

Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ, М. И. РОЗЕНГАРТ,
В. Л. ПОЛИНИН, В. Г. БРЮХАНОВ

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ С₅- И С₆-ЦИКЛИЗАЦИЯ
ГЕКСАТРИЕНА-1,3,5 НА ОКИСИ АЛЮМИНИЯ; ВЛИЯНИЕ
КИСЛОЙ И ЩЕЛОЧНОЙ ДОБАВОК НА ЭТИ РЕАКЦИИ**

Превращения алкотриеновых углеводородов на окиси алюминия изучалось рядом исследователей, которые пришли к неоднозначным выводам о природе получающихся продуктов [¹⁻³]. В связи с проводимыми нами работами по изучению механизма реакции циклизации (⁴) и работами по дегидроциклизации алифатических углеводородов на гетерогенных катализаторах (⁵⁻¹¹) было важно подробнее изучить поведение триена в присутствии Al₂O₃, а также влияние кислотных и щелочных добавок к Al₂O₃ на течение реакции.

Предварительно было выяснено, что при пропускании гексатриена-1,3,5 над кварцем в условиях наших опытов наблюдается термическая циклизация триена в циклогексадиен-1,3. При температурах 200–300° циклизовался только дис-изомер (см. рис. 1), с дальнейшим повышением температуры вступал в реакцию транс-гексатриен. Наряду с этим образовалось небольшое количество бензола (до 2% при 520°). Оказалось, что в условиях дальнейших опытов с Al₂O₃, которая помещалась после слоя кварца, каталитические превращения самого гексатриена можно было изучать при температурах не выше 200°: при этом на Al₂O₃ попадал гексатриен, содержащий менее 1% циклогексадиена. По мере повышения температуры на катализатор поступала смесь гексатриена со все увеличивающимся содержанием циклогексадиена.

Опыты с гексатриеном-1,3,5 на 200 мг γ-окиси алюминия (в реакторе до Al₂O₃ содержится ~14 г кварца) показали, что в продуктах его превращения при 200–300° содержался в основном циклогексадиен-1,3, а также циклогексадиен-1,4, бензол и углеводороды с пятичленными циклами: 2- и 3-метилциклопентадиены, метилциклопентены и метилциклопентан (см. табл. 1).

Превышение суммарных выходов циклогексадиена-1,3 и бензола, получающихся в опытах с γ-Al₂O₃ (суммарный выход 4% при 200°, 71% при 300°), над выходами этих же углеводородов в аналогичных опытах с кварцем (соответственно 0,9 и 31%), свидетельствует о протекании на поверхности окиси алюминия реакции каталитической С₆-циклизации гексатриена. Углеводороды с пятичленными циклами на кварце не получались, а на Al₂O₃ они могли образоваться двумя путями: изомеризацией циклогексадиена и прямой каталитической С₅-циклизацией гексатриена. Для выяснения этого вопроса были проведены дополнительные опыты с циклогексадиеном-1,3 (см. табл. 1). Оказалось, что при 300° из циклогексадиена в присутствии 200 мг Al₂O₃ образовалось всего лишь 0,1% метилциклопентадиенов. Из гексатриена в этих условиях получилось 12,1% углеводородов с пятичленными кольцами. При 450° суммарный выход углеводородов, содержащих пятичленное кольцо, из циклогексадиена и гексатриена становится сравнимым (соответственно 23 и 28%). Следует отметить, что при пропускании триена на окись алюминия при 450° поступала уже смесь, содержащая 76% циклогексадиена и только 21% гексатриена,

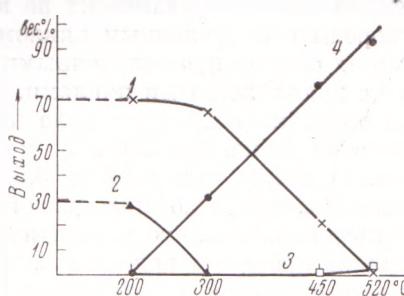


Рис. 1

Рис. 1. Выходы углеводородов в опытах с гексатриеном-1,3,5 на кварце (импульсный режим, скорость $\text{He} \sim 90$ мл/мин, импульс углеводорода 0,6—0,8 μl); 1 — гексатриен-1,3,5 транс, 2 — гексатриен-1,3,5 цис, 3 — бензол, 4 — циклогексадиен-1,3

Рис. 2. Выходы углеводородов в опытах с гексатриеном-1,3,5 в присутствии окиси алюминия с добавкой K_2O . Условия опыта и обозначения кривых 1—4 те же, что на рис. 1; 5 — циклогексадиен-1,3+бензол; 6 — циклогексадиен-1,3+бензол на кварце

и тем не менее выход циклических углеводородов с пятичленным кольцом в опытах с гексатриеном несколько больше, чем в опытах с циклогексадиеном.

