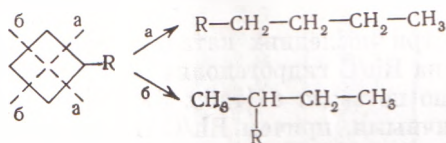


Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ, О. В. БРАГИН,
Е. Г. ХЕЛКОВСКАЯ-СЕРГЕЕВА, А. Л. ЛИБЕРМАН

О ГИДРОГЕНОЛИЗЕ ИЗОПРОПИЛЦИКЛОБУТАНА НА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛАХ VIII ГРУППЫ

Гидрогенолиз циклобутанов в присутствии металлических катализаторов является важной реакцией, при помощи которой представляется возможным судить о некоторых общих закономерностях превращений углеводородов на поверхности этих катализаторов. Ранее было показано, что на металлах VIII группы гомологи циклобутана подвергаются гидрогенолизу по всем связям цикла:



Особенно подробно это исследовано на платиновых катализаторах (¹⁻⁵). В присутствии Pd, Ir и Rh гидрогенолиз алкил- и диалкилциклобутанов изучался в (^{4, 5}). На примере этилциклобутана показано (⁵), что исследованные катализаторы можно условно разделить на две группы: Pt/C и Pd/C, с одной стороны, и Rh/C и Ir/C — с другой. На катализаторах первой группы все связи кольца претерпевают гидрогенолиз примерно в одинаковой степени, на остальных значительно преобладает гидрогенолиз неэкранированных связей б.

Важно было выяснить, сколь общий характер носят найденные закономерности и как повлияет замена этила в исходном алкилциклобутане на заместитель со значительно большим ван-дер-ваальсовым радиусом, например на изопропил. Большой конформационный объем этой группы в изопропилциклобутане мог бы специфическим образом повлиять на селективность гидрогенолиза кольца по экранированной связи а подобно тому, как это наблюдалось ранее в случае изопропилциклопентана (⁶). Кроме того, представляло несомненный интерес расширить круг исследуемых металлов, сопоставив с изученными ранее катализаторами еще и Ru/C. В присутствии последнего пента- и гексаметиленовые углеводороды подвергаются гидрогенолизу, по-видимому, главным образом по реберному дублетному механизму (⁷). Поэтому по соображениям, изложенным в (⁵), следовало ожидать, что Ru как катализатор гидрогенолиза алкилциклобутанов должен принадлежать к второй группе. Однако в литературе таких данных нет.

В настоящей работе гидрогенолиз изопропилциклобутана изучен в условиях импульсного режима в присутствии Pt, Pd, Rh, Ru и Ir, отложенных на березовом активированном угле. Оказалось, что как на Pd-, так и на Pt-катализаторе, относительные скорости гидрогенолиза изопропилциклобутана по связям а и б достаточно близки (соотношение продуктов гидрогенолиза по связям а:б сохраняется в интервале от 1:1,1—1:1,6 (Pd/C) до 1:1,4—1:2,4 (Pt/C) * (см. табл. 1 и 2). В присутствии Ir-,

* В табл. 1 приведены уточненные по сравнению с работой (⁵) соотношения продуктов гидрогенолиза изопропилциклобутана на Pt/C; ранее в предварительных опытах, проведенных при 270°С, разделение 3-метилгексана и 2,3-диметилпентана методом газожидкостной хроматографии было недостаточно полным.

Rh- и особенно Ru-катализаторов гидрогенолиз преимущественно проходит по связи *б* (табл. 2 и 3); для этой группы катализаторов соотношение *а:б* изменяется в пределах от 1:5 для Ir/C до 1:26 для Ru/C. Таким образом, закономерности, обнаруженные ранее ⁽⁵⁾ на примере этилциклобутана, сохранились в главных чертах и в случае изопропилциклобутана. Вместе с тем по селективности действия (избирательность гидрогенолиза по на-

Таблица 1

Результаты гидрогенолиза изопропилциклобутана на Pt/C

Т-ра, °С	Состав катализата, %			Отношение выходов 2-метилгексана и 2,3-диметилпентана (<i>а:б</i>)
	2-метилгексан	2,3-диметилпентан	изопропилциклобутан	
200	4,3	10,5	85,2	1 : 2,4
225	6,8	14,2	79,0	1 : 2,1
250	11,1	19,0	69,9	1 : 1,7
275	15,8	23,8	60,4	1 : 1,5
300	17,8	24,6	57,6	1 : 1,4

правлениям *а* и *б*) три последних катализатора значительно отличаются друг от друга. Так, на Ru/C гидрогенолиз изопропилциклобутана проходит почти исключительно по связи *б* (табл. 3), Rh- и Ir-катализаторы оказались менее специфичными, причем Rh/C по своему действию больше напоминает Ru-катализатор, а Ir/C занимает промежуточное положение между Rh- и Pt-катализаторами. Таким образом, как и следовало ожидать, Ru относится ко второй группе металлов. Исследованные металлы можно рас-

