

А. А. ВЕДЕНЯШИН, Е. С. БАЛЕНКОВА, О. В. БРАГИН,
академик Б. А. КАЗАНСКИЙ

КИНЕТИКА ГИДРОГЕНОЛИЗА ЦИКЛОГЕПТАНА И МЕТИЛЦИКЛОГЕПТАНА В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНИРОВАННОГО УГЛЯ

Ранее было показано (¹), что в присутствии платинированного угля циклогептан наряду с изомеризацией претерпевает гидрогенолиз цикла с образованием *n*-гептана. Однако каких-либо исследований закономерностей разрыва семичленного углеродного кольца в циклогептане и его гомологах не проводилось. В связи с этим мы изучили кинетику гидрогенолиза циклогептана и метилциклогептана в присутствии 5% платинированного угля в проточной установке с целью сравнения реакционной способности незамещенного семичленного цикла и его простейшего гомолога в реакции гидрогенолиза подобно тому, как это было сделано для циклопентановых углеводов (^{2, 3}).

Методика эксперимента описана в (⁴). Исходные углеводороды характеризовались следующими константами:

	Т. кип., °С (мм)	d_4^{20}	n_D^{20}
Циклогептан	117,6 (754)	0,8093	1,4445
Циклогептан (⁵)	118,48 (760)	0,8109	1,44487
Метилциклогептан	133,5 (752)	0,8010	1,4403
Метилциклогептан (⁶)	133—134 (760)	0,8001	1,4401,

что достаточно близко к литературным данным.

Кинетика гидрогенолиза циклогептана исследовалась в интервале температур 290—315°. Катализатор содержал при этом исходный углеводород, продукт его гидрогенолиза — *n*-гептан, — а также углеводороды, образовавшиеся в результате сужения семичленного цикла и ряда вторичных превращений — метилциклогексан, толуол, бензол. Установлено, что обе реакции, гидрогенолиз и изомеризация семичленного цикла в шестичленный, описываются уравнением нулевого порядка. Как показывает рис. 1, число молей *n*-гептана ($n_0 y_1$, где y_1 — выход *n*-гептана), образующихся в единицу времени при 310°, практически не изменяется при увеличении скорости пропускания (n_0) цикла над катализатором в пять раз. Аналогичная зависимость получена для продуктов, образующихся за счет изомеризации семичленного цикла в шестичленный (y_2 — суммарный выход метилциклогексана, толуола и бензола). Общая глубина превращения циклогептана в начале горизонтального участка кривой на рис. 1 достигала 77,8%. Разбавление исходного углеводорода продуктами реакции — *n*-гептаном, толуолом и водородом — не оказывает тормозящего действия ни на реакцию изомеризации, ни на реакцию гидрогенолиза.

Кажущаяся энергия активации гидрогенолиза циклогептана, найденная в соответствии с нулевым порядком этой реакции из зависимости выхода *n*-гептана от температуры, оказалась равной 45 ккал/моль (рис. 2).

Далее была изучена кинетика гидрогенолиза метилциклогептана. Анализ катализатора этого углеводорода, проведенный методом газожидкостной хроматографии, показал, что в нем присутствуют продукты гидрогенолиза по различным связям цикла, а также продукты изомеризации в соответствии с данной в (⁷) схемой образования из метилциклогептана ароматических углеводородов состава C_8 . Кажущиеся энергии

активации гидрогенолиза ($E_{\text{каж}}$) различных связей в метилциклогептаны были найдены способом, описанным выше для циклогептана (рис. 22). На приведенной ниже схеме указаны возможные направления гидрогенолиза метилциклогептана.

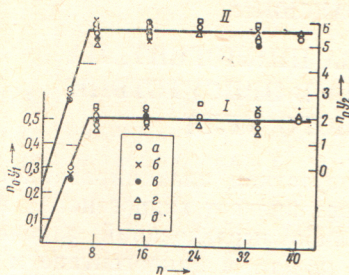


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость числа молей продуктов реакции (n_{oy}), образующихся в единицу времени, от скорости пропускания (n_0) циклогептана (I) и метилциклогептана (II). а — без разбавления, б — разбавление водородом от 0,6 до 9,3, в — разбавление толуолом 1,0, г — разбавление толуолом 0,1, д — разбавление *n*-гептаном 1,0

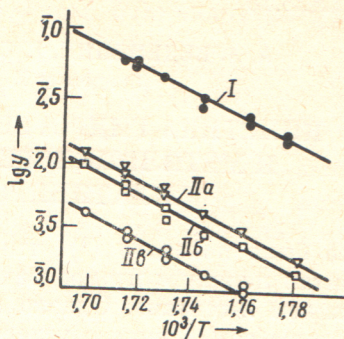
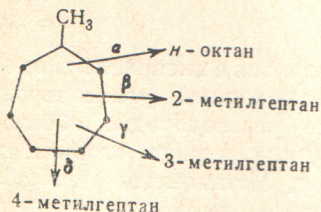


