

УДК 542. 952. 6. 691. 175. 5/8

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ АЦЕТАТ ПАЛЛАДИЯ – ТРИФЕНИЛФОСФИН – П-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТА НА СКОРОСТЬ ПРОЦЕССА ГИДРОКАРБОМЕТОКСИЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА

В.А. Аверьянов, Н.Т. Севостьянова, С.А. Баташев,
А.А. Воробьев, А.С. Родионова

Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого,
г. Тула, Россия
piligrim.tula.ru@gmail.com

Гидрокарбалкоксилирование алкенов является перспективным способом синтеза сложных эфиров благодаря ряду его очевидных преимуществ, таких как одностадийность, доступность и возможность количественного превращения реагентов, высокий выход целевых продуктов [1, 2]. При этом селективность, мягкость условий процесса и стабильность каталитических систем обеспечивается введением промотирующих добавок свободных органофосфинов и сильных протонных кислот [1, 3-7]. Действуя совместно, эти соединения оказывают стабилизирующий эффект на катализатор, в качестве которого наиболее часто используются соединения палладия. При этом сульфокислоты выполняют двойственную функцию. С одной стороны, выступая в качестве гидридного источника в процессе формирования активных форм катализатора, они действуют как фактор ускорения реакции, с другой – сульфокислотные остатки, являясь слабокоординированными анионами, делают более доступным палладиевый центр каталитического комплекса, облегчая взаимодействие с реагентами. Влияние остальных компонентов каталитической системы также полифункционально. В этой связи исследование их влияния на скорость гидрокарбалкоксилирования алкенов с последующим моделированием процесса представляется актуальной задачей. В качестве объекта исследования выбрана реакция гидрокарбометооксилирования циклогексена, продукт которой – метилциклогексанкарбоксилат – представляет интерес как антинагарная присадка к моторным топливам, а также добавка к полимерам, повышающая их пластичность и морозостойкость. В качестве каталитической системы использовалась система ацетат палладия – трифенилфосфин – п-толуолсульфокислота (TsOH).

Реакцию гидрокарбометооксилирования циклогексена изучали в периодическом реакторе, изготовленном из диамагнитной нержавеющей стали, описанном в работе [8]. Каждый кинетический эксперимент проводили в среде толуола в условиях постоянства температуры и P_{CO} . В автоклав загружали все реагенты кроме компонентов каталитической системы, которые помещались в корзинку над раствором; автоклав закрывали, дважды продували инертным газом и дважды CO . Затем автоклав заполняли соответствующим количеством CO и на-

гревали реакционную массу до заданной температуры при интенсивном её перемешивании. При достижении заданной температуры давление доводили до установленного значения, в реакционную массу опускали шток с корзинкой, содержащей компоненты каталитической системы, обеспечивая ее ввод в реакционное пространство (момент ввода компонентов каталитической системы принимали за время начала реакции). Через определённые промежутки времени производили отбор проб, которые анализировали методом газо-жидкостной хроматографии. По окончании опыта автоклав охлаждали, сбрасывали давление и извлекали реакционную массу.

Содержание компонентов определяли с использованием внутреннего стандарта – о-ксилола. Анализ реакционной массы гидрокарбометоксилирования циклогексена проводили на хроматографе «Цвет 162» с пламенно-ионизационным детектором. Для анализа применяли стеклянные колонки размером 3000×3 мм. Деление осуществляли на носителе Chromosorb W (80/100 mesh) с неподвижной фазой OV-275 – 3 % при расходе газа-носителя (аргона) 30 мл/мин., температуре испарителя 225 °С в режиме программирования температуры в диапазоне от 75 до 205 °С при скорости подъёма температуры 8 °С/мин.

Начальные скорости реакции определяли дифференцированием начальных участков кинетических кривых.

Установлено, что в диапазоне концентраций предшественника катализатора $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ $0 - 0,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л реакция имеет первый порядок с последующим выходом скорости на постоянное значение как следствие возможного достижения предела растворимости этой соли в реакционной массе. Результаты по влиянию $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ на реакцию представлены в работе [9]. В то же время зависимость начальной скорости реакции r_0 от концентрации свободного PPh_3 имеет экстремальный характер с максимумом при $[\text{PPh}_3] = 0,03$ моль/л. Зависимость r_0 от $[\text{TsOH}]$ также имеет экстремальный характер, причем в области низких концентраций TsOH зависимость носит S-образный характер, согласующийся с большинством данных других работ по подобным реакциям [3, 5, 10-12]. Однако до настоящего момента на этот факт никто не обращал внимания. В данной работе нами предпринята попытка интерпретации этого явления с количественной обработкой восходящей части зависимости r_0 от $[\text{TsOH}]$. Подобный пример экстремальной зависимости скорости реакции от концентрации сульфокислоты продемонстрирован в работе [13] по сополимеризации CO с этиленом, причём, как и в нашем случае, в качестве предшественника использовался $\text{Pd}(\text{OAc})_2$.

