

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ КОЛЕБАНИЙ В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАРБОНИЛИРОВАНИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА

С.Н. Городский, старший научный сотрудник, \*К. Новакович, доцент  
Центр Коллективного Пользования, МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\* Школа химического инжиниринга и современных материалов университета Ньюкасла,  
Великобритания  
e-mail: gorodsky@yandex.ru

**В** данной статье описаны некоторые режимы концентрационных колебаний в гомогенной системе  $KI-PdI_2-CO-O_2-CH_3OH$ . Описываемые режимы реакции окислительного карбонилирования фенилацетилена в этой системе имеют некоторые характерные особенности. Дальнейшие исследования должны выявить причины возникновения этих особых режимов, а также помочь глубже понять механизм возникновения концентрационных колебаний в реакциях карбонилирования непредельных соединений.

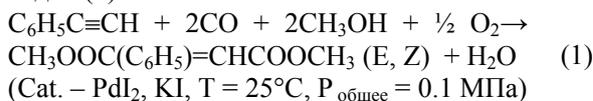
*Some modes of concentration oscillations in the homogeneous system  $KI-PdI_2-CO-O_2-CH_3OH$  are described in this paper. Described modes of phenylacetylene oxidative carbonylation reaction in this system have some distinctive features. The further studies would reveal the reasons of these special modes and help one to understand in more details the mechanism of concentration oscillations of unsaturated compounds occurring in the carbonylation reactions.*

**Ключевые слова:** колебательные реакции, металлокомплексный катализ, реакции окислительного карбонилирования, фенилацетилен.

**Key words:** oscillation reactions, catalysis by metal complexes, oxidative carbonylation reactions, phenylacetylene.

### Введение

В течение ряда лет на кафедре ХТООС МИТХТ имени М. В. Ломоносова проводилось систематическое изучение реакций окислительного карбонилирования непредельных соединений в спиртовых растворах галогенидов палладия, протекающих в колебательном режиме. Насколько нам известно, это первые примеры колебательных процессов в металлокомплексных гомогенных системах [1,2]. Наиболее полно была исследована реакция окислительного карбонилирования фенилацетилена, протекающая в метанольных растворах иодида палладия (1).



Эта реакция является многомаршрутным процессом, позволяющим в мягких условиях ( $T = 25^\circ C$ ,  $P_{газов} = 0.1$  МПа) получать в одну стадию сложные соединения – метиловые эфиры фенилмалеиновой и фенилфумаровой кислот. Эксперименты, проводимые по методике описанной в [3, 4], позволили выявить основные особенности протекания колебаний в данной системе. Были определены диапазоны концентраций веществ и составы газовых смесей, при которых эти колебания наблюдаются; была предложена математическая модель данного процесса и проведены численные эксперименты, в результате которых удалось получить качественное описание наблюдаемых экспериментальных явлений.

Но кроме общих черт, которыми обладают картины колебаний исследованной системы в

разных условиях, некоторые опыты позволили нам выявить такие особенности поведения процесса, которые были нетривиальными и никак не вытекали из общих представлений. На первом этапе они казались досадными исключениями, но поскольку они воспроизводились при повторных экспериментах, мы были не в праве просто отбросить их, не принимая во внимание. Полученные результаты явились основой для выдвижения дополнительных гипотез и более глубокого осмысления механизма протекающих процессов. Достигнутые результаты будут рассмотрены в данной работе.

### Экспериментальная часть

Эксперименты по изучению концентрационных колебаний на кафедре ХТООС проводились в закрытой системе. В ходе экспериментов измерялись параметры системы, связанные с концентрациями реагентов, участвующих в реакции. Это – разность потенциалов платинового и хлорсеребряного электродов ( $E_{Pt}$ ), кислотность среды (рН) и количество поглощаемых в ходе реакции газов ( $V_{газов}$ ). В ходе экспериментов достигалась неплохая воспроизводимость картины колебаний (рис. 1), тем более удовлетворительную, если учитывать чрезвычайно высокую чувствительность такой сложной системы к внешним воздействиям.