Из полученных данных следует, что при 200—300° углеводороды с пятичленными циклами образуются прямой C_5 -циклизацией исходного гексатриена, а с повышением температуры появляется второй путь — катализической изомеризации циклогексадиена. Прямые опыты с 1-, 2- и 3-метилцикlopентенами и 2- и 3-метилцикlopентадиенами показали, что

Таблица 1

Выходы (вес. %) углеводородов в опытах с гексатриеном-1,3,5 и циклогексадиеном-1,3 в присутствии окиси алюминия без добавки и с добавкой H_3PO_4 (импульсный режим, скорость $\text{He} \sim 90$ мл/мин, импульс углеводорода 0,6—0,8 μl , навеска катализатора 200 мг)

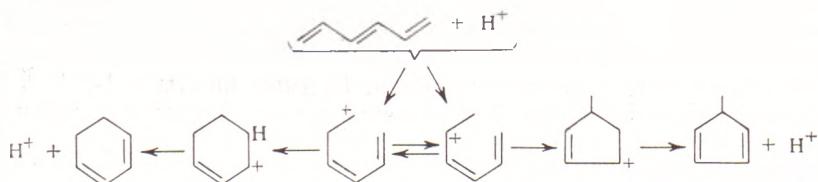
	Гексатриен-1,3,5						Циклогексадиен-1,3		
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$			$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3,8\% \text{ H}_3\text{PO}_4$			$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3,8\% \text{ H}_3\text{PO}_4$	
	200°	300°	450° ^a	200°	300°	450° ^b	300° ^c	450°	300° ^d
	5,5	93,5	94,0	18,9	96,8	96,0	99,1	97,5	99,7
Циклические углеводороды									
В том числе:									
с 6-членным циклом	4,0	81,4	65,9	5,1	79,1	66,8	99,0	74,0	99,5
с 5-членным циклом	1,5	12,1	28,1	13,8	17,7	29,2	0,1	23,5	0,2
Из них:									
Циклогексадиен-1,3	3,3	61,4	10,1	4,6	62,4	39,3	75,0	17,1	73,3
Бензол	0,7	19,6	53,6	0,5	16,3	25,9	5,7	52,1	7,5
Циклогексен	0,0	0,4	2,2	0,0	0,4	1,6	0,8	4,8	1,3
3-метилцикlopентадиен	0,7	6,6	12,0	7,4	8,2	13,5	0,0	9,9	0,0
2-метилцикlopентадиен	0,8	5,0	11,5	5,6	7,5	12,3	0,1	8,1	0,2
Метилцикlopентены	0,0	0,5	4,6	0,8	2,0	3,4	0,0	5,5	следы
+ метилцикlopентан									
Гексатриен-1,3,5 транс	69,2	0,0	0,0	65,7	0,0	0,0			
Гексатриен-1,3,5 цис	23,8	0,0	0,0	14,1	0,0	0,0			

^a Выход кокса 3,6%. ^b Выход кокса 1%. ^c В катализате 17,5% циклогексадиена-1,4. ^d 17,4% циклогексадиена-1,4.

расширение пятичленного цикла до шестичленного практически не имеет места в присутствии Al_2O_3 , т.е. углеводороды с пятичленным циклом, по-видимому, не могут быть в условиях наших опытов промежуточными продуктами при образовании углеводородов с шестичленными циклами.

Введение в окись алюминия кислой добавки (H_3PO_4) усилило циклизующую активность катализатора, что хорошо видно при 200° . Суммарный выход циклических продуктов (см. табл. 1) возрос при этом в 3,5 раза в особенности за счет метилцикlopентадиенов, выход которых увеличился в 9 раз. Полученные данные позволяют предположить, что катализитическая циклизация триена, особенно C_5 -циклизация, протекает под влиянием кислотных центров окиси алюминия. Для проверки этой точки зрения были проведены опыты с фосфорной кислотой, нанесенной на кварц. Несмотря на несоизмеримо меньшую поверхность такого катализатора, содержание циклических углеводородов в полученном при 200° катализате равнялось 29%, из них 22% углеводородов с пятичленным циклом (16% метилцикlopентадиенов, 4% метилцикlopентенов и около 2% метилцикlopентана). Кроме того, в продуктах реакции содержались бензол (2,5%), циклогексадиен-1,3 (4%), следы циклогексенов, гексадиенов, гексенов.

Таким образом, катализитическая циклизация гексатриена, особенно в пятичленные циклы на изученных катализаторах, протекает, вероятно, по кислотному механизму как реакция внутримолекулярного алкилирования:



Введение фосфорной кислоты снизило дегидрирующую активность Al_2O_3 : при 450° выходы углеводородов с пятичленным циклом (28–29%) и с 6-членным (66–67%) на этих двух катализаторах были практически одинаковыми, а выход бензола упал с 54% на Al_2O_3 до 26% на $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$.

