

УДК 542.941.8:546.226-325:546.98:547.21

ХИМИЯ


Е. С. РУДАКОВ, Р. И. РУДАКОВА

**СУЛЬФАТ ПАЛЛАДИЯ В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ — НОВЫЙ
ДЕГИДРИРУЮЩИЙ РЕАГЕНТ.
ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА
В БЕНЗОЛ И ЦИКЛОПЕПТАНА В ТРОПИЛИЙ-КАТИОН**

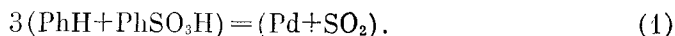
(Представлено академиком О. А. Реузовым 24 V 1974)

Ранее было сообщено ⁽¹⁾, что растворы PdSO₄ в серной кислоте (>80 вес. %) поглощают (дегидрируют) насыщенные углеводороды в согласии с кинетическим уравнением $-d[RH]/d\tau = k[RH][Pd^{II}]$. Зависимость k от функции кислотности указывает на перенос в предравновесии двух протонов; поэтому было предположено, что окислителем служит комплекс PdSO₄H₂²⁺, электрофильность которого за счет протонизации значительно повышена. Вместе с тем при низкой основности среды облегчается образование координационных вакансий. Следуя ⁽¹⁾, Шилов и соотр. ⁽²⁾ обнаружили аналогичный эффект в системе Pd(CF₃COO)₂—CF₃COOH, но активность ее в дегидрировании циклогексана на 3 порядка ниже в соответствии с более высокой кислотностью трифторуксусной кислоты. Реакция в растворах PdSO₄—H₂SO₄ была детально исследована на примере циклоалканов C₆ и C₇, которые дают ароматические продукты, устойчивые в серной кислоте и имеющие характерные у.-ф. спектры. Растворы PdSO₄ в H₂SO₄, полученные из свежесоажденной и свободной от Cl-ионов Pd(OH)₂, имеют полосы поглощения в видимой и у.-ф. областях (рис. 1).

Циклогексан. Реакцию изучали в условиях большого избытка углеводорода в термостатированном реакторе путем анализа проб углеводородного и кислотного слоев. Основные продукты — бензол, бензолсульфокислота, SO₂ и Pd. При 75° уже через 1 минуту желтый раствор PdSO₄ темнеет из-за выпадения Pd, а через 1 час Pd^{II} в растворе не остается (рис. 2). Серная кислота кроме активации PdSO₄ выполняет еще две функции: наряду с Pd^{II} служит окислителем, восстанавливаясь при этом до SO₂, и сульфuriрует бензол. Кинетические кривые PhH и PhSO₃H (рис. 2) характерны для промежуточного и конечного продуктов последователь-

ных реакций . Превращение циклогексана в

PhH или PhSO₃H требует 6 электронов, а Pd^{II} и H₂SO₄ — двухэлектронные окислители. Поэтому при отсутствии других продуктов и независимо от механизма образования SO₂ должен выполняться баланс по электронам



В скобках — выход продуктов в молях; выход Pd равен количеству взятого Pd^{II}. В согласии с (1) выход PhH и PhSO₃H на окислитель $3 \cdot 100 (\text{PhH} + \text{PhSO}_3\text{H}) / (\text{Pd} + \text{SO}_2)$ в пределах точности анализов равен 100% (табл. 1), т. е. вступивший в реакцию циклогексан количественно дегидри-

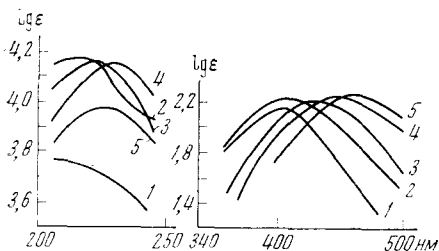


Рис. 1

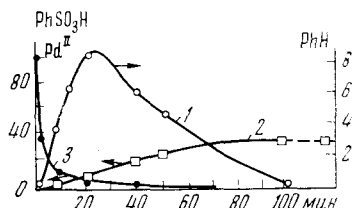


Рис. 2

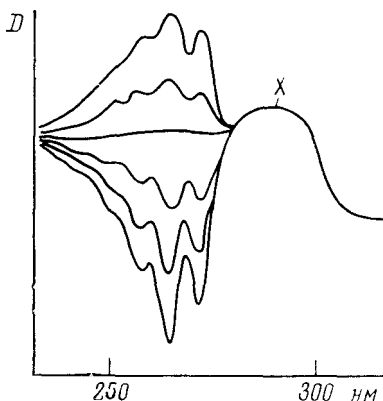


Рис. 3

Рис. 1. Спектры поглощения растворов PdSO_4 при различных концентрациях H_2SO_4 : 1 — 18, 2 — 36, 3 — 63, 4 — 81 и 5 — 90 вес. %

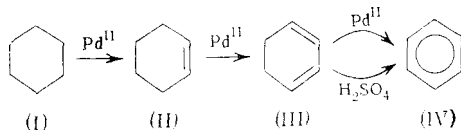
Рис. 2. Кинетические кривые бензола (1), бензолсульфокислоты (2) и PdSO_4 (3).

