

У. МЯЭОРГ, Х. ТИМОТЕУС

ЦИНК—МЕДНАЯ ПАРА КАК ВОССТАНОВИТЕЛЬ

2. МОДИФИКАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА И ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ ТРОЙНОЙ СВЯЗИ

(Представил Ю. Лилле)

Цинк—медная пара показала себя относительно малоактивным катализатором при восстановлении сопряженной [1-4] и особенно изолированной тройной связи [3], при кипячении в протонных растворителях без применения водорода и при восстановлении двойной С=C связи в присутствии водорода [5]. В целях повышения активности осажденных на цинке или алюминии металлов их активировали растворами щелочи или уксусной кислоты. В случае оптимизированного варианта активации были получены катализаторы гидрирования, не уступающие по свойствам катализаторам Ренея [6].

Причиной неиспользования активированного щелочью цинк—медного катализатора (U—Cu—V) являлась его низкая активность при гидрировании С=C и С=О связей.

Есть данные, что поверхность неактивированного цинк—никелевого катализатора проявляет кислотные свойства [7] и что с поверхности катализатора при кипячении в водных растворах выделяется водород [8]. Такие свойства, судя по данным рентгено-структурного анализа, можно связать с наличием на поверхности катализатора $Zn(OH)Cl$. Кроме этого соединения, обнаружено присутствие $Zn(OH)_2$, ZnO и $NiCl_2$, от которых освобождаются в ходе активации. Без активации катализатор не пригоден для гидрирования с водородом [6]. Сущность метода активации осажденного на цинк никеля кипячением в изопропанолу пока не выяснена [9].

При изучении свойств медного катализатора Ренея (на основе цинка) было показано, что в ходе выщелачивания образуется катализатор, активный относительно тройной связи. На его поверхности содержание меди в 10 раз превышает имеющееся в исходном сплаве [10].

Из основных положений каталитического гидрирования известно, что свойства среды сильно влияют на ход реакции [11]. Изменяя растворимость гидрируемого вещества и состав растворителя, можно регулировать количество субстрата на поверхности катализатора (эффект высаливания). Для восстановления разных типов соединений (кроме ацетиленовых) в присутствии неактивированного цинк—никелевого катализатора в качестве растворителя обычно используют воду или водный диоксан. Отмечают неблагоприятное действие метанола и этанола. Поэтому восстановление тройной связи неактивированным цинк—медным катализатором с использованием в качестве растворителя водного этанола [1] и метанола [2, 4] было нецелесообразно. Об этом говорят хотя бы результаты [3].

В случае восстановления тройной связи цинк—медным катализатором без применения газового водорода нельзя забывать и об образовании $Zn(OH)_2$, который способен блокировать поверхность катализатора. Поскольку $Zn(OH)_2$ обладает амфотерными свойствами, то

проведение реакции как в кислых, так и в щелочных средах должно благоприятствовать восстановлению. Кроме того, склонность Zn^{2+} -иона к комплексообразованию с аминами также должна способствовать освобождению поверхности катализатора от цинковых соединений.

Исходя из сказанного мы поставили перед собой следующие цели: исследовать возможности повышения активности цинк—медного катализатора с помощью различных агентов, изучить влияние рН среды и состава растворителя на скорость реакции восстановления и выявить при этом некоторые закономерности.

Экспериментальная часть

Структура исходных веществ и полученных продуктов была подтверждена спектрами ЯМР ^{13}C , снятыми на приборе СХР-200 фирмы «Вгюкер» (ФРГ), частота 22,63 МГц, внутренний стандарт — тетраметилсилан, а также ИК-спектрами (ИКС-29).

ГЖХ анализ был выполнен на хроматографе «Цвет-152» с пламенно-ионизационным детектором на двух стеклянных колонках: 1) 3 м × 3 мм, 10% 1,4-бис(*n*-гептилоксибензойный эфир)гидрохинона на хроматоне N-супер, 0,125—0,160 мм; 2) 3 м × 2 мм, 7% PDEAS на хромосорбе W-HP, 100—120 меш.

Рентгеноструктурный анализ проводили на приборе «Дрон-1» с медным анодом, $U=23$ кВ, $I=16$ мА. Содержание цинка и меди в катализаторе определяли атомно-абсорбционным анализом (АА) на приборе ААС фирмы «Carl Zeiss» (ГДР), а содержание щелочных металлов — методом пламенной фотометрии (ПФ) на приборе «Flarho 4» (ГДР).

