

А. М. СОКОЛЬСКАЯ, В. А. ШОШЕНКОВА, С. А. РЯБИНИНА,
академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ

ГИДРИРОВАНИЕ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ АЛКИНОВ НА РОДИИ

Реакцию гидрирования бинарных смесей ацетиленовых углеводородов на скелетном никеле изучали в ⁽¹⁾, но данные о гидрировании смесей алкинов на родии с измерением потенциала последнего в ходе реакции отсутствуют. Мы гидрировали алкины* в 96% этаноле на 5% Rh/BaSO₄, приготовленном по методу ⁽²⁾ в аппарате для гидрогенизации в жидкой фазе ⁽³⁾ (объем утки 140 мл; 750 кач/мин, амплитуда 8 см) при 30°. Гидрированию подвергали эквимолекулярные смеси *n*-гексина-1 и *n*-октина-1, *n*-гексина-1 и *n*-октина-2; *n*-октина-1 и *n*-гептина-3, и, наконец, *n*-гептина-3 и *n*-октина-3.

Смесь α-ацетиленовых углеводородов (*n*-гексин-1 и *n*-октин-1) и отдельные компоненты этой смеси гидрируются (присоединяют 1-й и 2-й моли H₂) практически с одинаковой скоростью (рис. 1, I). Будучи компонентом** смеси, *n*-октин-1 гидрируется при потенциалах, характерных для *n*-гексина-1, следовательно, адсорбционные свойства последнего обеспечивают энергетическое состояние системы Me — H. Гидрирование смеси *n*-гексина-1 и *n*-октина-1 идет неселективно (табл. 1), одновременно присоединяются 1 моль H₂ (быстро) и 2 моля H₂ (медленно). Судя по значениям потенциала, гидрирование смеси (после поглощения 30 мл H₂) осуществляется почти при обратимом водородном потенциале, точнее, при потенциале насыщения катализатора водородом (E₀).

Мы считаем, что процесс гидрогенизации бинарной смеси α-ацетиленовых углеводородов осуществляется по атомарно-водородному радикальному механизму:

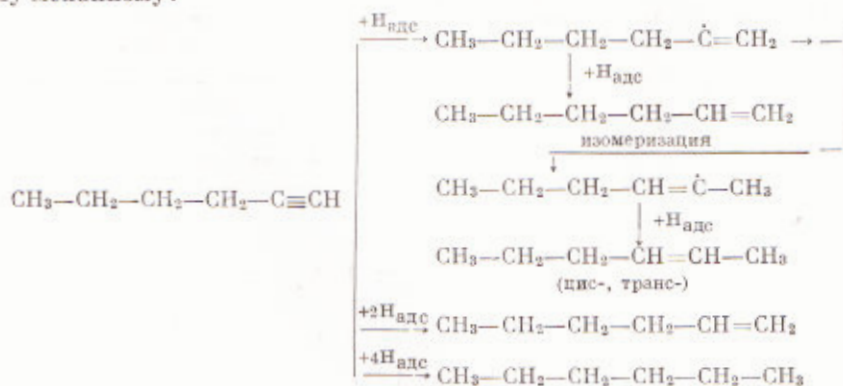


Схема вполне логична, поскольку, как это видно из данных табл. 1, после присоединения 0,8—1,2 мол. H₂ в катализате обнаруживаются все отображенные в смеси продукты. *n*-Октин-1 подвергается аналогичному превращению.

В случае гидрирования смеси, состоящей из α- и β-ацетиленовых углеводородов (*n*-гексин-1 и *n*-октин-2), увеличение скорости реакции наблюдается после поглощения 70 мл H₂ (рис. 1, II, кривая I). Как и в предыдущем случае, тройная связь смеси гидрируется с почти постоянной

* Физико-химические константы соответствовали литературным данным.

** Как индивидуальное вещество он гидрируется при более анодных потенциалах (см. рис. 1).

скоростью, характерной для гидрирования *n*-гексина-1 (кривая 2). Однако, согласно данным табл. 1, сначала гидрируется *n*-гексин-1, который исчезает после поглощения 0,5 мол. H₂, в дальнейшем в реакцию вступают одновременно *n*-гексен-1 и *n*-октин-2 и, наконец, *n*-октен-2. Пока гидрируется тройная связь, потенциал монотонно смещается в катодную область, в дальнейшем гидрирование идет при постоянном значении потенциала (потенциометрическая кривая гидрирования смеси располагается

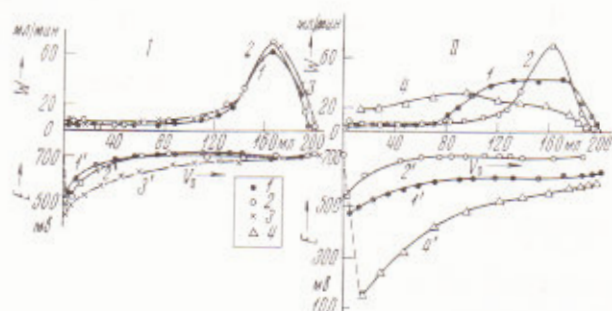


Рис. 1. Гидрирование смесей *n*-гексина-1 и *n*-октана-1 (I) и *n*-гексина-1 *n*-октана-2 (II) на Rh/BaSO₄. Условия: 0,2 г 5% Rh/BaSO₄, 25 мл 96% этанола, 30°. 1 — смесь 0,002 мол. *n*-гексина-1 и 0,002 мол. *n*-октана-1; A_{2H₂} = 200 мл H₂; 2 — *n*-гексин-1, 0,004 мол., A_{2H₂} = 200 мл H₂; 3 — *n*-октин-1 0,004 мол., A_{2H₂} = 200 мл H₂. 4 — *n*-октин-2