Концентрации в процентах на $\text{Pd}_{\text{целл}}^{\text{II}}$

Рис. 3. Анализ PhSO_3H сравнением раствора после опыта с заводскими образцами. При избытке вещества в кювете сравнения спектр переворачивается, а при равенстве концентраций структура полосы PhSO_3H исчезает

руется до бензола. Для анализа PhSO_3H по у.-ф. спектрам кислотного слоя на фоне следов сильно поглощающих продуктов (X) кислотной полимеризации циклогексена использовали компенсационный метод (рис. 3).

Вероятный путь реакции — последовательное дегидрирование. Легкость



дегидрирования растет в ряду $\text{I} < \text{II} < \text{III}$. Было предположено, что диеп III дегидрируется не только Pd^{II} , но и серной кислотой, и что SO_2 образуется именно на этой стадии взаимодействия 1 с растворами PdSO_4 — H_2SO_4 . Зависимость выхода SO_2 от состава раствора (циклогексан, 75°, 1 час) подтверждает конкуренцию реакций диепа III с Pd^{II} и H_2SO_4 (табл. 2).

При низкой концентрации PdSO_4 достигается почти предельный (50%) выход $\text{SO}_2/\text{Pd}^{\text{II}}$, отвечающий дегидрированию III серной кислотой, а при

Таблица 1

Продукты реакции; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 90$ вес. %, $[\text{PdSO}_4] = 0,021$ мол./кг, 75°, 1 час

Атмосфера	PdSO_4 , мол. %	Выход на Pd^{II} , мол. %			Выход на окислитель, %
		SO_2	PhH	PhSO_3H	
Кислород	5,5	15	2	38	105
Воздух	5,2	18	0	43	108
Гелий	5,5	19	2	38	103

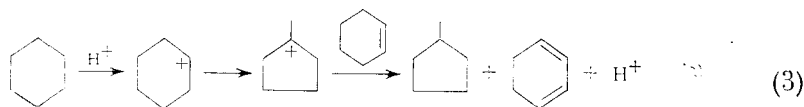
Выход SO₂ в зависимости от состава раствора; циклогексан, 75°, 1 час.

[H ₂ SO ₄], вес. %	90,0	90,0	90,0	90,8	90,0	88,0	86,0
[Pd ^{II}]. 10 ³ , мол/кг	5,6	16,9	26,8	16,1	16,1	16,1	16,1
SO ₂ /Pd ^{II} , мол %	41	15	12	19	15	5	3

* В этих опытах Pd выделялся в виде белых металлических пластинок, в остальных — в виде черни.

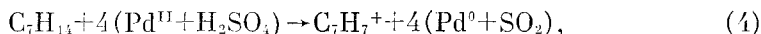
постоянной концентрации PdSO₄ выход SO₂ меняется симбатно [H₂SO₄]. В случае образования SO₂ вследствие окисления кислотой промежуточных гидридных комплексов, например, $\text{Pd}^{2+} \xrightarrow{\text{RH}} \text{PdH}^+ \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{Pd}^{2+} + \text{SO}_2$, выход SO₂/Pd^{II} не должен зависеть от [Pd^{II}].

Циклогексен и 1,3-циклогексадиен. Непосредственно наблюдать циклогексен II и диен III в реакции (2) не удается, но было найдено, что в модельных опытах они подвергаются дальнейшему дегидрированию. Циклогексен, растворенный в *m*-тридекане (0,018 мол/кг) с PdSO₄ (0,016 мол/кг) в 90% H₂SO₄ при отношении II : Pd^{II} = 1 : 2 дает 40% бензола на II за 3 мин, а 1,3-циклогексадиен с 90% H₂SO₄ без PdSO₄ при 25° дает 5% бензола за 1 мин. По-видимому, в опытах с циклогексаном ввиду низкой растворимости I в H₂SO₄ каждая молекула I и образующиеся из нее частицы II и III реагируют в клетке растворителя, причем стационарные концентрации II и III крайне малы; эти условия благоприятствуют мономолекулярным по субстрату реакциям I → IV и 100% выходу бензола на циклогексан. В модельных реакциях начальные концентрации олефина и диена высоки, что ведет к побочным бимолекулярным реакциям сернокислотного алкилирования, диспропорционирования, изомеризации, а также к вторичным реакциям бензола с растворителями II и III. Так, в реакции II с 90% H₂SO₄ наряду с продуктами полимеризации циклогексена (3) был найден метилциклопентан (но не циклогексан), что указывает на диспропорционирование



Однако диспропорционированием (сернокислотным, или гетерогенным на Pd по Зелинскому, или гомогенным на Pd^{II}, как в работе (4)), нельзя объяснить образование бензола из II в растворах PdSO₄—H₂SO₄, так как при этом обнаруживаются только следы метилциклопентана. Отметим, что в реакции II с 90% H₂SO₄ в присутствии и без Pd-черни выход метилциклопентана одинаков, а бензол не обнаруживается.