Изготовление катализатора и восстановление тройной связи им проводили в термостатированной колбе (100 мл), снабженной обратным холодильником и магнитной мешалкой. Исходный катализатор получали осаждением меди из водного раствора 1 г $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ на 4 г цинковой пыли [3], который затем подвергали активации разной длительности 100 ммольями КОН в виде 7%-ного водного раствора при температуре 90 °С. После промывки до нейтральной реакции активность катализатора испытывали восстановлением 5 ммольей 7-додецин-1-ола в 15 мл водного диоксана (2:1). Активность катализатора измеряли по глубине реакции (*S*) восстановления тройной связи после 60-минутной реакции. Были получены следующие результаты:

<i>t</i> , мин	10	25	35	45	60
<i>S</i> , %	21	48	63	63	62

Для изучения влияния концентрации щелочи на активность катализатора исследовали 13, 25 и 33%-ные растворы КОН. В случае 33%-ного

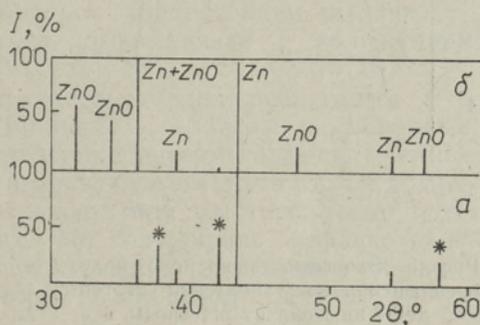


Рис. 1. Дифрактограммы активированного (а) и использованного цинк—медного катализатора (б).

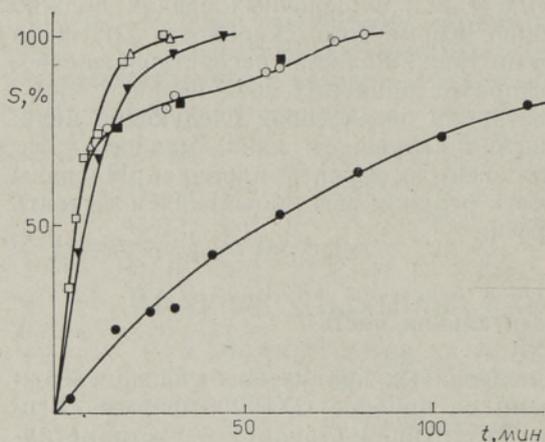


Рис. 2. Кинетические кривые восстановления 2Е-гептен-4-ин-1-ола в воде (▼), изопропанол (●) и в смесях (1:2 по объему) диоксан—вода (■), *n*-пропанол—вода (○), изопропанол—вода (□) и *терт*-бутанол—вода (△).

Влияние среды на скорость восстановления 2Е-гептен-4-ин-1-ола изучали в шести различных растворителях при температуре 90° (рис. 2). В случае восстановления 7-додецин-1-ола оптимизировали состав растворителя изопропанол—вода. Получены следующие результаты:

S, %	45	94	98	96	85	30	26
Содержание изопропанола, об. %	0	3,5	7	21	35	70	100

Изучение рН среды на скорость реакции восстановления 2Е-гептен-4-ин-1-ола проводили в растворах КОН различной концентрации. Скорость оценивали по временам полупревращения $\tau/2$ (рис. 3).

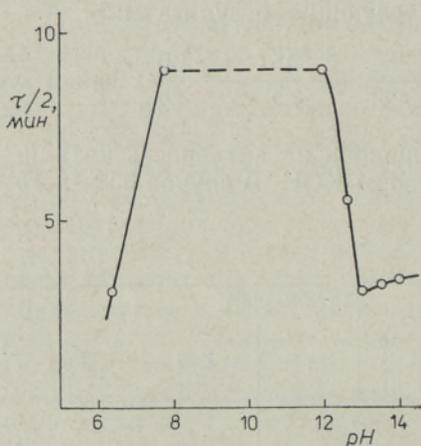


Рис. 3. Зависимость времени полупревращения восстановления 2Е-гептен-4-ин-1-ола от рН среды.

раствора максимальная активность катализатора достигалась за 20 мин, а глубина восстановления за 60 мин составляла 98%.

При активации растворами КОН, NaOH и LiOH были получены катализаторы почти одинаковой активности, их дифрактограммы совпадают (см. рис. 1, а).

Анализами АА и ПФ найдено, что активированные катализаторы содержат 5—7 ммоль щелочных металлов, которые уходят в раствор в ходе восстановления.

Результаты определения влияния рН среды на скорость восстановления 7-додецин-1-ола изображены в виде кинетических кривых (рис. 4). Поддержание рН ниже 7 и между 8—10 оказалось невозможным даже в концентрированном глицидном буфере. Для получения рН 6,4 в реакционную смесь вводили 3-молярную соляную кислоту со скоростью 0,5 мл/мин.