Наши коллеги из университета города Ньюкасла (Великобритания) проводили эксперименты в реакторе-калориметре большого объема (450 мл) HEL SIMULAR<sup>TM</sup>. Реактор представлял собой литровый стеклянный сосуд, снабженный стеклянной рубашкой для термостатирования системы. Перемешивание осуществ-

лялось с помощью механической мешалки, система высокоточного температурного контроля включала в себя внешнюю охлаждающую систему и помещенный внутрь реактора электрический нагреватель. Реактор был оснащен контроллером скорости газов, температурным датчиком (Pt 100) и рН-электродом. Давление в закрытой реакционной системе поддерживалось равным атмосферному. Все реагенты были приобретены в компании «Сигма Олдрич» и использовались без дополнительной очистки; в экспериментах вместо кислорода использовался воздух. Результаты экспериментов по изучению колебательных феноменов в данной системе были опубликованы в работах [5 – 8]

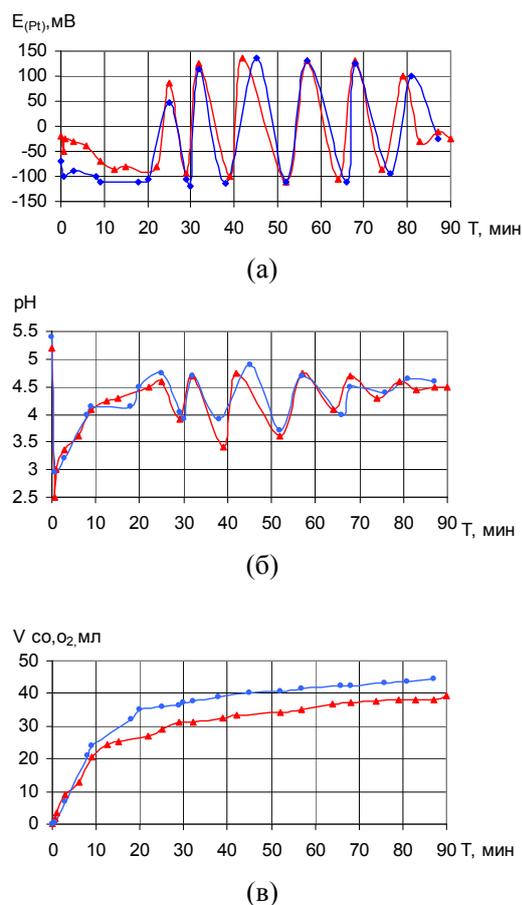


Рис. 1 Результаты опыта по окислительному карбонилированию фенилацетилена (ФА): изменение потенциала платинового электрода (а), кислотности среды (б) и количества поглощенных газов (в). ( $[KI]_0 = 0,4 \text{ M}$ ;  $[PdI_2]_0 = 0.01 \text{ M}$ ;  $[ФА]_0 = 0.1 \text{ M}$ ;  $[CO]_0 : [O_2]_0 = 3:2$ ;  $P_{\text{общее}} = 0.1 \text{ МПа}$ ).

### Обсуждение результатов

Проводимые нами кинетические исследования позволили выявить ряд отличий в поведении системы от ее поведения в условиях, принятых нами за стандартные (рис.1) – то есть в тех условиях, в которых чаще всего удавалось получать регулярные колебания. Некоторые изменения течения процесса были вполне предсказуемы, отвечали химизму реакции и укла-

дывались в предложенную нами математическую модель. К таким изменениям могут быть отнесены эффекты затухания колебаний при уменьшении концентраций реагентов, входящих в систему ( $KI$ ,  $PdI_2$ , фенилацетилена,  $CO$ ,  $O_2$ ); увеличение периода колебаний при понижении температуры; увеличение их частоты при уменьшении содержания кислорода в смеси реакционных газов (Рис.2); корреляция между амплитудой колебаний и значениями величин  $E_{Pt}$  и рН в начальный момент времени.

