

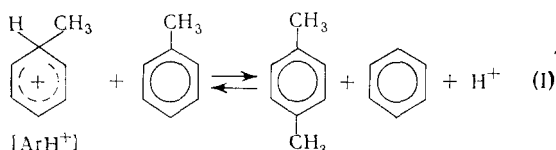
УДК 541.128:535.92

ХИМИЯ

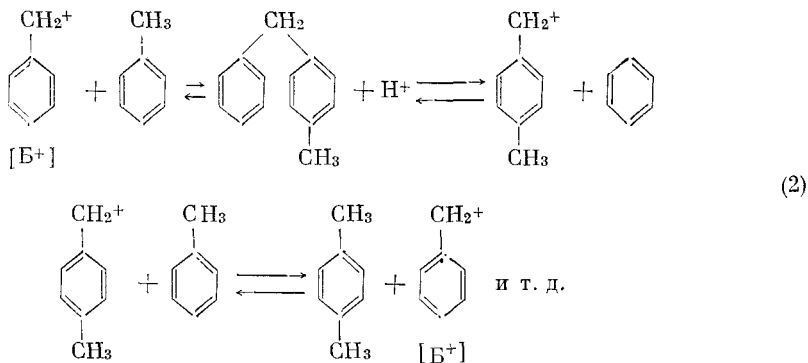
В. М. АНДРЕЕВ, член-корреспондент АН СССР В. Б. КАЗАНСКИЙ

КАРБОНИЕВЫЕ ИОНЫ В РЕАКЦИИ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ ТОЛУОЛА НА Н-МОРДЕНИТЕ

Реакция диспропорционирования толуола является основой промышленного получения бензола и ксилолов ⁽¹⁾. Поэтому установление ее механизма на таких практически важных катализаторах, как цеолиты ⁽²⁾, представляет большой интерес. В литературе описаны два основных механизма диспропорционирования алкилбензолов в кислых средах. Первый реализуется в сверхкислотах типа $\text{BF}_3 \cdot \text{HF}$ ⁽³⁾, где эта реакция протекает путем межмолекулярного переноса метильной группы от аренииевого иона $[\text{ArH}^+]$ к молекуле алкилбензола:



Наряду с этим для каталитических систем типа $\text{AlCl}_3 \cdot \text{HCl}$ известен и другой механизм диспропорционирования алкилбензолов ^(4, 5), согласно которому эта реакция осуществляется путем цепного переноса гидрид-ионов между молекулой алкилбензола и бензильным катионом $[\text{B}^+]$ с промежуточным образованием 1,4-дифенилалканов:



В настоящей работе мы попытались установить механизм реакции диспропорционирования толуола на Н-мордените, сочетая метод отражательной у.-ф. спектроскопии с кинетическими данными, полученными с использованием проточного реактора.

Методика приготовления Н-формы морденита, измерения спектров и анализа продуктов реакции аналогичны описанным нами ранее ⁽⁶⁾. Все образцы катализаторов прокаливались на воздухе при 550°C и затем либо откачивались при той же температуре (окисленные образцы), либо перед откачкой подвергались восстановительной обработке в H_2 или CO при 550°C (восстановленные образцы).

После адсорбции толуола при 20° на окисленные образцы в у.-ф. спектре появляется полоса поглощения с максимумом при 465 нм (рис. 1, в), интенсивность которой возрастает после нагревания образцов. Адсорбция воды приводит к исчезновению поглощения в этой области, однако после откачивания или нагревания поглощение вновь достигает своего максимума. Аммиак вызывает необратимое исчезновение окраски. В спектре э.п.р. после адсорбции толуола наблюдается сигнал шириной 42 э и достаточно хорошо разрешенной с.т.с., аналогичный полученному в работе (7). После

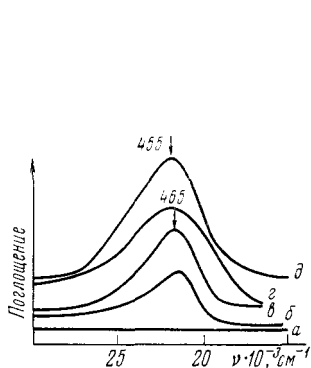


Рис. 1

Рис. 1. Спектры отражения Н-морденита с адсорбированными алкилбензолами. а — толуол на восстановленном образце, 200°; б — спектр а после пуска воздуха и нагревания до 150°; в — толуол на окисленном образце, 150°; г — ДФМ на восстановленном образце, 200°; д — ДФМ на окисленном образце, 20°

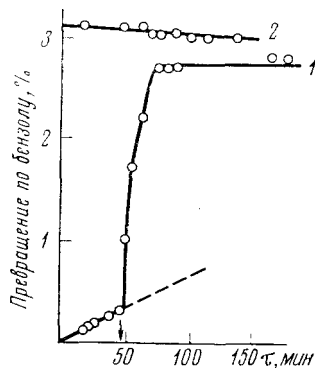
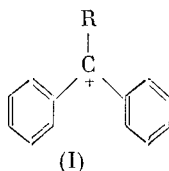


Рис. 2

Рис. 2. Влияние хемосорбированного и свободного кислорода на активность Н-морденита. (Проточный реактор, 200°, подача толуола $3 \cdot 10^{-3}$ мол/г час, H_2 — $3 \cdot 10^{-2}$ мол/час). Стрелкой отмечен момент подачи импульса кислорода. 1 — восстановленный образец, 2 — окисленный образец

нагревания до 200° этот сигнал исчезает, в то время как интенсивность поглощения при 465 нм в оптическом спектре увеличивается. Это свидетельствует о том, что поглощение при 465 нм не связано с образованием в этой системе катион-радикалов (7). С другой стороны, учитывая сильные кислотные свойства Н-морденита, можно предположить, что возникающее поглощение при 465 нм связано с образованием карбониевых ионов (КИ).

