

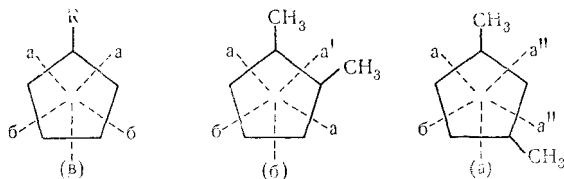
УДК 541.128+542.97

ХИМИЯ

О. В. БРАГИН, Т. Г. ОЛФЕРЬЕВА, А. В. ПРЕОБРАЖЕНСКИЙ, А. Л. ЛИБЕРМАН,
академик Б. А. КАЗАНСКИЙО ДВУХ МЕХАНИЗМАХ ГИДРОГЕНОЛИЗА ЦИКЛОПЕНТАНОВЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ СЕКСТЕТНО-ДУБЛЕТНОМ НА Pt/C
И ДУБЛЕТНОМ НА Rh/C И Ir/C

Изучая гидрогенолиз циклопентанов на разных благородных металлах VIII группы при температурах $\sim 300^\circ$, мы обнаружили ⁽¹⁾, что особенности этой реакции существенно зависят от природы металла. Рассмотрение полученных результатов позволило предсказать, а затем подтвердить экспериментально, что на Ir, Rh, Ru и Os гидрогенолизу подвергаются не только циклопентаны, но также циклогексаны и алканы ^(2, 3). Следовательно, перечисленные металлы резко отличаются от Pt, на которой из этих трех классов углеводородов к гидрогенолизу способны лишь циклопентаны. Столь избирательное действие Pt дало в свое время основание выдвинуть предположение о секстетно-дублетном механизме реакции ^(4, 5), естественно объясняющем такую селективность. Наоборот, отсутствие селективности у Ir, Rh, Ru и Os послужило поводом для предположения ⁽²⁾, что на них реакция при тех же температурах идет по дублетному механизму, предусматривающему возможность гидрогенолиза всех обсуждаемых классов углеводородов.

Как известно ⁽⁶⁾, относительные скорости гидрогенолиза разных связей пятичленного кольца на Pt/C зависят от числа и расположения боковых цепей. Для следующих углеводородов



точные значения таких относительных скоростей в условиях проточной системы были найдены в ⁽⁷⁻⁹⁾. Изучение этой реакции на Pt/C в импульсном режиме ^(9, 10) показало, что относительные скорости гидрогенолиза связей кольца, прилежащих к заместителям (a , a' , a''), оказываются в данном случае в 2—4 раза больше, чем в проточной системе. По-видимому, это обусловлено плоскостной адсорбцией молекул циклопентанов при секстетно-дублетном механизме и различием в заполнении поверхности катализатора реагентами в условиях импульсного и проточного методов исследования ^(10, 11). В цитированных выше работах эта мысль о влиянии различий в условиях протекания реакции не была обсуждена достаточно подробно. Целесообразно сделать это здесь, поскольку некоторые выводы из такого обсуждения могут быть проверены экспериментально.

Нам представляется, что в случае Pt/C плоскостная адсорбция гомологов циклопентана в междоузлиях грани (111) решетки платины ⁽⁴⁾, т. е. на правильном шестиугольнике, может происходить двумя способами. Для простоты рассмотрим это на примере метилциклопентана (рис. 1). Первый способ — адсорбция той стороной кольца, где нет метильной группы, за счет пяти С-атомов, составляющих цикл (способ адс₅). При этом шестой С-атом, принадлежащий СН₃-группе, будет находиться в объеме над катализатором, не участвуя в адсорбции и не влияя, по-видимому, на гидрогенолиз той или иной связи. Во втором варианте адсорбции к поверх-

ности обращена та сторона кольца, на которой находится боковая цепь. Поэтому адсорбироваться могут уже шесть С-атомов, включая метильный (адс_6). Геометрические соображения показывают, что последний будет адсорбироваться в одном из ближайших междоузлий решетки Pt/C.

