

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, Н. В. БОРУНОВА, Л. Н. ГВИНТЕР

ОБ ИЗМЕНЕНИИ МЕХАНИЗМА И СЕЛЕКТИВНОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ ДИЕНОНА ПУТЕМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРА

(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 12 IV 1972)

Мы обратились к изучению гидрирования сложной молекулы диенона ($R-C=C-C=O$) как к модели, на которой удобно исследовать механизм и селективность присоединения водорода. Детальное изучение состава продуктов реакции показало, что на всех испытанных катализаторах (Ni, Co, Pd) в выбранных условиях карбонильная группа не реагирует, диенон гидрируется преимущественно по двойной связи 5,6 и в меньшей степени по связи 3,4 (^{1, 2}).

Оказалось, что путем добавки в катализатор свинца или кадмия (металла или катиона) можно изменить избирательность процесса: водород присоединяется главным образом в положение 3,4 диенона (¹⁻⁴). Отдельными опытами установлено, что на использованных катализаторах с добавками и без них $C=C$ -связь образующихся непредельных кетонов не мигрирует. Следовательно, селективность насыщения $C=C$ -связи изменяется в процессе гидрирования, а не в результате вторичной реакции изомеризации. Общий характер установленной нами закономерности подтверждается сходством результатов, полученных при восстановлении ряда соединений, содержащих диеноновую группу: гептадиен-3,5-она-2,6-метилгепсадиен-3,5-она-2, псевдоионона (³⁻⁵).

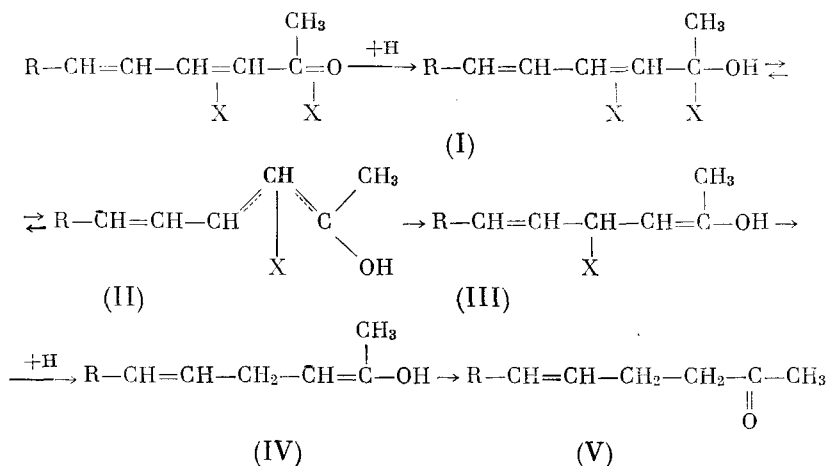
Свинец и кадмий несколько снижают общую скорость гидрирования диенона, но главным образом — более реакционноспособной $C=C$ -связи в положении 5,6. По-видимому, действие этих добавок нельзя свести к отравлению катализатора, они модифицируют его активную поверхность. Их влияние специфично — катионы серебра и марганца неэффективны (⁶).

Модифицирующее действие Pd и Cd нельзя объяснить возможным изменением энергии связи $H-Me$ (катализатор). Примененные катализаторы (Ni, Co, Pd) по своей природе резко различаются в отношении способности взаимодействовать с водородом, а модифицируются они сходно. Трудно понять, почему свинец и кадмий изменяют селективность присоединения водорода к диенону. Мы попытались изучить, каким путем модифицирование активной поверхности катализатора приводит к изменению избирательности процесса.

Естественно предположить, что изменение селективности процесса под влиянием модификатора связано с изменением механизма присоединения водорода вследствие иной ориентации молекулы диенона (относительно поверхности катализатора). $C=C$ -связи диенона могут насыщаться независимо, а также путем 1,4-присоединения водорода к диеновой группе. Однако ни в одном из многочисленных опытов восстановления диенонов на гетерогенных катализаторах различной природы и в различных условиях не наблюдалось образования продукта присоединения водорода в 1,4-положение диеновой системы. Следовательно, обе $C=C$ -связи насыщаются непосредственно 1,2-присоединением водорода.

В отличие от двойной связи 5, 6 для кратной связи 3, 4, сопряженной с карбонильной группой, есть возможность насыщаться присоединением

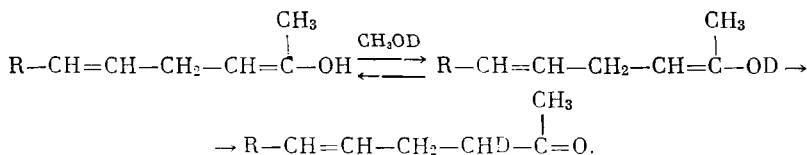
водорода в 1,4-положение еноновой системы с промежуточным образова-
нием винилового спирта по схеме



(X — активный центр катализатора).