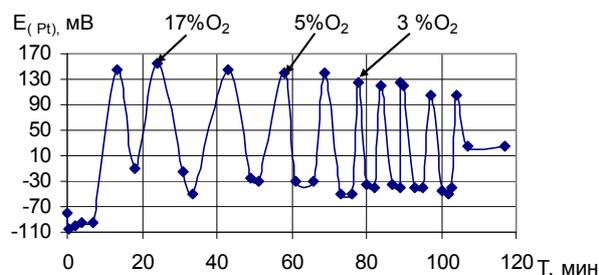


Рис. 2. Опыт по окислительному карбонилированию ФА с изменением состава газовой смеси в ходе реакции от 17 %  $O_2$  до 3%  $O_2$ . ( $[KI]_0 = 0,4 \text{ M}$ ;  $[PdI_2]_0 = 0.01 \text{ M}$ ;  $[ФА]_0 = 0.1 \text{ M}$ ;  $[O_2]_0 = 25\%$ ;  $P_{\text{общее}} = 0.1 \text{ МПа}$ ).

Другие особенности развития колебаний были неожиданны для исследователей. Так, можно было предполагать, что после окончания колебаний и при последующем добавлении новой порции фенилацетилена, колебания могут возобновиться. И действительно, такой эффект был отмечен на большом числе экспериментов (рис. 3)

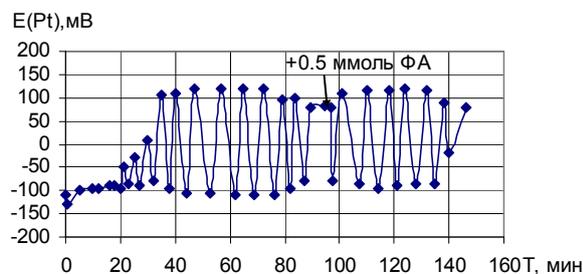


Рис. 3. Влияние добавки ФА после окончания первой серии колебаний ( $[KI]_0 = 0,4 \text{ M}$ ;  $[PdI_2]_0 = 0.01 \text{ M}$ ;  $[ФА]_0 = 0.1 \text{ M}$ ;  $[CO]_0 : [O_2]_0 = 3:2$ ;  $P_{\text{общее}} = 0.1 \text{ МПа}$ ).

Неожиданным было то, что первая серия колебаний заканчивалась при конверсии фенилацетилена, равной 70 - 75 %. То есть в системе содержалось еще до 30 % первоначально введенного субстрата, все остальные условия для продолжения колебаний имелись (это подтверждается тем, что при добавлении фенилацетилена колебания все-таки начинались снова), однако колебания почему-то плавно затухали. Причина этого непонятна до сих пор.

Колебания в стандартном опыте по окислительному карбонилированию фенилацетиле-

на начинается после индукционного периода, протекающего без колебаний и продолжающегося обычно от 20 до 40 минут. Мы предполагаем, что в это время в системе накапливается соединение одновалентного палладия  $Pd_2I_2$ , являющееся истинным катализатором процесса карбонилирования. Для проверки этой гипотезы мы провели опыты со специально синтезированными комплексами палладия –  $Cs_2Pd_2I_4$  и  $K_2Pd_2I_4$  [9, 10]. В обоих случаях индукционный период отсутствовал, колебания начинались сразу. Но если сравнить картину развития колебаний в этих опытах, мы увидим явные различия (рис. 4 а, б). Цезиевый комплекс дает затухающие колебания, калиевый – развивающиеся, а затем затухающие. При попытке объяснения этих различий естественно было выдвинуть гипотезу о различном влиянии катиона ( $Cs^+$  или  $K^+$ ), входящего в комплекс. Но механизм подобного влияния еще не ясен, для этого требуются дальнейшие исследования.

