

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, М. Н. АНЧЕВСКАЯ, Я. А. ДОРФМАН

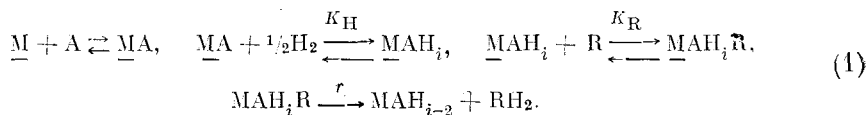
**О ЗАВИСИМОСТИ ИЗБИРАТЕЛЬНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ
ОТ ОСНОВНОСТИ РАСТВОРИТЕЛЯ**

Вопрос подбора селективных катализаторов гидрирования имеет теоретический и практический интерес. Благодаря применению потенциометрического метода и путем варьирования потенциала и состава катализатора, растворителя, рН, концентрации солей и температуры найдены необходимые условия для синтеза ряда соединений (¹⁻³).

В настоящей статье с позиций координационной химии рассматривается вопрос влияния природы растворителя на селективность действия катализаторов гидрогенизации. Координационное число поверхностных атомов (М) ниже, чем в объеме, поэтому возможна адсорбция путем образования координационной связи с реагентами. Как и в комплексах, здесь тоже реализуются координационные σ- и π-связи и этим объясняется сильная адсорбция Н₂, СО, С₂Н₂, С₃Н₆. Переход от химического комплекса к металлу может быть описан с помощью гипотетического ряда, в котором происходит последовательное замещение лигандов X на атом металла



В комплексных соединениях $n=1$, $m>n$. При увеличении n до ~6 образуются кластерные соединения. У хемосорбированных соединений и поверхностных комплексов $n \gg m$. Характер взаимодействия реагента с катализатором зависит от числа и природы других координированных компонентов реакционной системы. В координационной сфере поверхностных атомов катализаторов жидкофазной гидрогенизации обычно находятся атомы водорода, молекулы растворителя и органического соединения. Каталитический процесс состоит из следующих основных стадий:

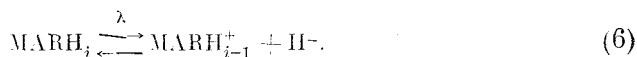
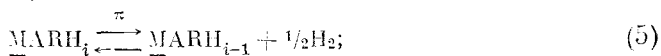
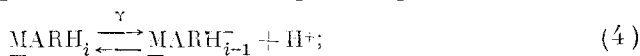


Реактанты (Н₂, R) и растворитель (A) при образовании комплекса $\underline{MAH}_i R$ не только сами активируются, но и изменяют электронные свойства атома металла. Константа образования промежуточного комплекса $\underline{MAH}_i R$ зависит от природы M, A, R и числа координированных атомов водорода i . Так, комплексы металлов в присутствии сильных доноров электронов образуют устойчивые соединения с диолефинами и практически не взаимодействуют с моноенами (^{4, 5}). Для алкинов (R') и алкенов (R'') зависимость устойчивости комплексов от констант Гаммета (σ) полярных групп молекул (A) разная

$$\lg K_{R'} = -\rho\sigma + \beta; \quad (2)$$

$$\lg K_{R''} = \rho\sigma + \beta. \quad (3)$$

Диссоциация поверхностного гидридного комплекса \underline{MAH}_i аналогично металлокомплексным гидридам может идти по трем направлениям:



Константа диссоциации π зависит от донорных свойств R и A. Так, по (6) величина π гидридного комплекса иридия (III) снижается при увеличении электрофильности σ координированных групп

$$\lg \pi = \rho\sigma + \beta. \quad (7)$$

Константа ионизации λ , напротив, растет с повышением основности R и A (7). Равновесие реакции (4) сдвигается влево с увеличением донорных свойств молекул R и A. Для оценки акцепторных и донорных свойств соединений можно использовать сведения о направлении и величинах смещения потенциала катализатора в присутствии R и A ($\Delta\varphi$). Потенциал катализатора определяется работой выхода электрона и возрастает в положительном направлении при адсорбции электрофилов, повышающих работу выхода электрона, изменяется в катодную сторону при введении в реакционную систему нуклеофилов, снижающих работу выхода. Алкины, диены, хиноны, ароматические нитросоединения (R') смещают потенциал в анодную сторону на 0,2–0,6 в, а бензол, циклогексен, алкены, нитрилы (R'') понижают потенциал не более чем на 0,2 в. При адсорбции галогенидионов потенциал катализатора смещается, напротив, в катодном направлении (2, 3). Величина $\Delta\varphi$ характеризует энергию связи водорода с катализатором. При постоянной лимитирующей стадии зависимость энергии активации E (ккал/моль) от $\Delta\varphi$ (в) описывается уравнением прямой $E = 23\Delta\varphi + B$, где B — постоянная, зависящая от природы катализатора, равная 4–7 ккал/моль. Этому уравнению подчиняются процессы гидрирования разных по природе соединений (2). Между величиной $\Delta\varphi$ и константой Гаммета (σ) имеет место линейная зависимость (8)

$$d\Delta\varphi/d\Delta\sigma = \text{const}. \quad (8)$$

Решая совместно уравнения (2), (3), (8), получим

$$\lg K_{R'} = -\rho^*\Delta\varphi + \beta^*; \quad (9)$$

$$\lg K_{R''} = \rho^*\Delta\varphi + \beta^*. \quad (10)$$

Эффективные константы скорости гидрирования соединений R' ($k'_{эфф}$) и R'' ($k''_{эфф}$) равны

