

КАТАЛИЗ РЕАКЦИЙ ГИДРИРОВАНИЯ ЦИНКОМ*

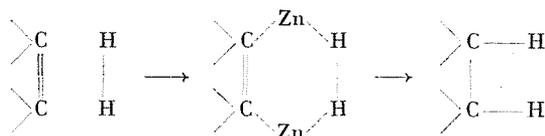
Л. Х. ФРЕЙДЛИН и В. И. ГОРШКОВ

В настоящее время широким признанием пользуется точка зрения, согласно которой гетерогенно-каталитическая реакция протекает через стадию адсорбции. Если в процессе гидрирования активируются оба компонента реакции, то они образуют поверхностный промежуточный комплекс с катализатором. При этом легкость гидрирования различных межатомных связей зависит от высоты энергетического барьера ($-E$) реакции (1). В первую очередь должна осуществиться та реакция, у которой наименьшая высота энергетического барьера образования (или разложения) промежуточного комплекса. Значения E могут быть вычислены из средних величин энергий связей (Q). Так, например, для реакций гидрирования $C=C$ —, $C\equiv C$ - и $C=O$ -связей на Ni-катализаторе они составляют соответственно: $-E_{C=C} = 2,9$ ккал, $-E_{C\equiv C} = -7,4$ ккал и $-E_{C=O} = 13,1$ ккал. В согласии с этим $C=C$ - и $C\equiv C$ -связи на Ni; действительно гидрируются легче, чем $C=O$. В аналогичной последовательности протекают эти реакции почти на всех известных катализаторах.

Совершенно иная картина наблюдается на цинке, на котором $C=C$ -связь, как правило, не гидрируется, $C=O$ -группа гидрируется в $C-OH$, а ацетиленовая связь избирательно — до этиленовой.

Рассмотрим, нельзя-ли также объяснить интересные особенности цинка относительной высотой энергетических барьеров реакций на этом катализаторе.

Гидрирование этиленовой связи на цинке с образованием промежуточного комплекса изображается схемой



* Данный доклад оглашен на заседании, организованном Химическим отделением Академии наук Венгрии 18. декабря 1959 г.

Теплота его образования :

$$\begin{aligned} E'_1 &= -Q_{\text{C}=\text{C}} - Q_{\text{H}=\text{H}} + 2Q_{=\text{C}-\text{Zn}} + 2Q_{\text{H}-\text{Zn}} = \\ &= -46,7 - 104,2 + 2,27 + 2 \cdot 19,5 = -57,9 \text{ ккал/моль.} \end{aligned} \quad (\text{I})$$

Теплота его разложения :

$$\begin{aligned} E''_1 &= -2Q_{=\text{C}-\text{Zn}} - 2Q_{\text{H}-\text{Zn}} + 2Q_{\text{C}-\text{H}} = \\ &= -2 \cdot 2,27 - 2 \cdot 19,5 + 2 \cdot 90,5 = 88 \text{ ккал/моль.} \end{aligned}$$

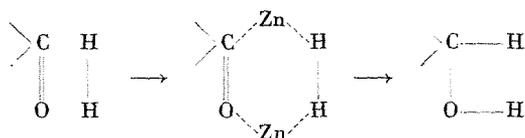
Аналогично для реакции гидрирования ацетиленовой связи (до этиленовой) теплота образования :

$$\begin{aligned} E'_2 &= -Q_{\text{C}\equiv\text{C}} - Q_{\text{H}-\text{H}} + 2Q_{\equiv\text{C}-\text{Zn}} + 2Q_{\text{H}-\text{Zn}} = \\ &= -37,4 - 104,2 + 2 \cdot 2,27 + 2 \cdot 19,5 = -48,6 \text{ ккал/моль.} \end{aligned} \quad (\text{II})$$

Теплота разложения :

$$\begin{aligned} E''_2 &= -2Q_{\equiv\text{C}-\text{Zn}} - 2Q_{\text{H}-\text{Zn}} + 2Q_{\text{C}-\text{H}} = \\ &= -54 - 39 + 181 = 88 \text{ ккал/моль.} \end{aligned}$$

Дублетная схема реакции восстановления С=О-группы :



Теплота образования комплекса :

$$\begin{aligned} E'_3 &= -Q_{\text{C}=\text{O}} - Q_{\text{H}-\text{H}} + Q_{=\text{C}-\text{Zn}} + Q_{\text{O}-\text{Zn}} + 2Q_{\text{H}-\text{Zn}} = \\ &= -83,4 - 104,2 + 2,7 + 74,2 + 2 \cdot 19,5 = -47,4 \text{ ккал/моль.} \end{aligned} \quad (\text{III})$$