Наблюдаемые зависимости можно интерпретировать предложенным ранее гидридным механизмом гидрокарбометоксилирования [11, 12]. Экстремальный характер зависимости начальной скорости реакции от концентрации PPh_3 определяется разнонаправленностью реакций лигандного обмена с его участием, ответственных за генерирование активных интермедиатов и их дезактивацию. Наблюдаемый параболический характер начального участка зависимости r_0 от $[\text{TsOH}]$ связан, по нашему мнению, с непосредственным участием в генерировании гидридных комплексов двух молекул – TsOH и кристаллиза-

ционной воды. Тогда реакция гидрокарбонметоксилирования с участием моногидрата $TsOH \cdot H_2O$ должна следовать второму порядку по $TsOH$, согласующемуся с параболическим характером восходящей ветви зависимости r_0 от $[TsOH]$.

Наблюдаемый перелом в зависимости r_0 от $[TsOH]$ находит обоснование в рамках представлений о диссоциативном характере реакции образования гидридного интермедиата под действием *p*-толуолсульфокислоты: при избытке $TsOH$ в условиях сильно сольватирующей среды (обусловленной высокой концентрацией метанола и присутствием уксусной кислоты как продукта реакции восстановления ацетата палладия до нуль-валентной палладиевой формы) диссоциация *p*-толуолсульфокислоты приводит к дополнительному генерированию тозилат-анионов и подавлению концентрации гидридных комплексов.

Применение принципа квазиравновесных концентраций к представленному в работах [11, 12] гидридному механизму с учётом участия *p*-толуолсульфокислоты и воды в реакции генерирования гидридных комплексов палладия и скорость-определяющего характера заключительной стадии каталитического цикла приводит к кинетическому уравнению

$$r = \frac{kC_M P_{CO} [C_6H_{10}][TsOH]^2 [CH_3OH]}{\left\{ 1 + a[CH_3OH]^2 + bP_{CO}^2 + c \frac{P_{CO}}{[PPh_3]} + d \frac{[CH_3OH]}{[PPh_3]} + e[PPh_3]^2 + f[TsOH]^2 \right\}},$$

где C_M – аналитическая концентрация всех мономерных форм палладия; $[PPh_3]$ – концентрация свободного PPh_3 , определяемая как разность его аналитической концентрации и удвоенной концентрацией $Pd(OAc)_2$ в соответствии со стехиометрией Pd -дифосфиновых комплексов; a, b, c, d, e, f, k – эффективные константы скорости реакции.

В условиях однофакторных экспериментов по влиянию концентрации трифенилфосфина и *p*-толуолсульфокислоты на скорость реакции установлено соответствие экспериментальных данных представленному кинетическому уравнению и определены эффективные параметры этого уравнения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-08-31280-мол_а.

Библиографический список

1. Kiss G. Palladium-catalyzed Reppe carbonylation // Chem. Rev. 2001. V. 101. № 11. P. 3435-3456.
2. Петров Э.С., Носков Ю.Г. Механизм и региоселективность гидрокарбонилирования олефинов при катализе фосфиновыми комплексами хлорида палладия // Росс. хим. журнал. 1998. Т. 42. № 4. С. 149-157.
3. Vavasori A., Cavinato G., Toniolo L. Effect of a hydride source (water, hydrogen, *p*-toluenesulfonic acid) on the hydroesterification of ethylene to methyl

propionate using a $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{TsO})_2$ ($\text{TsO} = p\text{-toluenesulfonate anion}$) catalyst precursor // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2001. V. 176. P. 11-18.

4. Крон Т.Е., Терехова М.И., Носков Ю.Г., Петров Э.С. Кинетика и механизм реакции фенилацетилена с монооксидом углерода и бутанолом в толуоле при катализе комплексом $\text{Pd}(0)$ в присутствии CF_3COOH и трифенилфосфина // *Кинетика и катализ.* 2001. Т. 42. № 2. С. 204-211.

5. Vavasori A., Toniolo L., Cavinato G. Hydroesterification of cyclohexene using the complex $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{TsO})_2$ as catalyst precursor. Effect of a hydrogen source (TsOH , H_2O) on the TOF and a kinetic study (TsOH : $p\text{-toluenesulfonic acid}$) // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2003. V. 191. P. 9-21.

6. Аверьянов В.А., Носова Н.М., Баташев С.А. Корреляция реакционной способности спиртов в реакциях гидрокарбалкокислирования и переэтерификации // *Нефтехимия.* 2006. Т. 46. № 2. С. 116-119.

7. Nifant'ev I.E., Batashev S.A., Toloraya S.A., Tavgorkin A.N., Sevostyanova N.T., Vorobiev A.A., Bagrov A.A., Averyanov V.A. Effect of the structure and concentration of diphosphine ligands on the rate of hydrocarbomethoxylation of cyclohexene catalyzed by palladium acetate / diphosphine / TsOH system // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2011. V. 350. P. 64-68.