Из теории физической адсорбции известно, что с увеличением числа адсорбирующихся атомов в молекуле энергия адсорбции растет по абсолютной величине и между молекулой и поверхностью возникает более тес-

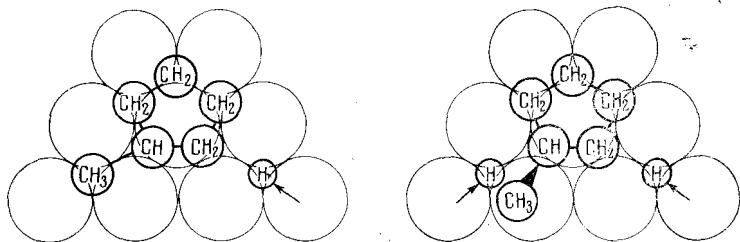


Рис. 1. Два вида адсорбции метилциклопентана на Pt/C: слева — способ адс_6 , справа — способ адс_5 ; стрелками указаны Н-атомы, атакующие связь a

ный контакт (см., например, ⁽¹²⁾). Поэтому адс_6 , вероятно, энергетически выгоднее, чем адс_5 , и молекулы метилциклопентана в стационарных условиях будут предпочтительно адсорбироваться в виде адс_6 , если только этому не мешают какие-либо особые условия. Далее, можно думать, что такое блокирование междоузлия, в котором должен был бы разместиться Н-атом, атакующий связь a , приведет к уменьшению скорости гидрогенолиза по этой экранированной связи ⁽⁷⁾. Реакция по ней будет, по-видимому, происходить беспрепятственно, только когда молекула хемисорбирована по типу адс_5 или если Н-атом вытеснит CH_3 -группу из соответствующего междоузлия, что, вероятно, происходит не часто. Очевидно, молекула метилциклопентана при адсорбции по способу адс_6 занимает больший участок поверхности катализатора, чем при адс_5 , а потому чем полнее поверхность покрыта водородом, тем реже должна наблюдаться адс_6 по сравнению с адс_5 . Естественным следствием этого должен явиться рост гидрогенолиза по связи a по мере увеличения концентрации H_2 на поверхности.

Как известно, в проточной системе довольно быстро устанавливается кинетическое равновесие между исходным и конечным углеводородами, а также водородом, являющимся одним из реагентов при гидрогенолизе. В условиях такого установившегося соотношения между реагентами и протекает гидрогенолиз замещенных циклопентанов в течение всего опыта, кроме самого начального периода, когда углеводород поступает на поверхность, занятую только водородом. Условия импульсного режима при более или менее длинном импульсе близки, как уже отмечалось в ⁽¹⁰⁾, к этому начальному периоду. Действительно, начало импульса подходит к поверхности, целиком покрытой водородом, поскольку последний является не только реагентом, но и газом-носителем; по мере прохождения импульса сначала водород вытесняется с поверхности углеводородом, а затем последний снова вытесняется водородом. При этом, вероятно, меняется среднее соотношение $\text{адс}_5 : \text{адс}_6$, увеличиваясь, как сказано выше, при более высоком содержании водорода на поверхности. Очевидно, симбатно должна меняться и скорость гидрогенолиза по связи a . Поэтому относительный гидрогенолиз по этой связи должен быть в импульсном режиме выше, чем в проточной системе. Сходные рассуждения применимы и к другим гомологам циклопентана. Конечно, этими причинами не ограничиваются все факторы, влияющие на селективность гидрогенолиза алкилциклопентанов.

При таком подходе к объяснению наблюдаемых явлений совсем другой картины следует ожидать на катализаторах дублетного типа (Rh/C , Ir/C и др.). Действительно, с позиций реберного дублетного механизма для

осуществления гидрогенолиза циклана на Rh/C и Ir/C достаточно адсорбции всего лишь двух С-атомов кольца (способ адс₂). И здесь рассмотрение геометрии молекулы гомологов циклопентана дает важные указания: адс₂ должна, по-видимому, происходить легче по незэкранированным связям кольца (для метилциклопентана, например, по связи б и в). Боксовая же цепь, в силу своего положения в пространстве, будет мешать связанному с ней атому кольца приблизиться к поверхности катализатора. Если это все же произойдет, то алкил, как и в случае плоскостной адсорбции, будет экранировать прилежащую связь а, затрудняя ее гидрогенолиз. С высказанными соображениями согласуется существенное преобладание гидрогенолиза по незэкранированным связям б и в на катализаторах дублетного типа в условиях проточной системы ⁽¹³⁾.

