

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, Э. М. ЦАЙ,  
С. А. РЯБИНИНА, В. В. ШОШЕНКОВА

# ВЛИЯНИЕ СОСТАВА БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ НА ГИДРИРОВАНИЕ ГЕКСЕНА-1 И ГЕКСИНА-1

Адсорбция катионов и анионов на поверхности катализатора из реакционной среды оказывает влияние как на строение и состав двойного электрического слоя, так и на состояние поверхности, которое влечет за собой определенную ориентацию молекул гидрируемого соединения, вызывая в них смещение и перераспределение электронной плотности (<sup>1</sup> <sup>2-5</sup>). В том случае, когда гидрирование идет по нескольким направлениям, соотношение продуктов реакции и селективность процесса зависят от адсорбционной способности ионов и их концентрации в растворе.

В нашу задачу входило, сравнивая кинетику гидрирования, адсорбционные характеристики и хроматографический анализ, проследить влияние

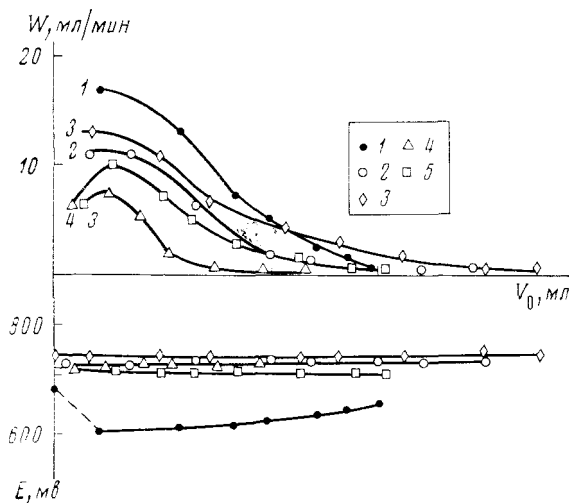


Рис. 1. Гидрирование гексена-1 ( $A_{H_2}=100$  мл) на 5% Pd/BaSO<sub>4</sub> (из 0,05 г PdO/BaSO<sub>4</sub>) в буферных растворах разного состава (50 мл) при 30°. Здесь и на рис. 2: 1 — буфер I, 2 — буфер II, 3 — буфер III, 4 — буфер IV, 5 — буфер V

состава буферных растворов при pH 8. С этой целью нами проведено гидрирование слабоадсорбирующегося гексена-1 и сильноадсорбирующегося гексина-1 на Pd/BaSO<sub>4</sub> (5% Pd из PdO/BaSO<sub>4</sub> (<sup>6</sup>)) в буферных растворах: универсальном (I), бора-фосфатном (II), бора-солянокислом (III), цитратно-фосфатном (IV), вероналовом (V).

Гидрирование гексена-1 (рис. 1) протекает в условиях, когда на поверхности Pd/BaSO<sub>4</sub> происходит активация обоих реагирующих компонентов ( $\Delta E=10-70$  мВ). По своему влиянию на уменьшение скорости гидрирования двойной связи исследуемые буферы располагаются в ряд: универсальный < бора-солянокислый < бора-фосфатный < вероналовый < цитратно-фосфатный \*. В универсальном буфере наблюдается наибольшая (в исследуемых условиях) адсорбция гексена-1 и закономерное увеличение скорости гидрирования; в остальных буферных системах при почти одинаковом содержании на поверхности водорода скорости гидри-

\* Приготовление и состав буферных растворов указаны в работе (<sup>13</sup>).

рования значительно различаются. Компоненты среды создают стерические и энергетические препятствия для активации водорода и гексена-1. По величине влияния на активность Pd/BaSO<sub>4</sub> исследуемые ионы располагаются в ряд: B<sub>4</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup> < Cl<sup>-</sup> < PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> < цитрат-ион.