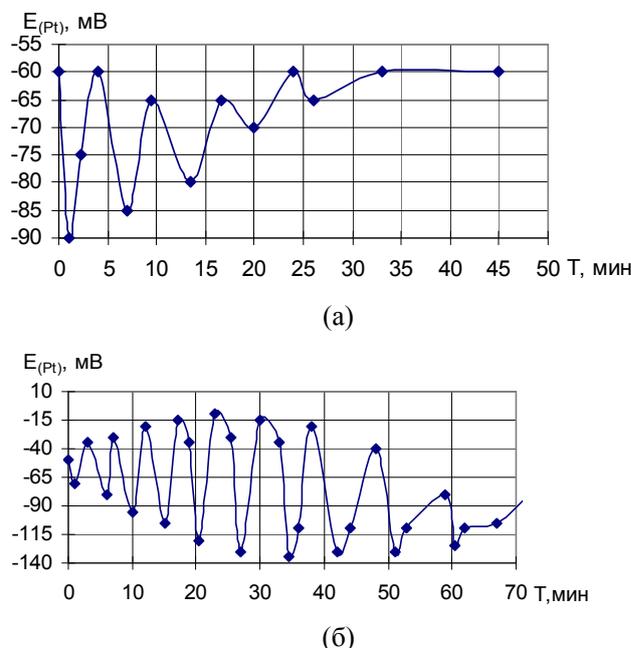


Рис. 4 Опыт по окислительному карбонилированию ФА с различными катализаторами (а)  $Cs_2Pd_2I_4$ ; (б)  $K_2Pd_2I_4$ ;  $[KI]_0 = 0,4$  М;  $[Pd^{+1}]_0 = 0,02$  М;  $[ФА]_0 = 0,1$  М;  $[CO]_0 : [O_2]_0 = 3:2$ ;  $P_{общее} = 1$  атм)

Реакционная система может находиться в одном из состояний – окисленном (с высоким значением  $E_{Pt}$ ) или восстановленном (с низким значением  $E_{Pt}$ ) (рис. 5а). Можно было бы ожидать, что добавка окислителя, например,  $I_2$  или  $H_2O_2$  приведет к переходу системы в окисленное состояние. Такие эксперименты были проведены, и действительно подтвердили наши предположения. Добавление микроколичеств  $I_2$  (0.00008 М) приводило к повышению значений  $E_{Pt}$  и выходу системы из колебательного режима. Для того чтобы сис-

тема вернулась в колебательную область, приходилось вносить некое количество основания (ацетата натрия) (рис. 5б). Тот же эффект наблюдался и при добавлении  $H_2O_2$ ; система переходила в окисленное состояние. При этом наблюдалось увеличение периода колебаний после ввода каждой такой добавки (рис. 5в), чего не наблюдалось в случае введения  $I_2$ .