Присоединением атома водорода к кислородному атому диадсорбированной на катализаторе молекулы диенона образуется поверхностный комплекс (I), изомеризующийся в π -аллильный (II). Последний далее перегруппировывается в σ -производное (III), которое при взаимодействии со вторым атомом водорода превращается в нестабильный енол (IV), самопроизвольно превращающийся в гентен-5-он-2 (V).

Для подтверждения выдвинутого механизма была разработана методика, позволяющая фиксировать промежуточное образование нестабильного енола путем дейтерообмена. При гидрировании в среде дейтерированного спирта водород ОН-группы должен обмениваться на дейтерий, который в процессе изомеризации енола в кетон V сместится к α -углеродному атому:



Эти опыты проводили на примере восстановления 6-метилгептадиен-3,5-она-2 (10% раствор в CH_3OD) на катализаторах Ni-чернь, $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ (20:80 вес.), модифицированных кадмием (свинцом) в форме металла или катиона, как обычно, в статических условиях при 25–30° и давлении водорода до 100 атм. Состав катализата определяли методом г.ж.х., а наличие дейтерия в продуктах гидрирования — масс-спектрометрически (*).

Предварительными опытами было установлено, что в исходном диено не содержится епольной формы и что в выбранных условиях в присутствии катализатора (как немодифицированного, так и модифицированного) водород, связанный с углеродными атомами диенона и образующихся кетонов, не обменивается на дейтерий.

Для проведения масс-спектрометрического анализа смеси кетонов, получающиеся в момент поглощения 1 моля водорода, догидрировали до метилгептанона (на Ni-скелетном в растворе метанола).

Сопоставление масс-спектров метилгептанона, полученного при гидрировании диенона на немодифицированном катализаторе в обычном метаноле и в дейтерированном, показало, что они идентичны, т. е. дейтерий не внедряется в продукты реакции. В масс-спектре метилгептанона, полученного при гидрировании диенона в CH_3OD на модифицированном катализаторе, видно резкое увеличение

интенсивности изотопного пика с m/e 129 относительно молекулярного пика с m/e 128. Это свидетельствует о внедрении в молекулу метилгептанона одного атома дейтерия. По соотношению интенсивностей пиков с m/e 128 и с m/e 129 в масс-спектрах эталонного метилгептанона и метилгептанона, полученного при гидрировании диенона на модифицированном Ni-катализаторе в среде CH_3OD , определено, что степень обмена на дейтерий одного атома водорода при α -углеродном атоме (в момент поглощения моля водорода) достигает 25–30%. В аналогичных опытах на катализаторе с добавкой серебра вместо Cd и Pb дейтерий в продуктах гидрирования не обнаружен.

Степень дейтерозамещения, рассчитанная по соотношению осколочных пиков с m/e 58 и m/e 59, соответствующих разрыву C—C-связи в β -положении (⁸), совпадает с вычисленной по молекулярному пику. Следовательно, дейтерий обнаруживается у α -углеродного атома. В выбранных условиях гидрирования не образуются стабильные спирты (гептанол, гептенолы), т. е. енол — единственно возможный продукт реакции, содержащий ОН-группу.

Так как водород, связанный с атомами углерода, не обменивается на дейтерий, последний может проникнуть в углеводородный радикал кетона только путем взаимодействия ОН-группы промежуточно образующегося енола с дейтерированным спиртом.

Результаты нашей работы показывают, что изменение состава активной поверхности катализатора (при добавке свинца или кадмия) приводит к изменению ориентирующего действия катализатора, механизма и селективности присоединения водорода к диенону.

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

Поступило
17 III 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Х. Фрейдлин, Н. В. Борунова, Л. И. Гвинтер, ДАН, **163**, № 5, 1173 (1965). ² Л. Х. Фрейдлин, Н. В. Борунова и др., ЖФХ, **37**, № 1, 98 (1968). ³ Н. В. Борунова, Л. Х. Фрейдлин, Т. Атабеков, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 1060. ⁴ Л. Х. Фрейдлин, Л. И. Гвинтер, Н. В. Борунова, ДАН, **171**, № 4, 883 (1966). ⁵ P. Teisseire, B. Corbier, Recherches, **12**, 74 (1962). ⁶ Н. В. Борунова, А. А. Слинкин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 1056. ⁷ Л. Х. Фрейдлин, Л. И. Гвинтер и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1972**, 1052. ⁸ Дж. Беннон, Масс-спектрометрия и ее применение в органической химии, М., 1964, стр. 361.