗЭ с использованием колебательной экстракции // «Полярное сияние-2003»: 6-я Междунар. студ. конф. Секция «Перспективные приложения ядерных технологий». – СПб, 2003. С. 1.
6. Темкин О.Н., Флид Р.М. Каталитические превращения ацетиленовых соединений в растворах комплексов металлов. – М.: Наука, 1968. 212 с.
7. Гарел Д., Гарел О. Колебательные химические реакции. – М.: Мир, 1986. 148 с.
8. Roelofs M.G., Wasserman E., Fensen I.H. Oscillations and complex mechanisms: O_2 oxidation of benzaldehyde // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 14. P. 4207–4217.
9. Вольтер Б.В. Легенда и быль о химических колебаниях // Знание – сила. 1988. № 4. С. 33–37.
10. Bray W.C. A periodic reaction in homogeneous solution and its relation to catalysis // J. Amer. Chem. Soc. 1921. V. 43. № 1. P. 1262–1267.

11. Пригожин И.Р. Введение в термодинамику необратимых процессов. – М.: Изд- во иностр. лит-ры, 1961. 431 с.
12. Николис Г., Пригожин И.Р. Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации. – М.: Мир, 1979. 512 с.
13. Жаботинский А.М. Периодические окислительные реакции в жидкой фазе // Доклады АН СССР. 1964. Т. 157. № 2. С. 392–395.
14. Жаботинский А.М. Периодический ход окисления малоновой кислоты в растворе (исследование реакции Белоусова) // Биофизика. 1964. № 4. С. 306–311.
15. Briggs T.S., Rauscher W.C. An oscillating iodine clock // J. Chem. Ed. 1973. V. 50. № 7. P. 496–507.
16. Daysens L.N., Amesz M.J. Fluorescence spectrometry of reduced phosphopyridine nucleotide in intact cells in the near-ultraviolet and visible region // Biochem. Biophys. Acta. 1957. V. 24. № 1. P. 19–26.
17. Turing A. The chemical basis of morphogenesis // Phil. Trans. Roy. Soc. 1952. V. 237B. P. 37–72.
18. Боресков В.В., Слинько М.Г., Филиппова А.Г. Каталитическая активность никеля, палладия, платины в отношении реакции окисления водорода. – М.: Наука, 1975. 123 с.
19. Барелко В.В., Мержанов А.Г. Новые явления в нестационарном катализе / В сб.: Проблемы кинетики и катализа. Т. 17. Нестационарные и неравновесные процессы в гетерогенном катализе. – М.: Наука, 1973. С. 182–186.
20. Азатян В.В. Цепные процессы и нестационарность состояния поверхности // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 1. С. 33–60.
21. Быков В.И. Моделирование критических явлений в химической кинетике / Сер. «Синергетика: от прошлого к будущему», 2-е изд. – М.: КомКнига, 2006. 328 с.
22. Шуляковский Г.М., Темкин О.Н., Быканова Н.В., Ныrkova A.H. Гомогенная каталитическая колебательная реакция карбалкоксилирования ацетилена в спиртово-диметилсульфоксидных растворах комплексов палладия / В сб.: Химическая кинетика в катализе. Кинетические модели жидкофазных реакций. – Черноголовка, 1985. С. 112–119.
23. Malashkevich A.V., Bruk L.G., Temkin O.N. New oscillating reaction in catalysis by metal complexes: a mechanism of alkyne oxidative carbonylation // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. № 51. P. 9825–9827.
24. Брук Л.Г., Ошанина И.В., Закиева А.С., Козлова А.П., Темкин О.Н. Критические явления в гомогенно-каталитическом процессе карбонилирования ацетилена в малеиновый ангидрид // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 2. С. 183–186.
25. Novakovic K., Grosjean C., Scott S.K., Whiting A., Willis M.J., Wright A.R. Achieving pH and Qr oscillations in a palladium catalyzed phenylacetylene oxidative carbonylation reaction using an automated reactor system // Chem. Phys. Lett. 2007. V. 435. P. 142–147.