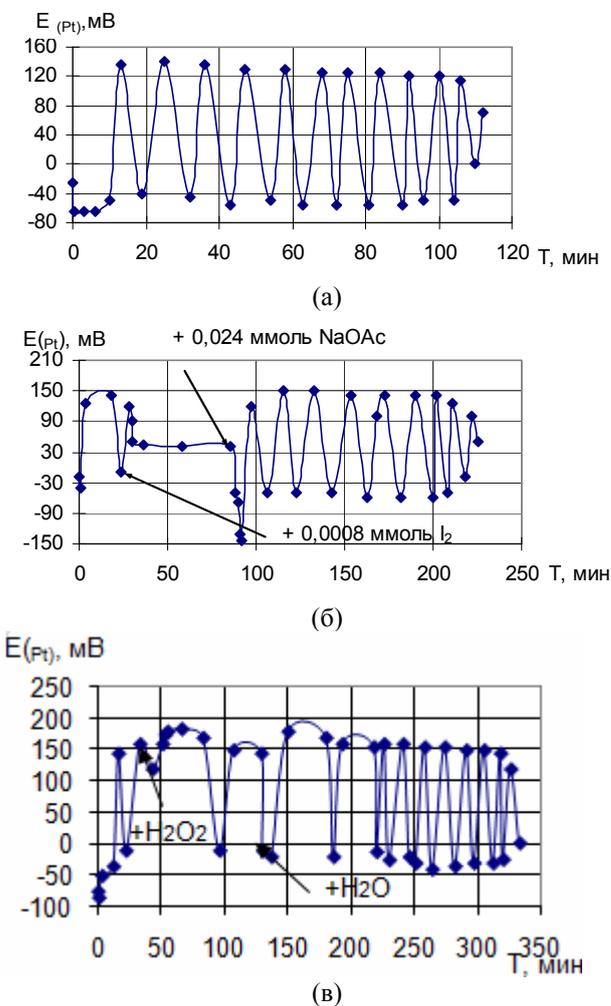


Рис. 5. Влияние добавок окислителей -  $I_2$  (б) и  $H_2O_2$  (в) - на протекание реакции окислительного карбонилирования ФА (а).  $[KI]_0 = 0.4$  М;  $[PdI_2]_0 = 0.01$  М;  $[ФА]_0 = 0.1$  М;  $[CO]_0 : [O_2]_0 = 3:2$ ;  $P_{общее} = 0.1$  МПа;  $[I_2]_0 = 0.00008$  М;  $[H_2O_2]_0 = 0.021$  М).

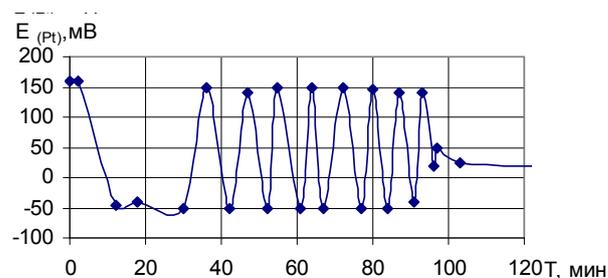


Рис. 6 Влияние добавки  $H_2O_2$ , внесенной до начала опыта, на развитие колебаний в реакции окислительного карбонилирования ФА.  $[KI]_0 = 0,4$  М;  $[PdI_2]_0 = 0.01$  М;  $[ФА]_0 = 0.1$  М;  $[CO]_0 : [O_2]_0 = 3:2$ ;  $P_{общее} = 0.1$  МПа;  $[H_2O_2]_0 = 0.021$  М).

Еще более удивительное влияние оказывал пероксид водорода, введенный не в процессе опыта, а до его начала, вместе с остальными реагентами (рис. 6). В этом случае система выходила на режим колебаний нетривиальным образом – через хаотические колебания, и только затем наблюдались регулярные колебания без увеличения их периода.

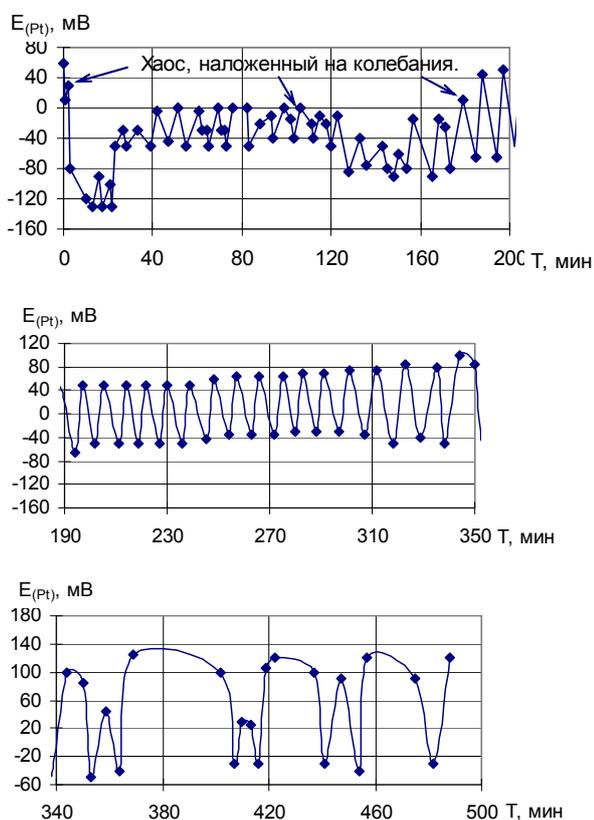


Рис. 7. Опыт по окислительному карбонилированию ФА.