Теплота его разложения :

$$\begin{aligned} E''_3 &= -Q_{\text{C}-\text{Zn}} - Q_{\text{O}-\text{Zn}} - 2Q_{\text{H}-\text{Zn}} + Q_{\text{C}-\text{H}} + Q_{\text{O}-\text{H}} = \\ &= -2,7 - 74,2 - 2 \cdot 19,5 + 90,5 + 110,4 = 60,7 \text{ ккал/моль.} \end{aligned}$$

Вместо $Q_{\text{C}-}$ и $Q_{\equiv\text{C}-}$, для которых в литературе нет данных, взята несколько меньшая энергия связи $Q_{-\text{C}-}$, что, вероятно, не повлияет на основной вывод.

Как видим, для всех трех реакций $E' < 0$, а $E'' > 0$. Следовательно, скорость этих процессов должна лимитироваться стадией адсорбции (1). Из приведенных ориентировочных расчетов следует, что энергетические барьеры рассматриваемых реакций на цинке значительно выше, чем на Ni. Если принять, что $E = -4/3E$, то их энергии активации составят соответственно 43,37 и 35 ккал/моль. Переменив у E знак $+$ на $-$, получим: $-E = 57,9$ ккал/моль, $-E = 48,6$ ккал/моль и $-E = 47,4$ ккал/моль. Эти результаты позволяют предвидеть, что на цинке все три реакции должны протекать значительно более трудно, чем на Ni и других металлических катализаторах процессов гидрирования. Так как $|E'_1| > |E'_2|$, $|E'_2| > |E'_3|$, $|E'_3|$, то наиболее трудно должна гидрироваться этиленовая связь, а более легко — связь $C=O$. Величины энергий связи взяты: для Q_{H-Zn} из (2), остальные из (3). Q_{Zn-O} вычислена в нашей лаборатории.

Анализ уравнений I—III показывает, что большие значения величин E' на цинке в сравнении с E' на Ni обусловлены тем, что Q_{H-Zn} (19,5 ккал/моль) \ll Q_{H-Ni} (55 ккал/моль), хотя Q_{C-Zn} (27 ккал/моль) $>$ Q_{C-Ni} (19 ккал/моль), а Q_{O-Zn} (74,2 ккал/моль) $>$ Q_{O-Ni} (48,3 ккал/моль). Это позволяет предположить, что отношение концентраций активированного водорода и гидрируемого соединения на цинке ниже, чем на Ni.

Экспериментальная часть

Катализатор готовился выщелачиванием стружек или тонких пластинок Zn—Al сплава (1 : 1 вес) 3% водным раствором гидроксида натрия до прекращения выделения водорода, затем промывался водой до нейтральной реакции на фенолфталеин и влажным загружался в реактор. В катализаторе определено 5% остаточного Al. Во всех операциях мы стремились избегать контакта катализатора с воздухом. Опыты при нормальном давлении проводились в проточных условиях. Гидрируемое соединение (и водород в большом избытке) пропускалось над катализатором с объемной скоростью 0,1—0,2. В опытах под давлением реакция проводилась во вращающемся автоклаве. Катализатор обычно использовался однократно. Определялась неопределенность катализаторов и содержание в них карбонильных групп оксимным методом. Неопределенность характеризовалась объемом водорода, расходуемого на гидрирование навески катализатора на скелетном никеле при 20°. В других случаях катализаторы подвергались анализу методами хроматографии или фракционированием на колонке. Определялись константы выделенных продуктов реакции. В табл. 1 приведены данные, полученные в опытах по гидрированию стирола и пиперилена, а в табл. 2 показаны условия, в которых начинают гидрироваться три типа связей ($C=C$, $C\equiv C$, $C=O$) исследованных нами соединений.

Таблица 1

№ опыта	Гидрируемое соединение	Темп. в °С	Нач. давление водорода в атм	Непредельность катализата			Степень гидрирования в % теор.
				Навеска катализата в г	Расход водорода в мл*	n_D^{20}	
1	стирол	100	нормальн.	0,3250	75,8	1,5459	3
2	«	130	«	«	71,8	1,5336	7
3	«	150	«	«	70,2	1,5425	9
4	«	170	«	«	68,7	1,5415	11
5	«	200	«	«	54,0	1,5324	30
6	«	220	«	«	26,2	1,5283	66
7	«	235	«	«	12,6	1,5241	84
8	«	250	«	«	1,4	1,4962	98
9	пиперилен	100	50	0,0932	61,5	—	0
10	«	100	80	0,1040	60,4	—	15**
11	«	100	100	0,0963	45,7	—	28**
12	«	150	100	0,0928	28,9	—	51**

*) На гидрирование взятой навески катализата на —С. при 20.