В свете представлений, изложенных выше, доступность экранированных связей при адсорбции на таких катализаторах при насыщении поверхности водородом, например в условиях импульсного режима, становится еще меньше, что должно, по нашему мнению, смещать селективность гидрогенолиза дальше в сторону незэкранированных связей. Таким образом, на Rh- и Ir-катализаторах при переходе от проточного к импульсному методу исследования следовало ожидать не увеличения, как на Pt/C, а даже некоторого уменьшения относительной доли гидрогенолиза по экранированным связям (а, а', а''). Для дальнейшей проверки этих соображений в настоящей работе на двух катализаторах дублетного типа, Rh/C и Ir/C, изучена в условиях импульсного режима селективность гидрогенолиза метил- и транс-1,2-диметилциклопентана по различным связям цикла. Кроме того, на названных катализаторах в условиях проточного метода проведены сравнительные опыты с теми же углеводородами, и дополнительно с этилциклопентаном. Полученные результаты, а также данные для Pt/C из работ ⁽⁷⁻¹⁰⁾ приведены в табл. 1. Из сравнения всего этого материала видно, что действительно в случае Rh/C и Ir/C гидрогенолиз по связям а не только не возрастает при переходе от проточного метода к импульсному, а заметно (в 2—4 раза) падает. Особенно сильно этот эффект сказывается в случае 1,2-диметилциклопентана при гидрогенолизе связи а', экранированной двумя СН₃-группами. Как следует из табл. 1 и 2, гидрогенолиз 1,2-диметилциклопентана по связи а' в условиях импульсного режима на Ir/C проходит очень слабо, а на Rh/C отсутствует вообще.

В настоящем исследовании показано резкое отличие в поведении Rh/C и Ir/C в реакции гидрогенолиза циклопентанов от наблюдавшегося ранее для Pt/C. Полученные результаты хорошо согласуются с развитыми в ^(10, 11) и в настоящей работе представлениями относительно важной роли, которую играет различное заполнение поверхности катализатора реагентами, что и проявляется в условиях проточного и импульсного методов. Таким образом, обе наши концепции получили важное подтверждение.

Экспериментальная часть. Синтез и свойства использованных в работе метил-, этил- и стереоизомерных 1,2-диметилциклопентанов описаны ранее ^(7, 8). Катализаторы Rh/C и Ir/C (20% металла по весу) приготовлены по методике ⁽¹⁴⁾. Опыты в импульсном режиме проводили, как

Таблица 1

Соотношение выходов продуктов гидрогенолиза циклопентановых углеводородов на Rh/C, Ir/C и Pt/C в проточной системе и в импульсном режиме.

Относительные выходы продуктов гидрогенолиза на одну связь

Катализатор	Метилциклопентан (а : б : в)		Транс-1, 2-диметилциклопентан (а : а' : в)		Этилциклопентан (а : б : в), проточная система
	проточная система	импульсный режим	проточная система	импульсный режим	
Rh/C	0,04 : 0,86 : 1	0,02 : 1,30 : 1	0,05 : 0,02 : 1	0,06 : 0,00 : 1	0,08 : 0,60 : 1
Ir/C	0,09 : 0,62 : 1	0,03 : 0,94 : 1	—	0,06 : 0,04 : 1	0,06 : 0,63 : 1
Pt/C	0,16 : 1,26 : 1	0,73 : 1,47 : 1	0,14 : 0,13 : 1	0,32 : 0,76 : 1	0,31 : 1,15 : 1

Таблица

Результаты гидрогенолиза транс-1,2-диметилциклопентана на Rh/C и Ir/C в импульсном режиме