Таблица 2

Результаты гидрогенолиза изопропилциклобутана на Pd/C и Ir/C

Т-ра, °С	Отношение выходов 2-метилгексана и 2,3-диметилпентана (<i>а:б</i>)		Т-ра, °С	Отношение выходов 2-метилгексана и 2,3-диметилпентана (<i>а:б</i>)	
	Pd/C	Ir/C		Pd/C	Ir/C
300	1 : 1,1	1 : 5,5	330	1 : 1,5	1 : 5,1
310	1 : 1,1	1 : 6,0	340	—	1 : 4,9
320	1 : 1,6	1 : 5,6			

положить в условный ряд по возрастанию избирательности гидрогенолиза по направлению *б*: Pd≈Pt<Ir<Rh<Ru.

Полученные результаты и данные работ ^(4, 5) позволяют думать, что приведенная последовательность связана как со специфическими свойствами изучаемых катализаторов (пространственное строение поверхностного переходного комплекса, электронные и другие свойства металлов), так и с особенностями строения исходного соединения, в данном случае изопропилциклобутана. Одна из возможных причин такой избирательности гидрогенолиза циклобутановых углеводородов, как уже отмечалось в ⁽⁵⁾, заключается в том, что на поверхности грани 111 Pt- (Pd-) катализаторов реагирующая молекула циклобутанового углеводорода адсорбируется главным образом плоскостью цикла, вследствие чего в переходном комплексе происходит более или менее равновероятная деформация любой из четырех связей кольца. В результате соотношение продуктов гидрогенолиза по направлениям *а* и *б* оказывается близким к 1:1 — 1:2. На других изучаемых катализаторах, по-видимому, преимущественно происходит двухточечная

адсорбция атомов углерода, образующих неэкранированную связь б. Можно думать, что чем больше при этом ван-дер-ваальсов радиус заместителя, тем меньше будет соотношение $a:b$. Новые данные подтверждают эту концепцию, одновременно детализируя и уточняя старые результаты. Так, промежуточное положение Ir и Rh в приведенном выше ряду дает основание думать, что реакция гидрогенолиза цикланов на поверхности изучаемых металлов проходит не по единственному механизму. Возможны по крайней мере два указанных выше пути, причем в зависимости от природы

Таблица 3

Результаты гидрогенолиза изопропилциклобутана на Rh/C и Ru/C

Т-ра, °C	Состав катализата, %							Отношение выходов 2-метилгек- сана и 2,3-ди- метилпента- на (a : b)
	C ₁ — C ₄	C ₅	2-метил- пентан	3-метил- пентан	2-метил- гексан	2,3-ди- метил- пентан	изопро- пил- цикло- бутан	
Rh/C								
200	1,2	0,2		2,4	2,5	29,2	64,5	1:12
210	2,9	0,6		4,9	2,6	30,0	59,0	1:12
220	4,7	1,2		6,4	2,9	28,7	56,1	1:10
240	15,1	3,2	7,4	0,6	2,0	31,1	40,6	1:16
250	16,6	3,9	8,3	1,2	2,1	30,9	37,0	1:15
260	19,4	3,9	9,6	1,2	1,9	33,4	30,6	1:18
270	30,7	4,3	8,6	1,2	1,7	27,2	26,3	1:16
280	40,3	4,6	9,2	1,2	1,3	21,4	22,0	1:17
290	45,4	4,7	7,7	1,3	1,2	21,5	18,2	1:18
300	45,5	5,9	8,7	1,2	1,5	17,2	20,0	1:12
Ru/C								
200	1,0	0,2	1,6	—	0,3	5,5	91,4	1 : 18
220	3,1	0,8	1,6	0,1	0,3	4,5	89,6	1 : 15
240	9,4	1,6	2,7	0,2	0,3	4,4	81,4	1 : 15
260	11,1	1,3	1,8	0,2	0,2	3,9	81,5	1 : 20
280 *	16,0	1,0	0,9	0,1	0,1	2,6	79,3	1 : 26

* В параллельных сериях опытов на Ru/C в интервале 280—300° C соотношение $a:b$ также составляло от 1:25 до 1:30.

металла, температуры и других условий проведения опыта, по-видимому, преобладает либо один, либо другой путь.

Следует заметить, что в присутствии Pt/C и Pd/C отношение продуктов гидрогенолиза по направлениям a и b у этил- и изопропилциклобутанов несколько различаются. Действительно, если у этилциклобутана на обоих катализаторах соотношение $a:b=1:1$, то в случае изопропилциклобутана, как это следует из табл. 1 и 2, гидрогенолиз по направлению b проходит более предпочтительно. Соотношения, близкие к указанным в этих таблицах, получены и в проточной системе (¹). Возможно, что на Pt и Pd в строение переходного комплекса вносит существенный вклад экранирующее действие объемистой изопропильной группировки. С другой стороны, существует и альтернативное объяснение: в случае изопропилциклобутана из-за сильного увеличения экранирующего действия алкильного заместителя возможен относительный рост числа молекул, реагирующих по другому — дублетному механизму. Пока этот вопрос остается открытым. Ответ на него, видимо, могут дать дальнейшие исследования по превращению других циклобутановых углеводородов, имеющих, например, геминальную группировку.