Литературные (7-12) и наши данные (табл. 1) подтверждают, что процесс гидрирования гексена-1 на Pd-катализаторе в значительной степени

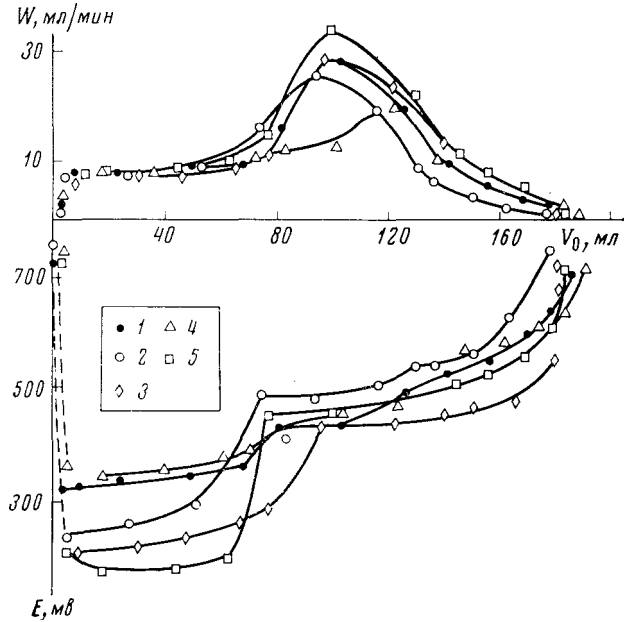


Рис. 2. Гидрирование гексина-1 (A<sub>2</sub>H<sub>2</sub>=200 мл) на 5% Pd/BaSO<sub>4</sub> (из 0,03 г PdO/BaSO<sub>4</sub>) в буферных растворах разного состава (50 мл) при 30°

сопровождается миграцией двойной связи вдоль углеродной цепи и цис-транс-превращениями. К моменту поглощения 50% водорода общее содержание изомеров во всех буферных растворах остается постоянным. Это свидетельствует о том, что состав буфера оказывает влияние только на кинетику реакции, но не на механизм ее. Постепенное уменьшение скорости, а затем и прекращение процесса гидрирования при переходе гексена-1 в изомеры, безусловно, связано с энергетическими факторами. Гек-

Таблица 1

Коэффициент миграции и изомеризации при поглощении 0,5 моля H<sub>2</sub> гексеном-1 на 5% Pd/BaSO<sub>4</sub> (из 0,05 г PdO/BaSO<sub>4</sub>) в буферных растворах (50 мл) при 30°

| Буфер          | F <sub>м</sub> | F <sub>и</sub> | Буфер              | F <sub>м</sub> | F <sub>и</sub> |
|----------------|----------------|----------------|--------------------|----------------|----------------|
| Бидистиллят    | 0,97           | 0,82           | Бура-солянокислый  | 0,96           | 0,78           |
| Универсальный  | 0,98           | 0,82           | Питратно-фосфатный | 0,98           | 0,79           |
| Бура-фосфатный | 0,98           | 0,81           | Вероналовый        | 0,98           | 0,82           |

сены-2,3 из-за слабой адсорбции на Pd/BaSO<sub>4</sub> в данных условиях не способны конкурировать с адсорбированным водородом. Потенциал в это время принимает значение обратимого.

Во всех исследуемых буферах скорость гидрирования тройной связи гексина-1 практически остается постоянной (рис. 2). Большое смещение потенциала (ΔE=400-500 мВ) и низкие значения энергии активации

(2—3 ккал/моль) указывают на то, что гидрирование алкина протекает на поверхности катализатора, лишенной водорода. Отсутствие влияния состава буфера на кинетику, видимо, объясняется тем, что в реакции принимает участие водород, независимо от его энергии связи с катализатором.

Таблица 2

Состав катализатора при гидрировании гексена-1 ( $A_{2H_2}=200$  мв)  
на 5% Pd/BaSO<sub>4</sub> (из PdO/BaSO<sub>4</sub> — 0,03 г) в буферных растворах (50 мл) при 30°