$$k'_{эфф} = r'K_{R'}; \quad (11)$$

$$k''_{эфф} = r''K_{R''}; \quad (12)$$

Если гидрирование идет по схеме (1), то отношение скоростей гидрирования R' и R'' (селективность, α) при $a_{R'} = a_{R''}$, $T = \text{const}$, $P_{H_2} = \text{const}$ (P_{H_2} — давление H_2 , $a_{R'}$, $a_{R''}$ — активность R' и R'') можно вычислить по уравнению

$$\lg \alpha = \lg r'/r'' + \lg K_{R'}/K_{R''}. \quad (13)$$

При $r' \sim r''$ селективность процесса можно повысить путем изменения соотношения $K_{R'}/K_{R''}$, зависящего от основности растворителя (A). Путем совместного решения (2), (3), (9)–(13) получим

$$\lg k'_{эфф} = \lg r' - \Delta\varphi^*; \quad (14)$$

$$\lg k''_{эфф} = \lg r'' + \Delta\varphi^*; \quad (15)$$

$$\lg \alpha = \lg r'/r'' - 2\rho^*\Delta\varphi, \quad (16)$$

где $\Delta\varphi^* = \rho^*\Delta\varphi + \beta^*$.

По формуле (12) в присутствии веществ, смещающих потенциал в отрицательную сторону, должна возрастать селективность гидрирования ацетиленовых и диеновых соединений. Рассмотрим несколько типичных примеров (¹⁻³, ⁸), подтверждающих справедливость уравнений (14)–(16), полученных теоретическим путем. При введении в водно-этанольный раствор галогенид-ионов (J⁻, Br⁻, Cl⁻) уменьшается скорость гидрирования аллилового спирта на Ni-, Pt- и Pd-катализаторах, а исходный потенциал катализатора смещается в катодном направлении. По величине катодного смещения потенциала $\Delta\phi$ галогенид-ионы располагаются в ряд J⁻>Br⁻>Cl⁻. Скорость гидрирования аллилового спирта также зависит от природы галогенид-иона и снижается по уравнению (15) в ряду Cl⁻>Br⁻>J⁻. Нуклеофильность роданид-иона выше, чем у иодид-иона, поэтому в присутствии роданид-ионов резко возрастает селективность гидрирования диметилэтинилкарбинола на скелетном никелевом катализаторе. Этот эффект хорошо согласуется с уравнением (16). В соответствии с уравнениями (14), (16) при введении в раствор азотсодержащих соединений, отличающихся низкими отрицательными значениями констант Гаммета, следует ожидать падения скорости гидрирования связей $-C=C-$ и повышения селективности гидрирования группы $-C\equiv C-$. Так, добавки бутиламина повышают селективность гидрогенизации бутиндиола на Pt- и Pd-катализаторах, а пиридин и хинолин увеличивают избирательность скелетного шкеля в процессе гидрирования диметилэтинилкарбинола. Представляет интерес с этих позиций проанализировать влияние pH на селективность гидрирования алкинов и диенов. Образование потенциала связано с реакцией диссоциации поверхностного гидрида по кислотному типу (4). Отсюда вытекает, что чем выше pH, тем глубже протекает реакция диссоциации (4), меньше остается атомов водорода у поверхностных атомов металла. При возрастании pH возрастает электронная плотность, локализованная на поверхностном атоме металла, т. е. эффект влияния pH формально подобен эффекту действия нуклеофильности растворителя. Принимая во внимание формулы (14)–(16) и то, что при $P_{H_2} = \text{const}$, $\phi = -0,059 \text{ pH}$, получим

$$\lg k'_{\text{эфф}} = \lg r' + a \text{ pH}; \quad (17)$$

$$\lg k''_{\text{эфф}} = \lg r'' + a \text{ pH}; \quad (18)$$

$$\lg \alpha = \lg r'/r'' + 2a \text{ pH}, \quad (19)$$

где a — постоянная величина.

Так по уравнению (18) протекает гидрогенизация олефинов на платине, палладии и родии на BaSO_4 , а уравнением (17) описывается гидрогенизация ацетиленовых спиртов на перечисленных катализаторах. О справедливости уравнения (19) говорит тот факт, что в кислой среде гидрогенизация гексина-1 на палладиевом и платинопалладиевом катализаторах протекает неселективно, а в щелочной среде процесс останавливается на стадии образования гексена-1. Таким образом, применяя закономерности координационной химии, теоретическим путем получен ряд новых корреляционных уравнений, совпадающих с экспериментом.

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
18 III 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. В. Сокольский, А. М. Сокольская, Металлы-катализаторы гидрогенизации, Алма-Ата, 1970. ² Д. В. Сокольский, Гидрирование в растворах, Алма-Ата, 1962. ³ Д. В. Сокольский, Г. Д. Закумбаева, Адсорбция и катализ на металлах VIII группы в растворах, Алма-Ата, 1973. ⁴ J. Chatt, R. S. Coffey et al. J. Chem. Soc. A, 1968, 190. ⁵ J. Halpern, Adv. Chem., v. 70, 1 (1968). ⁶ L. Vaska, R. E. Rhodes, J. Am. Chem. Soc., v. 87, 1170 (1968). ⁷ J. Chatt, B. J. Shaw, J. Chem. Soc., 1962, 5072. ⁸ Д. В. Сокольский, Оптимальные катализаторы гидрирования в растворах, Алма-Ата, 1970.