Введение щелочной добавки (КОН) в Al_2O_3 изменило катализитические свойства последней: метилцикlopентадиенов получены лишь следы (менее 0,1%, как на кварце), суммарный выход циклических углеводородов при 200 – 300° был всего на 2–4% больше, чем на кварце (см. рис. 2) и на 1–46% меньше, чем на Al_2O_3 без добавки КОН. Малый выход метилцикlopентадиенов получается, по-видимому, вследствие нейтрализации кислотных центров Al_2O_3 , что подтверждает высказанное выше предположение о их роли в катализитической циклизации триена. На $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$ при этих температурах, вероятно, протекает в основном термическая циклизация гексатриена; роль катализитической C_5 -циклизации невелика или она отсутствует. При 450° выход циклических углеводородов (состоящих на 99% из бензола), на 20% превысил выход их (циклогексадиена) на кварце. Возможно, это превышение выхода циклических углеводородов связано с ускорением циклизации триена, вызванного дегидрированием промежуточного циклогексадиена в бензол. Следует отметить, что выход бензола на $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$ при 300° был в 1,4 раза ниже, а при 450° в 1,8 выше, чем на Al_2O_3 . Следовательно, при относительно низких температурах небольшие добавки K_2O ингибируют, а при высоких — промотируют Al_2O_3 в реакции дегидрирования. Сама КОН, напесенная на кварц при 450° , дегидрирующими свойствами не обладает.

Таким образом, приведенные выше данные, взятые вместе, свидетельствуют о том, что параллельные реакции катализитической C_5 - и C_6 -циклизации гексатриена-1, 3, 5 протекают на кислых центрах окиси алюминия.

Опыты проводились при 200, 300 и 450° в импульсном режиме в токе гелия (~90 мл/мин) в микрокаталитической установке (12) с 200 мг катализатора зернением 0,25–0,5 мм; перед катализатором помещали ~14 г кварца (зерна 0,5–1 мм). В настоящей работе было использовано три образца катализатора: 1) γ - Al_2O_3 , 2) та же окись алюминия с добавкой 3,8 вес.% H_3PO_4 и 3) γ - Al_2O_3 с добавкой 5 вес.% K_2O . Для каждого опыта брался свежий образец катализатора. (При изучении термических превращений гексатриена весь реактор был заполнен ~14 г зерненного кварца.) Перед опытом катализаторы стабилизировались в токе гелия (~90 мл/мин) в течение 1 часа при 550°, охлаждались до температуры опыта, а затем в ток гелия вводили исходный углеводород импульсами по 0,6–0,8 мл. Свежеперегнанные гексатриен-1, 3, 5 (смесь ~70% транс- и ~30% цис-изомера) и циклогексадиен-1, 3 по данным анализа на капиллярном хроматографе эффективностью 30 000 т.т. примесей не содержали. Анализ продуктов реакции проводился на том же капиллярном приборе. В ряде опытов для удаления из катализаторов алифатических углеводородов, что упрощало идентификацию циклических углеводородов, был использован деолит СаА (13). В ходе их идентификации, кроме эталонных углеводородов, было использовано гидрирование катализаторов над катализатором (14), на котором циклодиены превращаются в циклоолефины, и над Pd/SiO_2 (5), на котором все непредельные гидрируются до насыщенных углеводородов. Опыты материального баланса проводились на установке, подобной, описанной в (12), и показали, что выход кокса во всех опытах при 200 и 300° не превышал 2%, а при 450° – 4%.

Средние результаты 3–5 параллельных опытов на Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$ приведены в табл. 1, а на кварце и $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$ представлены на рисунках.

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

Поступило
25 IV 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ch. W. Spangler, J. Org. Chem., 31, 346 (1966). ² G. F. Woods, A. Wio-
la, J. Am. Chem. Soc., 78, 4380 (1956). ³ H. Fleischacker, G. F. Woods, J. Am.
Chem. Soc., 78, 3436 (1956). ⁴ М. И. Розенгардт, В. Л. Полинин и др., ДАН,
202, № 3, 608 (1972). ⁵ Ю. В. Фомичев, И. В. Гостунская, Б. А. Казан-
ский, ДАН, 177, № 1, 138 (1967). ⁶ М. И. Розенгардт, Е. С. Мортиков, Б. А.
Казанский, ДАН, 166, № 3, 619 (1966). ⁷ М. И. Розенгардт, В. Л. Полинин,
Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2561. ⁸ Б. А. Казанский,
М. И. Розенгардт и др., ДАН, 197, № 5, 1085 (1971). ⁹ Т. Я. Кримонд, М. И.
Розенгардт, Б. А. Казанский, ДАН, 199, 99, 365 (1971). ¹⁰ Ю. В. Фомичев,
И. В. Гостунская, Б. А. Казанский, ДАН, 180, 383 (1968). ¹¹ В. С. Фа-
деев, И. В. Гостунская, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971,
523; ДАН, 199, 622 (1971). ¹² Е. С. Мортиков, М. И. Розенгардт, Б. А. Ка-
занский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 99. ¹³ Ю. В. Фомичев, И. В. Го-
стунская, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1112. ¹⁴ Е. Е.
Кугучева, А. В. Алексеева, Нефтехимия, № 5, 778 (1970).