| Буфер              | Н <sub>2</sub> ,<br>мол. | Выход продуктов реакции, % |          |          |      |          |     |          | F <sub>м</sub> | F <sub>i</sub> | S <sub>об</sub> ,<br>% |
|--------------------|--------------------------|----------------------------|----------|----------|------|----------|-----|----------|----------------|----------------|------------------------|
|                    |                          | гексан                     | гексен-1 | гексен-2 |      | гексен-3 |     | гексин-1 |                |                |                        |
|                    |                          |                            |          | транс    | цис  | транс    | цис |          |                |                |                        |
| Бидистиллят        | 0,5                      | 1,3                        | 47,2     | —        | —    | —        | —   | 51,5     | —              | —              | 77,2                   |
|                    | 1,0                      | 18,2                       | 42,6     | 12,2     | 7,0  | —        | —   | 20,0     | 0,31           | 0,63           |                        |
|                    | 1,5                      | 64,2                       | 1,0      | 22,1     | 6,0  | 6,7      | —   | —        | 0,97           | 0,82           |                        |
| Универсальный      | 0,5                      | 2,6                        | 53,0     | —        | —    | —        | —   | 44,4     | —              | —              | 79,5                   |
|                    | 1,0                      | 17,2                       | 45,0     | 13,0     | 8,8  | —        | —   | 16,0     | 0,32           | 0,59           |                        |
|                    | 1,5                      | 49,7                       | 17,5     | 20,0     | 9,2  | 3,6      | —   | —        | 0,65           | 0,72           |                        |
| Бура-фосфатный     | 0,5                      | 11,4                       | 13,5     | 5,1      | 3,2  | —        | —   | 66,8     | 0,38           | 0,61           | 61,7                   |
|                    | 1,0                      | 38,3                       | 18,2     | 25,8     | 11,5 | 6,2      | —   | —        | 0,70           | 0,73           |                        |
|                    | 1,5                      | 44,8                       | 25,3     | 18,3     | 10,7 | 0,9      | —   | —        | 0,56           | 0,64           |                        |
| Бура-солянокислый  | 0,5                      | —                          | 50,0     | —        | —    | —        | —   | 50,0     | —              | —              | 85,1                   |
|                    | 1,0                      | 13,5                       | 54,8     | 10,2     | 6,6  | 0,8      | —   | 13,5     | 0,24           | 0,62           |                        |
|                    | 1,5                      | 22,7                       | 59,6     | 11,1     | 6,6  | —        | —   | —        | 0,22           | 0,63           |                        |
| Цитратно-фосфатный | 0,5                      | 1,2                        | 50,3     | —        | —    | —        | —   | 48,5     | —              | —              | 84,4                   |
|                    | 1,0                      | 13,5                       | 65,5     | 5,0      | 2,3  | 0,2      | —   | 13,5     | 0,1            | 0,68           |                        |
|                    | 1,5                      | —                          | —        | —        | —    | —        | —   | —        | —              | —              |                        |
| Вероналовый        | 0,5                      | 3,3                        | 41,5     | 1,0      | 1,0  | —        | —   | 53,2     | —              | —              | 88,8                   |
|                    | 1,0                      | 10,0                       | 70,0     | 6,0      | 4,0  | —        | —   | 10,0     | 0,1            | 0,6            |                        |
|                    | 1,5                      | 51,2                       | 0,7      | 30,5     | 9,7  | 7,9      | —   | —        | 0,99           | 0,79           |                        |

Однако по данным хроматографического анализа, селективность и изомеризующая способность катализатора в буферах разная. В бура-фосфатном растворе, в отличие от всех остальных, с момента поглощения первых порций водорода появляется большое количество предельного углеводорода и к поглощению 0,5 молей H<sub>2</sub> его содержание в катализате составляет 11,4% (в остальных буферах 1—3%, табл. 2). Кроме того, в данном буфере изомеризация и цис-транс-превращение сопутствуют гидрированию тройной связи с самого начала. Уже к поглощению 0,5 молей H<sub>2</sub> коэффициент миграции составляет 0,38. Эти факты дают основание предположить, что предельный продукт образуется не только по механизму реакции (присоединение двух молей водорода без десорбции олефина в объем), но и в результате одновременной адсорбции на первой стадии процесса ацетиленового и этиленового углеводородов.

В остальных буферных системах изомеризация проявляется, когда в катализате содержится большое количество олефина. Довольно сильная адсорбция ионов хлора (<sup>1</sup>), крупных молекул вероната и лимонной кислоты, видимо, уменьшают количество реакционноспособного водорода, способствуя тем самым повышению селективности (табл. 2) в буферах III, IV, V.

Убедительным доказательством того, что буфер является не пассивным, а довольно активным участником реакционной системы является тот факт, что после восстановления PdO/BaSO<sub>4</sub> в буферных растворах разного состава (табл. 3) его поверхность меняется более чем в три раза. При контакте катализатора с компонентами среды происходит его формирование, достигается стационарная его активность. Сравнивая удельную активность палладиевого катализатора в реакции гидрирования гексена-1, ин-

дивидуального и образовавшегося гексена-1 (табл. 3) можно проследить, что взаимодействие хлор-иона с катализатором сильнее, чем фосфат-иона (сравнение действия бура-фосфатного и бура-солянокислого растворов) и лимонной кислоты больше, чем буры (сравнение цитратно-фосфатного и бура-фосфатного буферов).