8. Эльман А.Р., Матвеев В.А., Сливинский Е.В., Локтев С.М. Получение ментилизовалерата карбонилированием изобутилена // *Хим.-фарм. журнал.* 1990. № 3. С. 47-49.

9. Аверьянов В.А., Севостьянова Н.Т., Баташев С.А. Активность и кинетический аспект влияния палладийсодержащих катализаторов на реакцию гидрокарбометоксилирования циклогексена // *Известия вузов. Химия и химическая технология.* 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 111-115.

10. Seayad A., Kelkar A.A., Toniolo L., Chaudhari R.V. Hydroesterification of styrene using an in situ formed $\text{Pd}(\text{OTs})_2(\text{PPh}_3)_2$ complex catalyst // *J. Mol. Catal.* 2000. V. 151. P. 47-59.

11. Аверьянов В.А., Баташев С.А., Севостьянова Н.Т., Носова Н.М. Кинетика и механизм катализируемого комплексом $\text{Pd}(\text{II})$ гидрокарбометоксилирования циклогексена // *Кинетика и катализ.* 2006. Т. 47. № 3. С. 381-390.

12. Аверьянов В.А., Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Несоленая С.В. Механизм каталитического действия системы $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2\text{-PPh}_3$ - $p\text{-toluol-sulfonic acid}$ на гидрокарбалкокислирование циклогексена в среде циклогексанола // *Нефтехимия.* 2006. Т. 46. № 6. С. 435-445.

13. Vavasori A., Toniolo L. Carbon monoxide-ethylene copolymerization catalyzed by a $\text{Pd}(\text{AcO})_2/\text{dppp}/\text{TsOH}$ system: The promoting effect of water and of the acid // *J. Mol. Catal.* 1996. V. 110. P. 13-23.

УДК 538.9; 530.1; 538.913

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РЕНОРМАЛИЗАЦИОННОЙ ГРУППЫ К ИССЛЕДОВАНИЮ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Хо Тхи Зуен Тхуй, Ю.Н. Колмаков

Тульский государственный университет, г. Тула, Россия
ynkolmakov@yandex.ru

Изучение электрон-фононного взаимодействия, с которым связаны процессы релаксации и переноса, является одной из самых важных проблем физики конденсированного состояния. Используемые для описания такого взаимодействия модели Бардина-Шокли или Бардина-Пайнса основаны на представлении о том, что электроны и фононы взаимодействуют как отдельные частицы, аналогично взаимодействию частиц в квантовой электродинамике. Отличие в том, что в квантовой теории конденсированных сред необходимо учитывать совокупное коллективное движение электронного и фононного газа, наличие поверхности Ферми, закон дисперсии электронов и фононов и т.п. В результате расчет производится в простых предельных случаях (например, поляроны слабой связи), а константу электрон-фононного взаимодействия (константу связи полярона) моделируют приближенной функцией квазиимпульсов частиц.

Эффекты электрон-фононного взаимодействия [1] можно вычислить, основываясь на простой фрелиховской трехчастичной модели, в которой гамильтониан взаимодействия аналогичен гамильтониану электрон-фотонного взаимодействия квантовой электродинамики. Обычно расчеты в такой модели соответствуют случаю $T = 0$ К, а фрелиховская константа связи, задающая интенсивность электрон-фононного взаимодействия, не определена и принимается постоянной. Однако в калибровочных моделях квантовой теории поля с помощью метода ренормализационной группы удается получить явный вид зависимости константы взаимодействия от импульсов или энергии частиц. В данной работе делается попытка применить этот метод для определения зависимости константы электрон-фононного взаимодействия от энергии поляронов, что означает, что электрон-фононный газ находится при температурах выше 0 К. Дополнительную сложность создает наличие разных мод колебаний решетки (оптических, акустических фононов), что приводит к различию в поведении константы связи.

Гамильтониан электрон-фононного взаимодействия вторично квантованной теории в моделях Бардина-Шокли для полупроводников или Бардина-Пайнса для металлов $\hat{H}_{э-ф} = \sum_{\vec{k}, \vec{k}', \vec{q}, \vec{B}_n} \sum_{\sigma} g(\vec{q}) \hat{a}_{\vec{k}, \sigma}^+ \hat{a}_{\vec{k}, \sigma}^- (\hat{b}_{-\vec{q}}^+ + \hat{b}_{\vec{q}}^-) \delta_{\vec{q}, \vec{k}' - \vec{k}}$ предусматривает суммирование по квазиимпульсам $\hbar\vec{k}, \hbar\vec{k}', \hbar\vec{q}$, по спиновым состояниям σ и содержит операторы рождения и уничтожения электронов \hat{a}^{\pm} и фононов \hat{b}^{\pm} .