$([KI]_0 = 0.4 \text{ M}; [PdI_2]_0 = 0.00022 \text{ M}; [ФА]_0 = 0.1 \text{ M}; [CO]_0 : [O_2]_0 = 3:2; P_{\text{общее}} = 0.1 \text{ Па})$ .

Интересные эффекты наблюдались и при уменьшении начальной концентрации  $PdI_2$ . Вначале наблюдается вполне закономерное увеличение периода колебаний. Но при дальнейшем уменьшении  $[PdI_2]_0$ , например, до величины  $0,00024 \text{ M}$ , начинают проявляться ранее не наблюдаемые эффекты. Во-первых, колебания не наступают в течение долгого периода (от нескольких часов до нескольких суток). Потом начинаются колебания, имеющие хаотическую составляющую. Некоторое время спустя система входит в режим регулярных колебаний, в котором колебания сохраняют свои амплитуду и частоту в течение продолжительного времени. Заканчиваются же такие эксперименты серией «перемежающихся» колебаний, с чередованием колебаний с большими амплитудой и периодом, и колебаний с малыми амплитудой и периодом (рис. 7).

Причины такого сложного поведения было

бы очень важно понять. Подобные перебегающие колебания наблюдались и в опытах наших английских коллег из Школы химического инжиниринга и современных материалов университета Ньюкасла. В их экспериментах, проводимых в открытой системе окислительного карбонилирования фенилацетилена, также наблюдалось чередование колебаний с большими и малыми амплитудами и периодами.

Кроме того, ими был экспериментально продемонстрирован очень интересный феномен: уменьшение температуры реакционной системы приводило к увеличению периода и амплитуды колебаний. (Эксперименты проводились в диапазоне  $10 - 40^\circ\text{C}$ ). Вполне возможно, что колебания проявляются и при более низких температурах, однако зафиксировать их не удалось в связи с ограничениями, накладываемыми используемой аппаратурой. Пример колебаний с большой амплитудой приведен на рис. 8.

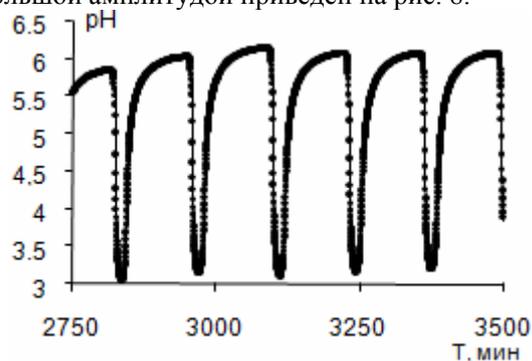


Рис. 8. Колебания значений pH большой амплитуды в реакции окислительного карбонилирования ФА при  $T = 10^\circ\text{C}$ .  $([KI]_0 = 0,5 \text{ M}; [PdI_2]_0 = 0,0026 \text{ M}; [ФА]_0 = 0,125 \text{ M}; [NaOAc]_0 = 0,0031 \text{ M}; V_{\text{СЗОН}} = 450 \text{ мл}$  скорость потоков газов:  $CO = 50 \text{ мл/мин}$ ; воздух =  $50 \text{ мл/мин}$ ).

Довольно необычен эффект, наблюдаемый при добавлении метанола в реакционную систему после его частичного расходования в ходе реакции. При внесении свежей порции метанола, колебания скачкообразно увеличивают свою амплитуду (рис. 9). Этот эффект воспроизводится на большом числе опытов и может быть объяснен влиянием небольших количеств воды, вносимых вместе с метанолом, однако данное предположение требует дополнительной проверки.

Наши дальнейшие совместные работы будут направлены на выявление деталей механизма окислительного карбонилирования фенилацетилена и других непредельных соединений. Этому должны помочь наши объединенные усилия над осмыслением экспериментов, проводимых в разных лабораториях с использованием разных методологических подходов и разной аппаратуры.