В заключение следует упомянуть также о вторичной реакции гидрогенолиза алканов в присутствии Rh-, Ir- и особенно Ru-катализаторов, аналогично тому, что наблюдалось ранее с другими алканами (^{7, 8}). 2-Метилгексан, и 2,3-диметилпентан, образующиеся в результате гидрогенолиза изо-

пропилциклобутана, на этих катализаторах частично подвергаются дальнейшему гидрогенолизу с образованием алканов с меньшим молекулярным весом. Специально проведенные опыты по гидрогенолизу этих изогептанов показали *, что в идентичных условиях оба парафиновых углеводорода реагируют примерно с одинаковой скоростью подобно тому, как это описано в (5). Следовательно, вторичная реакция гидрогенолиза алканов не должна заметным образом отразиться на найденной селективности гидрогенолиза изопропилциклобутана по направлениям *a* и *б*.

Синтез изопропилциклобутана описан ранее (9). Свойства изопропанного изопропилциклобутана (т. кип. 92,3° при 760 мм, n_D^{20} 1,4077, d_4^{20} 0,7380) близки к данным (10): т. кип. 92,70° (760 мм), n_D^{20} 1,4080, d_4^{20} 0,7376. Катализаторы Pt/C, Pd/C, Rh/C, Ru/C и Ir/C, содержащие 20 вес. % металла, готовили из соответствующих солей по методу Зелинского и Туровой-Поляк (11). Установка для проведения опытов в импульсном режиме описана ранее (12, 13). Аналитической колонкой служил медный капилляр длиной 50 м и внутренним диаметром 0,25 мм со скваланом в качестве жидкой фазы. Несколько зерен катализатора (5–15 мг) нагревали 1 час при 340° в токе водорода. Угледород подавали в реактор импульсами по 0,4–1,2 мг. Скорость подачи водорода в различных сериях опытов над разными катализаторами изменяли от 66 до 150 мл/мин. Для изучения влияния скорости пропускания водорода на селективность гидрогенолиза на Pt/C проведена специальная серия опытов, где подачу H₂ изменяли от 7 до 200 мл/мин. Эти опыты показали, что селективность гидрогенолиза не зависит от скорости водорода, проходящего через реактор. Экспериментальные результаты представлены в табл. 1–3. При каждой указанной температуре проводилось 3–5 параллельных опытов, результаты которых усреднялись. Повторные серии опытов на каждом катализаторе дали сходные результаты. Pd/C и Ir/C, сохраняя постоянную избирательность гидрогенолиза по связям *a* и *б*, теряли в ходе опытов свою каталитическую активность. Поэтому в табл. 2 приведены данные, характеризующие лишь относительную избирательность гидрогенолиза этих катализаторов.

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

Поступило
23 V 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Л. А. Нахапетян, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1274. ² М. Ю. Лукина, С. В. Зотова, Б. А. Казанский, ДАН, 116, 793 (1957). ³ G. Maire, G. Plouidy et al., J. Catalysis, 4, 556 (1965). ⁴ G. Maire, F. G. Gault, Bull. Soc. chim. France, 1967, 894. ⁵ М. Ю. Лукина, Т. Г. Олферьева и др., ДАН, 193, 106 (1970). ⁶ Б. А. Казанский, О. В. Брагин и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 598. ⁷ О. В. Брагин, А. В. Преображенский, А. Л. Либерман, ДАН, 193, 1297 (1970). ⁸ А. Л. Либерман, О. В. Брагин, Б. А. Казанский, ДАН, 156, 1114 (1964). ⁹ Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, Л. А. Нахапетян, ДАН, 101, 683 (1955). ¹⁰ J. M. Derfer, K. W. Greenlee, C. E. Voord, J. Am. Chem. Soc., 71, 175 (1949). ¹¹ Н. Д. Зелинский, М. Б. Турова-Поляк, Собр. тр. акад. Н. Д. Зелинского, 3, Изд. АН СССР, 1955, стр. 271, 375. ¹² О. В. Брагин, А. Л. Либерман и др., Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 2260. ¹³ Е. С. Мортиков, М. И. Розенгарт, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 99.

* Катализат названных изогептанов, полученный при 280° на Rh/C и Ru/C, содержал около 30% продуктов гидрогенолиза состава C₄–C₆, в том числе ~15–20% углеводородов C₄–C₅; на Ir/C гидрогенолиз алканов проходил в существенно меньшей степени (~1%).