26. Novakovic K., Grosjean C., Scott S.K., Whiting A., Willis M.J., Wright A.R. The influence of oscillations on product selectivity during the palladium-catalyzed phenylacetylene oxidative carbonylation reaction // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 749–753.
27. Grosjean C., Novakovic K., Scott S.K., Whiting A., Willis M.J., Wright A.R. Product identification and distribution from the oscillatory versus non-oscillatory palladium(II) iodide-catalyzed oxidative carbonylation of phenylacetylene // J. Mol. Cat. A. 2008. V. 284. P. 33–39.
28. Novakovic K., Mukherjee A., Willis M., Wright A., Scott S. The influence of reaction temperature on the oscillatory behavior in the palladium-catalyzed phenylacetylene oxidative carbonylation reaction // Phys. Chem. Chem. Phys. 2009. V. 11. P. 9044–9049.
29. Городский С.Н., Новакович К. Некоторые особенности концентрационных колебаний в реакции окислительного карбонилирования фенилацетилена // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 5. С. 47–51.
30. Городский С.Н. Разработка кинетической модели катализируемого комплексами палладия автоколебательного процесса окислительного карбонилирования алкинов: дис. ... канд. хим. наук. – М., 2001. 168 с.
31. Фальбе Ю. Синтезы на основе окиси углерода. – Л.: Химия, 1971. 216 с.
32. Органические синтезы через карбонилы металлов / Под ред. А.Н. Несмеянова. – М.: Мир, 1970. 374 с.
33. Pino P., Braca G. Organic syntheses via metal carbonyls. – N.Y.: Wiley-Interscience, 1977. V. 2. 419 p.
34. Нефедов Б.К. Синтезы органических соединений на основе окиси углерода. – М.: Наука, 1978. 222 с.
35. Mullen A. New syntheses with carbon monoxide. – Berlin, 1980. 243 p.

36. Темкин О.Н., Шестаков Г.К., Трегер Ю.А. Ацетилен: химия, механизмы реакций, технология / Под ред. О.Н. Темкина. – М.: Химия. 416 с.
37. Цудзи Д. Органические синтезы с участием комплексов переходных металлов. – М.: Химия, 1979. 256 с.
38. Oro L.A., Pinillos M.T., Royo M., Pastor E. Y. Pyrazolate iridium complexes as catalyst precursors for the hydroformylation of alkynes // *J. Chem. Res. (Synopsis)*. 1984. № 6. P. 206–207.
39. Мехрякова Н.Г., Брук Л.Г., Каля О.Л., Темкин О.Н., Прудников А.Ю. О механизмах карбонилирования ацетилена в растворах комплексов палладия // *Кинетика и катализ*. 1979. Т. 20. № 3. С. 629–634.
40. Городский С.Н., Захаров А.Н., Кулик А.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н. Концентрационные пределы появления автоколебаний в процессе карбонилирования фенилацетилена и возможные механизмы процесса // *Кинетика и катализ*. 2001. Т. 42. № 2. С. 280–293.
41. Темкин О.Н., Каля О.Н., Жир-Лебедь Л.Н., Голодов В.А., Брук Л.Г., Мехрякова Н.Г. О механизме реакций окиси углерода в водных и спиртовых растворах комплексов палладия / В кн. *Гомогенное окисление*. – Алма-Ата: Наука, 1978. Т. 17. С. 3–33.
42. Темкин О.Н., Брук Л.Г. Комплексы Pd(I) в координационной химии и катализе // *Успехи химии*. 1983. Т. 52. № 2. С. 206–243.
43. Темкин О.Н., Брук Л.Г., Шуляковский Г.М. Карбоксилирование и карбалкокислирование ацетиленов, олефинов и диенов // *Хим. пром*. 1983. № 5. С. 278–287.
44. Bruk L.G., Temkin O.N., Goncharova Z.V., Ustenko I.S., Flid V.R. Catalysis by Pd(I) complexes in olefin isomerization and acetylene carbonylation // *React. Kinet. Catal. Lett*. 1978. V. 9. P. 303–308.