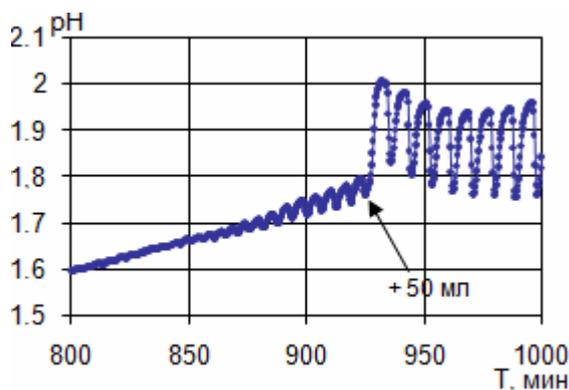


Рис. 9. Влияние добавки метанола на амплитуду колебаний в реакции окислительного карбонилирования ФА в открытой системе ( $[KI]_0 = 0.5 \text{ M}$ ;  $[PdI_2]_0 = 0.0026 \text{ M}$ ;  $[ФА]_0 = 0.125 \text{ M}$ ;  $V_{\text{СН}_3\text{ОН}}^{\text{начальный}} = 450 \text{ мл}$ ;  $V_{\text{СН}_3\text{ОН}}^{\text{добавленный}} = 50 \text{ мл}$ ;  $T = 40^\circ\text{C}$ ; скорости потоков газов:  $\text{CO} = 50 \text{ мл/мин}$ ; воздух =  $50 \text{ мл/мин}$ )

#### Заключение

В данной работе в реакции окислительного карбонилирования фенилацетилена были обна-

ружены некоторые колебательные режимы, отличающиеся по ряду признаков от стандартной картины колебаний. Наличие таких режимов свидетельствует о том, что механизм возникновения концентрационных колебаний в данной системе понят еще далеко не полностью и требует дальнейших исследований, которые планируются нами впоследствии. Привлечение к работе наших английских коллег сможет принести, как мы надеемся, новые ценные данные, которые будут способствовать углублению наших знаний о механизме колебательных явлений в металлокомплексном катализе.

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

#### ЛИТЕРАТУРА.

1. Гомогенная каталитическая колебательная реакция карбалкоксилирования ацетилена в спиртово-диметилсульфоксидных растворах комплексов палладия / Г. М. Шуляковский, О. Н. Темкин, Н. В. Быканова, А. Н. Ныrkova // Химическая кинетика в катализе. Кинетические модели жидкофазных реакций. – Черногоровка, 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. 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.
4. 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. Серия химическая. – 2003. – № 7. – С. 1452–1461.
5. Achieving pH and Qr Oscillations in a Palladium Catalysed Phenylacetylene Oxidative Carbonylation Reaction Using an Automated Reactor System / K. Novakovic [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2007. – Vol. 435. – P. 142–147
6. The influence of oscillations on product selectivity during the palladium-catalysed phenylacetylene oxidative carbonylation reaction / K. Novakovic [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2008. – Vol. 10. – P. 749–753.
7. Product identification and distribution from the oscillatory versus non-oscillatory palladium(II) iodide-catalysed oxidative carbonylation of phenylacetylene / C. Grosjean, K. Novakovic, S. K. Scott, A. Whiting, M. J. Willis, A. R. Wright // J. Mol. Cat. A. – 2008. – Vol. 284. – P. 33–39.
8. The influence of reaction temperature on the oscillatory behaviour in the palladium-catalysed phenylacetylene oxidative carbonylation reaction / K. Novakovic [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2009. – Vol. 11. – P. 9044–9049.
9. Брук, Л. Г. Методы выдвижения и дискриминации гипотетических механизмов каталитических реакций как основа разработки технологий карбонилирования алкинов : дисс... док. хим. наук : 05. 17. 04 / Брук Лев Григорьевич. – М., 1996. – 317 с.
10. Кулик, А. В. Функции *n*-хинонов в каталитических процессах окислительного карбонилирования : дисс... канд. хим. наук : 05.17.04 / Кулик Александр Викторович. – М., 2004. – 166 с.