Таблица 3

Гидрирование гексена-1 ( $A_{H_2}=100$  мл) и гексина-1 ( $A_{2H_2}=200$  мл) на 5% Pd/BaSO<sub>4</sub> (из 0,05 и 0,03 г PdO/BaSO<sub>4</sub> для гексена-1 и гексина-1 соответственно) в буферных растворах (50 мл) при 30°

| Буфер              | Уд. поверхн. катализ., м <sup>2</sup> /г | Уд. активн. гексен-1, мл/мин·м <sup>2</sup> | Смещение потенциала ΔE, мВ | Уд. активность катализ. при гидрировании гексина-1 |       | Смещение потенциала ΔE, мВ |     |
|--------------------|------------------------------------------|---------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------------|-------|----------------------------|-----|
|                    |                                          |                                             |                            | C≡C                                                | C=C   | C≡C                        | C=C |
| Универсальный      | 3,3                                      | 95,1                                        | 74                         | 90,2                                               | 282,8 | 403                        | 298 |
| Бура-фосфатный     | 10,6                                     | 20,7                                        | 10                         | 23,2                                               | 78,3  | 507                        | 276 |
| Бура-солянокислый  | 6,5                                      | 36,9                                        | 8                          | 36,9                                               | 145,6 | 514                        | 290 |
| Цитратно-фосфатный | 5,4                                      | 20,3                                        | 6                          | 50,0                                               | 121,5 | 383                        | 258 |
| Вероналовый        | 4,6                                      | 38,2                                        | 4                          | 65,9                                               | 244,1 | 570                        | 295 |
| Бидистиллят        | 7,3                                      | 81,3                                        | 15                         | 19,7                                               | 66,6  | 440                        | 338 |

По своему влиянию на удельную активность PdO/BaSO<sub>4</sub> изученные буферные растворы располагаются в ряд (при гидрировании ацетиленовой связи гексина-1): универсальный > вероналовый > цитратно-фосфатный > > бура-солянокислый > бура-фосфатный; для олефиновой связи: универсальный > вероналовый > бура-солянокислый > цитратно-фосфатный > > бура-фосфатный.

Институт органического катализа и электрохимии  
Академии наук КазССР  
Алма-Ата

Поступила  
27 VII 1975

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Д. В. Сокольский, Г. Д. Закумбаева, Адсорбция и катализ на металлах VIII группы в растворах, Алма-Ата, «Наука», 1973. <sup>2</sup> Д. В. Сокольский, Г. Д. Закумбаева и др., Тр. Ин-та химич. наук АН КазССР, т. 14, 226 (1966). <sup>3</sup> Д. В. Сокольский, Г. Д. Закумбаева и др., там же, т. 22, 143 (1968). <sup>4</sup> Р. Ногоя, О. А. Петрий и др., Электрохимия, т. 8, № 6, 904 (1972). <sup>5</sup> М. И. Кулезнева, Н. А. Балашова, Электрохимия, т. 10, 641 (1974). <sup>6</sup> R. Kuhn, H. Naas, Angew. Chem., v. 67, 785 (1955). <sup>7</sup> Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и др., Изв. АН СССР, ОХН, № 1, 36 (1956). <sup>8</sup> И. В. Гостунская, И. Б. Добросердова, Б. А. Казанский, ЖОХ, т. 27, 2396 (1957). <sup>9</sup> Б. А. Казанский, И. В. Гостунская, Н. В. Добросердова, ДАН, т. 130, 86 (1960). <sup>10</sup> А. М. Сокольская, В. А. Шоенкова, С. А. Рябинина, Тр. ИОКЭ АН КазССР, т. 5, 16 (1973). <sup>11</sup> Б. А. Казанский, Н. В. Добросердова и др., Нефтехимия, т. 3, 503 (1963). <sup>12</sup> И. В. Гостунская, А. И. Леонова и др., Нефтехимия, т. 4, 215 (1964). <sup>13</sup> С. А. Рябинина, Э. М. Цай, А. М. Сокольская, Изв. АН КазССР, сер. хим., № 2, 71 (1974).