на ~80 мв аноднее кривой, соответствующей гидрированию *n*-гексина-1, и катоднее кривой гидрирования *n*-октана-2). Из рис. 1, II видно, что в присутствии *n*-октана-2, в отличие от *n*-октана-1 (рис. 1, I), *n*-гексин-1 не навязывает своего влияния поверхности катализатора. Как *n*-гексин-1, так

Таблица 1

Выход продуктов реакции (в %)
Состав катализата, полученного при гидрировании бинарных смесей алкинов (0,002 мол. + 0,002 мол.; A_{2H₂} = 200 мл H₂) на 5% Rh/BaSO₄ в 96% этаноле, 30°

Поглощено H ₂ , мол.	Гексин-1 ²	Гексен-1	Гексен-3		Гексин	Октин-1	Октин-2	Октен-1	Октен-2		Октен-3		Октан
			цис	транс					цис	транс	цис	транс	
Смесь <i>n</i> -гексин-1 + <i>n</i> -октин-1													
0,25	37,2	10,0	—	—	2,9	27,0	—	18,2	—	—	—	—	4,6
0,80	10,5	29,5	—	—	10,0	3,6	—	36,3	—	—	—	—	9,9
1,20	—	8,3	0,8	3,6	37,2	—	—	3,0	2,5	3,4	—	—	41,1
1,50	—	1,8	1,4	0,7	46,0	—	—	1,5	—	0,7	—	—	47,8
Смесь <i>n</i> -гексин-1 + <i>n</i> -октин-2													
0,25	26,0	20,6	—	—	3,4	—	49,4	—	0,5	—	—	—	—
0,50	0,7	38,4	1,8	1,6	7,4	—	46,0	—	4,0	—	—	—	—
0,80	—	21,0	4,7	2,3	22,0	—	26,8	—	18,5	Следы	1,6	—	3,0
1,20	—	9,8	—	2,7	37,5	—	8,8	—	34,5	Следы	0,8	—	6,8
1,50	—	1,9	6,9	0,7	40,5	—	—	—	14,4	11,5	2,9	—	21,0

и *n*-октин-2 вносят «свой вклад» в обеспечение энергетического состояния системы Me — H, характерного для гидрирования смеси алкинов. Если *n*-октин-2 как индивидуальное вещество гидрируется при смещении потенциала в анодную область* на 560—540 мв (рис. 1, II, кривая 3), то

* Относительно насыщенного каломельного электрода.

будучи компонентом смеси, он гидрируется при потенциале на 250—150 мВ катоднее (рис. 1, II, кривая I).

Реакция гидрирования смеси протекает неселективно (табл. 1). Наличие в смеси *n*-октина-2 способствует изомеризации и *цис-транс-превращению* *n*-гексина-1 (например, после поглощения 0,8 мол. H₂, табл. 1) и увеличивает выход алкена. При прочих равных условиях (табл. 1, данные после поглощения 1,2—1,5 мол. H₂) *n*-октин-2 по сравнению с *n*-октином-1 в меньшей мере подвергается изомеризации и *цис-транс-превращению*.

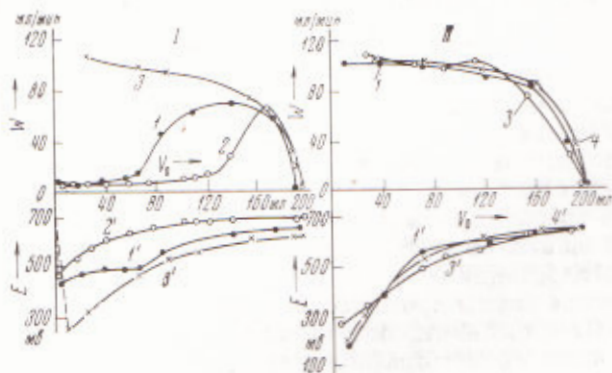


Рис. 2. Гидрирование смесей *n*-октина-1 и *n*-гептина-3 (I) и *n*-гептина-3 и *n*-октина-3 (II). I — эквимолекулярные смеси; 2 — *n*-октин-1; 3 — *n*-гептин-3; 4 — *n*-октин-3. Условия те же, что на рис. 1

При сравнении результатов гидрирования смесей *n*-октина-1 и *n*-гептина-3 (рис. 2, I) и *n*-гексина-1 + *n*-октина-2 (рис. 1, II) видна аналогия в ходе процесса.

Если же гидрируется смесь алкинов, состоящая из гомологов, имеющих одинаковое положение кратной связи: *n*-гептин-3 и *n*-октин-3 (рис. 2, II), различия в ходе кинетических и потенциометрических кривых почти не наблюдается (поведение обоих компонентов одинаково). Тройная связь как индивидуальных соединений, так и компонентов смеси гидрируется при потенциалах, выходящих за пределы водородной области кривой зарядки родия⁽⁴⁾; реакция осуществляется по электронно-радикальному механизму⁽⁵⁾.

Таким образом, при гидрировании бинарных смесей алкинов отчетливо проявляется влияние химического строения последних на характер процесса гидрогенизации.

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
22 III 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Х. Фрейдли, Ю. Ю. Кауц, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 742. ² Н. Д. Зелинский, Собр. тр., 3, 1955, стр. 271. ³ Д. В. Соколовский, Гидрирование в растворах, Алма-Ата, 1962. ⁴ Г. А. Богдановский, Г. П. Хомченко, Г. Д. Вовченко, Вестн. Московск. ун-ва, 4, 35 (1964). ⁵ Г. П. Хомченко, Б. М. Цинцевич, Г. Д. Вовченко, ЖФХ, 38, 496 (1964).