***) Считая на обе С=C-связи.

Гидрирование этиленовой связи

При температурах до 200° октены -2 и -3 возвращались неизменными. Октен-1 и циклогексен не гидрировались и под давлением в 100 атм при 150°.

При температурах ниже 100° и нормальном давлении стирол не присоединяет водорода. Выше 170° скорость реакции резко возрастает. По мере повышения температуры снижается непредельность катализата и уменьшается его показатель преломления. При 250° степень гидрирования стирола достигает 98%. Катализат опыта 8 был перегнан в вакууме и представлял собой почти чистый этилбензол: т. кип. 135/740 мм, n_D^{20} 1,4950, d_4^{20} 0,8660. Остаток после разгонки был незначителен. Однако в опытах, продолжительность которых превышала 50 мин, наблюдалось образование высококипящих продуктов и одновременно — снижение активности катализатора. В опыте под давлением в 100 атм при 100° за 3 часа стирол полностью заполимеризовался.

Цинк не катализирует и гидрогенолиз триметиленового кольца метилциклопропана (4), которое на других металлах легко взаимодействует с водородом, имитируя поведение двойной связи (5).

Таблица 2

Гидрируемое соединение	Основной продукт реакции	Гидрируемая связь	Условия процесса	
			Температура °С	Давление в атм.
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	не гидрируется	$-\text{C}=\text{C}$	150	100
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	не гидрируется	$-\text{C}=\text{C}$	200	норм.
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	не гидрируется	$-\text{C}=\text{C}$	200	норм.
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH} \end{array}$	не гидрируется	$\text{C}=\text{C}$ в цикле	150	100
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}=\text{C}$	100	норм.
$\text{CH}_3\text{COCH} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \triangle \end{array} \text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CHONCH} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \triangle \end{array} \text{CH}_2$	$\text{C}=\text{O}$	90	130
$\text{CH}=\text{CH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{C}=\text{C}$	65	норм.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}=\text{CC}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_6\text{H}_5$	$\text{C}=\text{C}$	60	норм.
$\text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{C}\equiv\text{C}$	60	норм.
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}\equiv\text{C}$	50	норм.
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}\equiv\text{C}$	50	норм.
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH}**** \\ \\ \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}\equiv\text{C}$	80	100
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{C}\equiv\text{C}$	130	90
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	не гидрируется***	$\text{C}=\text{C}$ активир.	140	норм.
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2**$	$\text{C}=\text{C}$ активир.	100	50
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{CH} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CHCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CHOH} \\ \quad \\ \text{CH} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	$\text{C}=\text{O}$	50	норм.
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	$\text{C}=\text{O}$	60	норм.
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}=\text{CHCH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CC}_3\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$	$\text{C}=\text{C}$	100	норм.

* при которых данное соединение начинает гидрироваться на цинковом катализаторе.

** Смесь пентенов -I и -2.

*** Под давлением образуется смесь изолененов.

**** Образуется смесь диенового и моноолефенового спиртов.

Гидрирование диеновых углеводородов

Пиперилен и изопрен при нормальном давлении и температурах до 140° не гидрировались на цинке (6). Пиперилен не гидрировался и при начальном давлении водорода в 50 атм при 100° . При 80 атм непердельность катализата снизилась на 15%, при 100 атм — на 28%, а при 100 атм и 150° она уменьшилась в два раза, что соответствует полному гидрированию одной двойной связи (табл. 1, опыты 9—11) В опыте 12 было взято 50 мл катализатора и 60 мл пиперилена, продолжительность реакции 6 часов. Выгружено 55 мл катализата, при его фракционировании на колонке в 30 т. т. 48 мл перегналась смесь пентена-1 и пентена-2. Таким образом, гидрирование на цинке позволяет распознать двойную связь стиrolа и сопряженную двойную связь, в отличие от неактивированной этиленовой связи.