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость скорости гидрогенолиза циклогептана (I) и метилциклогептана (II) от температуры. I — *n*-гептан, IIа — 2-метилгептан, IIб — 3-метилгептан, IIв — 4-метилгептан

$E_{\text{каж}}$ разрыва С—С-связей в замещенном семичленном кольце оказались равными: для β -связи 47, для γ -связи 48 и для δ -связи 49 ккал/моль. Энергию активации гидрогенолиза α -связи определить не удалось, так как даже при максимальной температуре 315° *n*-октан практически отсутствовал в катализате. Таким образом, различия в величинах энергий активации гидрогенолиза циклогептана и различных связей кольца в метилциклогептане не выходят за пределы ошибки опыта.



В связи с полученными данными представляло несомненный интерес сравнить закономерности реакции гидрогенолиза алкилцикланов с различной величиной цикла. При сопоставлении скоростей разрыва циклогептана и метилциклогептана оказалось, что введение метильной группы снижает выход продуктов гидрогенолиза в 2,5 раза. Сходная закономерность наблюдалась ранее (8) в циклопентановом ряду: степень гидрогенолиза метилциклопентана при контактировании с 20% Pt/C была почти в два раза меньше, чем у циклопентана.

В табл. 1 сопоставлены относительные скорости гидрогенолиза различных связей в метилциклогептане по результатам настоящей работы и метил- и этилциклопентана по данным работы (3).

Как видно из данных этой таблицы, соотношение продуктов гидрогенолиза метилциклогептана по различным связям кольца практически совпадает с аналогичными соотношениями, полученными ранее для названных алкилциклопентанов. Весьма примечательно, что во всех трех углеводородах менее всего подвергается гидрогенолизу прилежащая к заместителю α -связь.

Анализируя далее кинетические данные, можно отметить, что как для циклопентана, так и для циклогептана, введение в углеродное кольцо небольших по объему заместителей не вызывает существенного изменения энергии активации разрыва С—С-связи в цикле. Так, $E_{\text{каж}}$ гидрогенолиза циклопентана равна 35 ккал/моль (2), а $E_{\text{каж}}$ гидрогенолиза С—С-связей в метил- и этилциклопентане практически не отличаются от нее (3).

Аналогичным образом, как показано выше, значения кажущихся энергий активации гидрогенолиза циклогептана и метилциклогептана по различным связям семичленного цикла также не отличаются между собой.

Таким образом, можно констатировать сходство во влиянии алкильного заместителя, в частности, метильной группы, на легкость разрыва и на величину энергии активации гидрогенолиза углерод-углеродных связей в пяти- и семичленных циклопарафинах. Все это наводит на мысль об определенном сходстве механизмов гидрогенолиза циклопентановых и циклогептановых углеводородов на поверхности платинового катализатора. Как известно, в присутствии Pt/C гидрогенолиз пятичленного цикла проходит по секстетно-дублетной схеме, доста-

Таблица 1

Относительные скорости гидрогенолиза α -, β - и γ -связей в метилциклогептане и соответствующих связей в метил- и этилциклопентане в расчете на одну связь

Углеводород	α -связи	β -связи	γ -связи	δ -связи
Метилциклогептан	Не реагирует	1,0	0,8	0,8
Метилциклопентан *	0,1	1,0	0,8	—
Этилциклопентан *	0,3	1,0	0,9	—

* Данные (9)

точно подробно обсужденной ранее на основании данных по гидрогенолизу циклопентановых углеводородов (9, 10). Эта схема предполагает плоскую адсорбцию пятичленного цикла на поверхности Pt-катализатора всеми пятью атомами углерода. Рассмотрение на моделях Стюарта — Бриглеба строения молекулы циклогептана (см. рис. 3) подтверждает предположение об известном сходстве образующихся на катализаторе в ходе реакции гидрогенолиза переходных состояний пяти- и семичленных цикланов. На рис. 3 представлена наиболее стабильная конформация циклогептана в форме скошенного кресла, из которой наглядно видна пространственная близость атомов водорода, принадлежащих углеродным атомам C₁, C₃ и C₅. При плоской адсорбции этой энергетически выгодной конформации циклогептана на грани Pt 111 наиболее вероятны две возможности расположения молекулы. Одна из них заключается в том, что два водорода (при C₁ и C₃ или C₃ и C₅) оттягиваются в близлежащие междуузлия решетки металла, оставшаяся часть молекулы плоско адсорбируется на платиновом секстете и образование новой связи C₁ — C₃ (C₃ — C₅) приводит к сужению цикла до шестичленного. Вторая возможность состоит в оттягивании другой комбинации двух водородов от атомов C₁ и C₅ в соседние междуузлия решетки платины, одновременном уплотнении углеродного фрагмента молекулы C₁ — C₅ на том же секстете катализатора с образованием уже другого циклического переходного состояния. Одна из связей последнего растянута подобно тому, как это имеет место при секстетно-дублетном механизме гидрогенолиза циклопентанов, что, по-видимому, и приводит к гидрогенолизу семичленного цикла.