Т-ра, °C	Состав катализата, вес. %										Относительные выходы продук- тов гидрогенолиза на одну связь a : b или a : a' : b
	3-метил- гексан (a)	н-гептан (a')	2,3-димер- тилпентан (b)	1,2-диметил- циклопентан		метил- цикло- пентан	3-метил- пентан	2-метил- пентан	2-метил- бутан	алканы C ₁ -C ₄	
				транс	цис						
Катализатор Rh/C											
210	0,9	—	20,7	69,1	3,5	—	0,1	3,5	0,6	4,6	0,04 : 1
220	0,4	—	16,9	68,4	4,3	—	0,6	3,5	1,0	4,9	0,03 : 1
240	0,8	—	12,8	66,4	3,3	—	1,1	5,4	2,3	7,9	0,06 : 1
250	0,7	—	10,5	61,6	3,3	—	0,7	6,1	3,2	13,9	0,07 : 1
260	0,6	—	7,9	60,4	2,8	—	0,7	5,0	3,5	19,1	0,08 : 1
280	0,4	—	4,3	63,2	1,9	Следы	0,7	4,8	2,0	22,7	0,09 : 1
Катализатор Ir/C											
260	0,4	0,1	10,8	81,3	3,0	—	1,3	0,4	0,4	2,3	0,04 : 0,01 : 1
270	0,6	0,2	10,0	80,1	2,8	—	2,1	0,5	0,7	3,0	0,06 : 0,04 : 1
280	0,5	0,1	9,3	78,5	2,6	Следы	2,4	0,4	0,6	5,6	0,05 : 0,02 : 1
290	0,7	0,2	8,8	76,0	2,6	—	2,6	0,5	0,8	5,8	0,08 : 0,04 : 1
200	0,4	0,3	4,8	82,1	2,7	Следы	2,2	0,4	0,7	6,4	0,08 : 0,11 : 1

и раньше, на микрокаталитической установке (¹⁰, ¹¹). Зерно катализатора (4,2—4,7 мг) предварительно прогревали 1 час в токе H₂ при 310° C. Опыты на Rh/C проводили в интервале 210—280°, а на Ir/C — в интервале 250—310°. Исходные углеводороды подавали в реактор во время опытов импульсами по 0,2—0,3 мг, а H₂ со скоростью ~22 мл/мин. Аналитической колонкой служил медный капилляр длиной 50 м и внутренним диаметром 0,25 мм с дибутиратом триэтиленгликоля. Для примера в табл. 2 приведены результаты гидрогенолиза транс-1,2-диметилциклопентана на Rh- и Ir-катализаторах в условиях импульсного режима. Опыты в проточной системе проводили на 2 мл Rh/C и Ir/C в токе H₂ (при скорости H₂ на выходе 1 л/час). Катализаторы предварительно стабилизировались пропусканьем циклогексана при 310° в течение 30 час. Исходный углеводород подавали с постоянной объемной скоростью 0,6 час⁻¹. Продолжительность опытов составляла 1,5 часа. Анализировали катализат, собранный за вторую половину опыта. Выход жидкого катализата для исходного 1,2-диметилциклопентана составлял 83—97%, а с учетом газа 92—98%. В случае моноалкилциклопентанов выход жидкого катализата был заметно меньше из-за вторичного образования низших алканов, что, однако, согласно (¹⁵), не должно отразиться на соотношениях, приведенных в табл. 1.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского

Академии наук СССР

Москва

Поступило

15 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ О. В. Брагин, А. Л. Либерман и др., ДАН, **152**, 865 (1963).
- ² А. Л. Либерман, О. В. Брагин, Б. А. Казанский, ДАН, **156**, 1114 (1964).
- ³ О. В. Брагин, А. В. Преображенский, А. Л. Либерман, ДАН, **193**, 1297 (1970).
- ⁴ Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, ДАН, **57**, 571 (1947).
- ⁵ А. Л. Либерман, Кинетика и катализ, **5**, 128 (1964).
- ⁶ Б. А. Казанский, Усп. хим., **17**, 641 (1948).
- ⁷ А. Л. Либерман, О. В. Брагин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 1737.
- ⁸ Б. А. Казанский, О. В. Брагин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 598.
- ⁹ О. В. Брагин, Т. Г. Олферьева и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 704.
- ¹⁰ О. В. Брагин, А. Л. Либерман и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 2260.
- ¹¹ Т. Г. Олферьева, О. В. Брагин, А. Л. Либерман, Изв. АН СССР, сер. хим., **1970**, 1517.
- ¹² С. Грег, К. Синг, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, М., 1970, стр. 30.
- ¹³ О. В. Брагин, А. Л. Либерман, IV Международн. конгресс по катализу, препринт № 27, М., 1968.
- ¹⁴ Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк, Собрание тр. акад. Н. Д. Зелинского, **3**, Изд. АН СССР, 1955, стр. 271, 375.
- ¹⁵ М. Ю. Лукина, Т. Г. Олферьева и др., ДАН, **193**, 106 (1970).