Гидрирование ацетиленовой связи

Тройная связь в ацетилене, винилацетилене, изопропенилацетилене, диметилэтинилкарбиноле и толане (6) избирательно гидрировалась на цинке до двойной при нормальном давлении. Ниже 50 — 65° реакция не идет. Гидрирование ацетиленовой связи диметилвинилэтинилкарбинола и бутин-2-диола-1,4- удалось осуществить под давлением (90—100 атм) при 80 — 130° . Таким образом, цинк катализирует гидрирование ацетиленовой связи в соединениях различной структуры. Реакция протекает в более жестких условиях, чем на Ni.

Восстановление карбонильной группы

Альдегиды и кетоны (7) начинают восстанавливаться на цинке при 50 — 60° и нормальном давлении, т. е. примерно в тех же условиях, что и на скелетном никеле. α -, β -непердельные альдегиды и кетоны избирательно восстанавливаются в соответствующие непердельные спирты (8). Метилциклопропилкетон также восстанавливается только по C=O-группе (4).

Следует отметить, что цинк не всегда проявляет селективность действия. Так, при восстановлении 2-метилгентен-2-она-6, в котором C=C-связь удалена от группы C=O, цинк не проявляет избирательности действия: гидрируется главным образом C=C-связь. Выше 60 — 80° начинает нарушаться селективность восстановления α -, β -непердельных альдегидов и кетонов: содержание двойной связи в катализате быстро убывает (8). Не исключено, что наряду с изомеризацией (9) здесь имеет место и гидрирование C=C-связи. При температурах выше 100° начинает гидрироваться и C=C-связь стильбена. Можно предположить, что эти аномалии связаны

с особенностями структуры восстанавливаемых соединений (например, отсутствием сопряжения связей в молекуле), с адсорбционным вытеснением одних групп атомов другими, либо с изменением механизма катализа в изменившихся условиях.

Обобщение полученных результатов показывает своеобразие каталитического действия цинка в реакциях гидрирования и восстановления. Цинк не катализирует гидрирование олефинов, а гидрирование этиленовой связи, активированной фенильной группой или сопряженной двойной связью, ускоряет лишь при повышенных температурах или под давлением. Цинк катализирует избирательное гидрирование ацетиленовой связи до этиленовой и особенно ускоряет восстановление $C=O$ -группы альдегидов и кетонов. Полученные результаты согласуются с вычисленными величинами энергетических барьеров этих реакций на цинке. Таким образом, наблюдающаяся на цинке иная последовательность гидрирования связей, чем на других металлических катализаторах, также может быть объяснена механизмом образования промежуточного комплекса.

Специфичность действия цинка-катализатора позволяет гидрировать α -, β -непредельные альдегиды и кетоны в непредельные спирты, изолированную ацетиленовую связь в этиленовую, ениновые соединения в диеновые, а также — активированную этиленовую связь.

Литература

1. А. А. Баландин : ЖОХ, 12, 337 (1942).
2. Справочник химика, I 1951, стр. 275, Госхимиздат.
3. А. А. Баландин : ДАН, 107, 85 (1956).
Т. Котрелл. Прочность химических связей, М. ИЛ 1956 г.
4. Л. Х. Фрейдлин, А. П. Мещеряков, В. И. Горшков и В. Г. Глуховцев : Изв. АН СССР, ОХН, вып. 11 (1959).
5. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и др. : Изв. АН СССР, ОХН, 36 (1956).
6. Л. Х. Фрейдлин, В. И. Горшков, Т. К. Лавровская : Изв. АН СССР, ОХН, вып. 9 (1959).
7. А. С. Султанов, Л. Х. Фрейдлин, М. Ф. Абидова : Изв. АН Уз. ССР, 85, 91, (1957).
8. Л. Х. Фрейдлин, А. С. Султанов, М. Ф. Абидова : Изв. АН СССР, ОХН, 378, 640 (1958).
9. Л. Х. Фрейдлин, М. Ф. Абидова, А. С. Султанов : Изв. АН СССР, ОХН, 498 (1958).

Summary

1. The Zinc catalytic activity and the selectivity were investigated at the hydrogenations of $C\equiv C$ -, $C=C$ - and $C=O$ -bonds.
2. Zinc is found not to catalyze the hydrogenations of the ethylenic link even under pressure, but it accelerates the reduction of styrene and isoprene activated double bond.
3. Zinc catalyzes the selective hydrogenations of a triple bond to a double one, enyne hydrocarbons to dienes, and α -, β -unsaturated aldehydes and ketones to unsaturated alcohols.
4. There was discussed the mechanism of zinc action explaining its unusual catalytic properties.

Проф. Л. Х. ФРЕЙДЛИН; Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского, Академии наук СССР, МОСКВА.