Как показывает эксперимент, обе указанные возможности, по всей вероятности, действительно реализуются, поскольку двумя основными направлениями первичного превращения циклогептанов являются сужение цикла до шестичленного и гидрогенолиз с образованием парафинов. Необходимо отметить, что возможность изомеризации семичленного цикла в шестичленный при плоской адсорбции исходного углеводорода на секстете Pt (грань 111) ранее обсуждалась в литературе (11).

Остается обсудить вопрос о причинах меньшей скорости гидрогенолиза циклогептана в сравнении с циклопентаном и о существенно большей величине энергии активации гидрогенолиза первого. Данных для ответа на эти вопросы на настоящем этапе исследования, по-видимому, недостаточно. Однако уже сейчас, исходя из предложений схемы механиз-

ма, можно указать на некоторые факты, затрудняющие протекание гидрогенолиза семичленного цикла. Одной из причин относительно низкой скорости гидрогенолиза семичленного кольца, по-видимому, является напряженность образующегося переходного состояния. В последнем, кроме

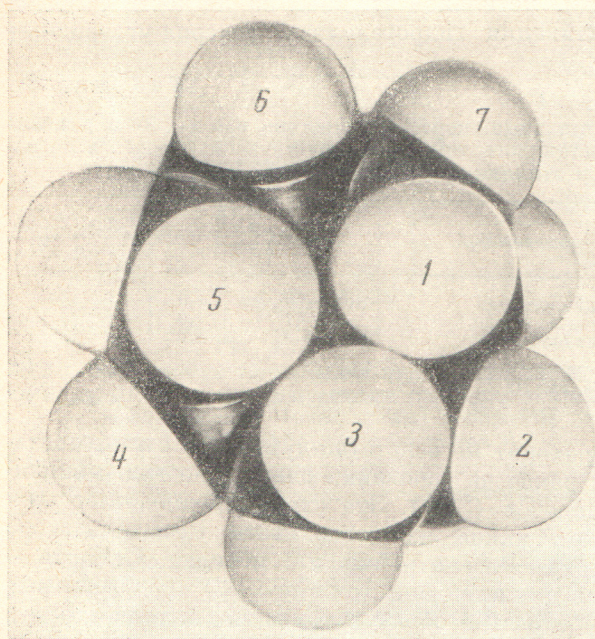


Рис. 3. Конформация циклогептана. Цифрами указаны водородные атомы, связанные с соответствующими углеродами

адсорбированного на катализаторе пятичленного фрагмента молекулы, должен образоваться и энергетически невыгодный четырехчленный фрагмент (C_1, C_7, C_6, C_5), на что, естественно, требуется затрата дополнительной энергии. Следует также учитывать и экранирующее действие метиленовых групп (в первую очередь группы C_6 , см. рис. 3), не входящих в пятичленный фрагмент переходного состояния, на адсорбирующихся в близлежащих междоузлиях решетки Pt и вытесняющих оттуда необходимый для реакции водород. Кроме того, возможно следует принимать во внимание и уменьшение поверхности катализатора, активной в реакции гидрогенолиза, за счет одновременного протекания реакции изомеризации.

Из сказанного выше становится ясным, что для протекания гидрогенолиза семичленного цикла требуется весьма существенная предварительная деформация скелета молекулы циклогептана, что возможно и объясняет тот факт, что энергия активации гидрогенолиза циклогептана на 10 ккал/моль выше, чем у циклопентана.

Авторы выражают благодарность А. Л. Либерману за участие в обсуждении результатов настоящей работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
19 XII 1969

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. С. Баленкова, С. И. Хромов и др., Нефтехимия, 2, № 3, 275 (1962).
- ² Б. А. Казанский, Т. Ф. Буланова, Изв. АН СССР, ОХН, 1947, 29. ³ А. Л. Либерман, О. В. Брагин и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 1737. ⁴ А. А. Веденяпин, Е. С. Баленкова, С. И. Хромов, ДАН, 182, 1079 (1968). ⁵ S. Kargemaker, J. Coors, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 71, 261 (1952). ⁶ Г. С. Ландсберг, Б. А. Казанский и др., Определение индивидуального углеводородного состава бензинов прямой гонки комбинированным методом, Изд. АН СССР, 1959, стр. 237. ⁷ С. И. Хромов, Е. С. Баленкова, Б. А. Казанский, Вестн. Московск. ун-в., № 2, 36 (1960). ⁸ Б. А. Казанский, Усп. хим., 17, 641 (1948).
- ⁹ Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, ДАН, 57, 571 (1947).
- ¹⁰ А. Л. Либерман, Кинетика и катализ, 5, 128 (1964). ¹¹ А. Л. Либерман, Проблемы кинетики и катализа, 6, Гетерогенный катализ, Изд. АН СССР, 1949, стр. 245