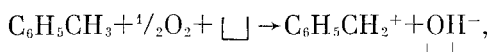
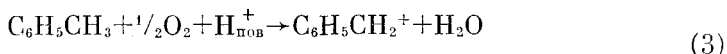
В литературе распространено мнение (8–10), что полосы поглощения в области 440–480 нм в у.-ф. спектрах алкилбензолов, адсорбированных на алюмосиликатах и цеолитах, принадлежат вышеупомянутым аренииевым ионам $[ArH^+]$. Соответственно, полагают также, что и реакция диспропорционирования протекает по схеме (1). Известно, однако, что основная полоса поглощения ионов $[ArH^+]$ в растворах лежит в районе 320–400 нм (12, 13). Батохромный же сдвиг на 50–100 нм при адсорбции на поверхности маловероятен, поскольку обычно для КИ он не превышает 10–20 нм (6, 11). Вместе с тем известно (12), что спектральная область 440–480 нм характерна для поглощения 1,1-дифенилалкильных КИ (I) в растворах:



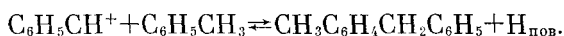
Действительно, адсорбция дифенилметана (ДФМ) на окисленный образец уже при комнатной температуре приводит к появлению очень интенсивной полосы с $\lambda_{\max}$ 455 нм (рис. 1, д). Из других алкилбензолов нами по-

лучены значения $\lambda_{\max}$ для ксилолов 475—480 нм, этилбензола — 450 и 312 нм — слабый, что находится в полном соответствии с влиянием алкильных заместителей в КИ (I). Кумол ($\lambda_{\max}$ 330 нм) и бензол в области 440—480 нм характерного поглощения не дают, поскольку для образования КИ (I) необходимо наличие не менее двух атомов водорода в α -положении к бензольному кольцу.

Весьма существенно, что процесс образования КИ, ответственных за поглощение в области 440—480 нм, более сложен, чем это можно ожидать на основании схемы (I), поскольку нами было обнаружено, что в отсутствие хемосорбированного или свободного кислорода КИ образуются гораздо труднее, или вовсе не образуются в измеримых количествах. Так, ДФМ на восстановленных образцах при 20° КИ не образует, однако они появляются после нагревания до 100—200° (рис. 1, з) или же напуска кислорода при 20°. После адсорбции толуола на восстановленные образцы вообще никаких дополнительных полос поглощения в области 280—800 нм не появлялось даже после длительного нагревания при 200° (рис. 1, а). Однако при напуске кислорода и нагревании появляется полоса с тем же положением максимума поглощения, что и на окисленных образцах (рис. 1, б). Учитывая эти данные, процесс образования КИ (I) из толуола на Н-мордените можно представить следующим образом. Первоначально по схеме окислительного дегидрирования на брэндстедовском ($\text{H}_{\text{пов}}^+$) или льюисовском ($\square$) центрах образуется высокорекционноспособный бензильный катион



который в спектре не виден ($\lambda_{\max}$ 360 нм) (¹⁴), так как быстро алкилирует другую молекулу толуола с образованием метилзамещенного ДФМ

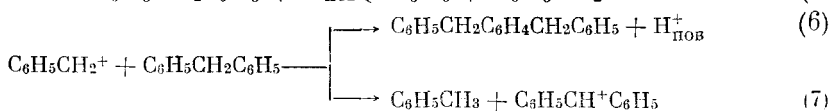
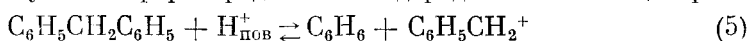


Последний, в свою очередь, образует КИ (I), который мы и видим в спектре по поглощению при 465 нм:



Более детальный механизм реакций (3) и (4) на основании имеющихся данных дать нельзя, поскольку сейчас мало что известно о состоянии адсорбированного на цеолитах кислорода.

В отсутствие окислителя реакция (4) невозможна, и поэтому образование КИ (I) из ДФМ на восстановленных образцах происходит по иному, менее выгодному пути — перераспределению водорода на кислых центрах:



Как видно из приведенной схемы, образование одного КИ (I) соответствует гибели одного активного центра (протона) и сопровождается выделением одной молекулы бензола и толуола. По реакции (6) в системе дополнительно образуется некоторое количество бензола. Выделившиеся при нагревании ДФМ с восстановленным катализатором бензол и толуол были нами обнаружены хроматографически в количестве 10^{20} и $3 \cdot 10^{19}$ молекул на 1 г катализатора соответственно. Реакция (5) является одной из промежуточных стадий в упомянутом выше механизме диспропорционирования (2). Поэтому, если диспропорционирование толуола действительно протекает по механизму (2), то очевидно, что число кислых центров, активных именно в этой реакции, заключено в пределах $3 \cdot 10^{19}$ — 10^{20} центр/г.