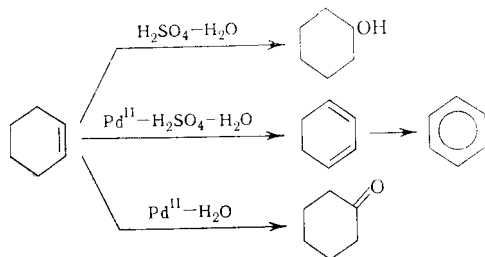
Ц и к л о п е н т а н. В условиях, указанных в табл. 1, циклопентан дает тропилий-катион



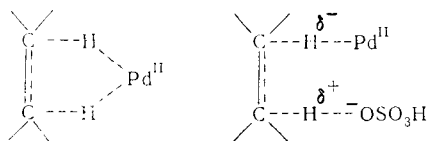
идентифицированный по у.-ф. спектру и реакции с H₂PtCl₆ (5, 6). Выход, рассчитанный по ε = 4365 при λ_{max} = 275 нм и балансу по электронам, близок к 100%. Известно, что циклогексатриен в H₂SO₄ дает C₇H₇⁺ и SO₂ (5). Эта реакция аналогична сернокислотному дегидрированию диена.

О механизме дегидрирования. Результаты показывают, что PdSO₄ в H₂SO₄ — мощный дегидрирующий реагент, способный в благоприятных условиях (см. выше) количественно дегидрировать насыщенные и олефиновые углеводороды. Поскольку олефины в серной кислоте дают спирты или полимеры (3, 7), а в водных растворах Pd^{II} окисляются до кар-

боильных соединений (⁶), кажется неожиданным, что итог совместного действия Pd^{II} и H₂SO₄ — окислительное дегидрирование.



Отсутствие влияния на реакцию добавок Pd-черни и кислорода (O₂ в реакции не поглощается, а продукты и скорость одинаковы в атмосфере кислорода и гелия, табл. 1), сильная зависимость от кислотности среды и четкий первый порядок по Pd^{II} и по RH позволяют исключить гетерогенные и радикальноцепные механизмы. По-видимому, исключаются также гомолитические механизмы типа $\text{RH} \xrightarrow{-e} \text{R}^{\cdot} \xrightarrow{-\text{H}} \text{R}^+$ или $\text{RH} \xrightarrow{-\text{H}} \text{R}^{\cdot} \xrightarrow{-e} \text{R}^+$ и простой гидридный отрыв; циклогексилкатион быстро изомеризуется в более устойчивый метилциклопентилкатион (⁹) и не может, следовательно, привести к бензолу. Возможные механизмы дегидрирования — синхронный отрыв двух H-атомов или H⁻ и H⁺, например,



Высокоселективному дегидрированию циклогексама в бензол по схеме (2) способствует стабилизация олефина (II) и диена (III) комплексобразованием с Pd^{II}.

Авторы благодарят М. Е. Вольпина и Э. Н. Парнес за ценные советы при обсуждении результатов, а также Е. С. Баленкову и О. Я. Ковнер (МГУ) за образцы циклопентана и 1,3-циклогексадиена.

Донецкое отделение физико-органической химии
Института Физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
15 V 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Е. С. Рудакова, В. В. Замашников и др., ЖФХ, т. 47, 2739 (1973). ² Н. Ф. Гольдшлегер, М. Л. Хидекель и др., Кинетика и катализ, т. 15, 261 (1974). ³ R. Sperling, J. Chem. Soc., 1949, 1928. ⁴ M. Yamamura et al., J. Chem. Soc., Perkin I, 1973, 203. ⁵ Д. Н. Курсанов, М. Е. Вольпин, ДАН, т. 113, 339 (1957). ⁶ Ч. Н. Рао, Электронные спектры в химии, М., 1964. ⁷ Э. Е. Джильберг, Сульфирование органических соединений, М., 1969. ⁸ И. П. Мусеев, π-Комплексы в жидкофазном окислении олефинов, «Наука», 1970. ⁹ D. M. Brouwer, H. Hogeveen, Progr. Phys. Org. Chem., v. 9, 179 (1972).