Поскольку образование бензильного катиона по реакции (3) без участия окислительных центров поверхности невозможно, а перераспределение водорода между молекулами толуола на кислотных центрах, очевидно, затруднено, то и реакция диспропорционирования по механизму (2) на восстановленных образцах протекать не будет. Более того, обнаружение существенного различия в активности окисленных и восстановленных образцов будет служить указанием на то, что реакция идет по механизму (2), а не (1), поскольку для образования ионов $[ArH^+]$ присутствия окислителя не требуется. И действительно, после нагревания катализатора с толуолом, адсорбированным в количестве 10^{20} молек/г в запаянной ампуле 30 мин. при 200° , степень превращения по бензолу на окисленных образцах — 2%, на восстановленных — 0,15%. Выход ксиолов несколько меньше и состав их близок к равновесному на обоих типах образцов. Аналогично мы получили, что *n*-ксилол диспропорционирует на окисленных образцах на порядок быстрее, чем на восстановленных. Разница в активности двух типов образцов наглядно показана на рис. 2. Возрастание активности восстановленного катализатора, вероятно, связано с попаданием в систему следов кислорода или наличием примесей в толуоле, хотя и принимались соответствующие меры предосторожности. Введение импульса кислорода 10^{19} молек/г в любой момент после начала реакции приводило к резкому увеличению активности восстановленного катализатора до уровня окисленного. Дальнейшие импульсы кислорода не влияли на скорость реакции, так же как не влияла добавка кислорода на активность окисленного катализатора. Импульсы кислорода, меньшие 10^{19} молек/г, вызывали меньшее увеличение скорости реакции, и поэтому это число можно считать верхней границей количества окислительных центров в катализаторе. Действие, аналогичное кислороду, оказывали добавки к толуолу ДФМ в количестве 0,1–1%, а также $C_6H_5CH_2OH$, $C_6H_5CH_2Cl$, CH_2Cl_2 и других, из которых ДФМ мог получаться за счет реакций алкилирования. При этом начальная активность катализатора повышалась в 2–3 раза для окисленных образцов и в 100 раз для восстановленных. Добавки, меньшие 0,01% ($<10^{18}$ молек/г), оказывали слабое воздействие.

До сих пор в литературе окислительные и кислотные свойства алюмосиликатов и цеолитов обсуждались, как правило, изолированно друг от друга. В данной работе мы хотим подчеркнуть, что для образования карбониевых ионов и достижения высокой каталитической активности иногда не достаточно только высокой кислотности катализатора, но необходимо также наличие окислительных центров или соответствующих добавок к субстрату, если реакция ведется на восстановленном катализаторе. Кроме того, для достижения стабильности катализатора необходимо удалить из системы неактивные КИ (I), что может быть достигнуто их селективным гидрированием на соответствующих присадках к кислотному катализатору. Интересно, что по этому пути и идет эмпирический поиск практических катализаторов диспропорционирования толуола (2).

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

Поступило
24 IV 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. Goidea, D. Goidea, Gh. Serban, Rev. chim. (RSR), v. 24, 497 (1973). ² J. T. Brandenburg, R. M. Suggit, T. M. Liden, U.S. Pat. 3, 792098, 1974. ³ D. M. Brouwer, E. L. Mackor, C. MacLean, Carbonium Ions, v. 2. N. Y., 1970, p. 837. ⁴ A. Streightwieser jr., L. Reif, J. Am. Chem. Soc., v. 86, 1988, 1964. ⁵ A. A. Мамедов, А. Е. Пинскер, Нефтехимия, т. 10, 503 (1970). ⁶ В. М. Андреев, В. Б. Казанский, Изв. АН СССР, сер. хим., № 8, 1887 (1974). ⁷ Y. Kurita, T. Sonoda, M. Sato, J. Catalysis, v. 19, 82 (1970). ⁸ H. G. Hecht, G. Kortüm, Ber. Bunsenges. phys. Chem., B77, 455 (1973). ⁹ А. А. Панкратов, И. М. Прудников, В. М. Рапопорт, ЖФХ, т. 43, 1185 (1969). ¹⁰ Ц. Безуханова, А. В. Киселев и др., Кинетика и катализ, т. 13, 431 (1972). ¹¹ H. P. Leftin, Carbonium Ions, v. 1. N. Y., 1968, p. 353. ¹² G. A. Olah, C. U. Pittman jr., M. C. R. Symons, Carbonium Ions, N. Y., 1968, p. 153. ¹³ H. Luter, G. Pockels, Z. Elektrochem. B59, 159 (1955). ¹⁴ R. L. Jones, L. M. Dorfman, J. Am. Chem. Soc., v. 96, 5745 (1974).