Чтобы освободить поверхность катализатора от образующихся цинковых соединений, 2Е-гептен-4-ин-1-ол восстанавливали в присутствии трех

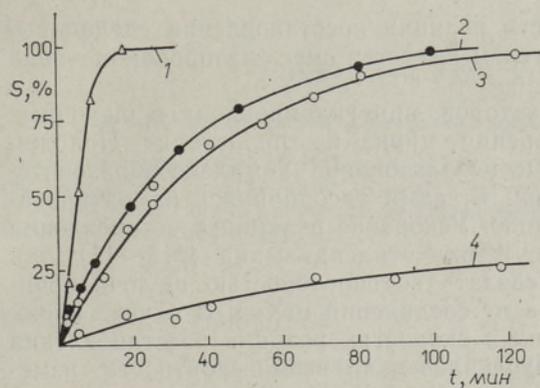


Рис. 4. Кинетические кривые восстановления 7-додецил-1-ола при рН 6,4 (1), 7,4 (2), 10,5 (3) и 13 (4).

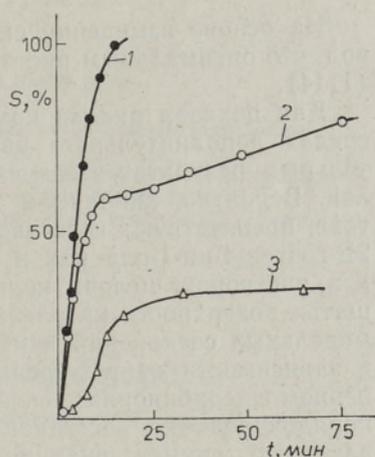


Рис. 5. Восстановление 2Е-гептен-4-ин-1-ола (12,5 ммоль) в присутствии 2 ммоль этилендиамина (1), трилона Б (2) и хинолина (3).

комплексообразователей: этилендиамина, хинолина и трилона Б (рис. 5).

В ходе всех опытов тройная связь восстанавливалась до *цис*-двойной и образования побочных продуктов не обнаруживалось.

Обсуждение результатов

Активация осажденных на цинк металлических катализаторов щелочью проводится для освобождения поверхности от ZnO , $Zn(OH)Cl$, препятствующих адсорбции непредельных соединений, а также для увеличения удельной поверхности за счет уменьшения кристаллов металла [6]. Полученный нами после активации новый тип кристалла можно приписать интерметаллическому соединению между цинком, медью и калием. Процесс активации по всем признакам похож на катодное внедрение. Щелочные металлы катодно внедряются в металлы с высоким перенапряжением водорода из концентрированных щелочных растворов при относительно высоких потенциалах [12]. В нашем случае потенциал во время активации составлял $-1,24$ В (по водородной шкале), который оказался достаточным для внедрения Li, K и Na. Эффективность катализатора можно объяснить оптимизацией условий внедрения. Количество внедряемого металла увеличивается с удлинением времени обработки и с повышением концентрации щелочи [12]. Предельный уровень внедрения может быть связан с количеством меди.

В ходе реакции восстановления интерметаллид разлагается и в катализаторе не остается калия (ПФ-анализ), а также на дифрактограмме исчезают рефлексы, принадлежащие интерметаллиду (рис. 1). В данных условиях активации цинк не способен внедрять в себя щелочной металл, а также проявлять активность при восстановлении тройной связи в изученных соединениях. По полуширине рефлексов на дифрактограммах найдено, что в ходе активации происходит уменьшение размеров кристаллов катализатора почти в полтора раза.

На основе измерения скорости реакции восстановления сделан вывод, что оптимальным растворителем является смесь изопропанол—вода (1:14).

Как показал анализ катализаторов, при гидрировании в щелочных средах дополнительного растворения цинка не происходит. Положительных результатов не дало и использование комплексообразователей. Вероятно, хинолин и трилон Б, сами адсорбируясь на катализаторе, препятствуют восстановлению. Ускорение реакции восстановления 2Е-гептен-4-ин-1-ола как в присутствии этилендиамина (рН ~ 11), так и в растворах щелочи нельзя связать со способностью щелочи «очищать» поверхность катализатора от соединений цинка. В случае обоих модельных соединений изменения в скоростях реакции восстановления в зависимости от рН среды обусловлены, по всей вероятности, изменением адсорбционных свойств катализатора. Приблизительно первый порядок реакции восстановления 7-додecin-1-ола при $\text{pH} \geq 7,4$ указывает, что данная реакция лимитируется адсорбцией неопределенного соединения. При рН 6,4 этой лимитации нет и порядок реакции становится нулевым.

Полученные нами и литературные данные [12] подтверждают, что реакционноспособный водород на поверхности катализатора не образуется. По-видимому, восстановление происходит за счет двух последовательных одноэлектронных переходов, а интермедиат нейтрализуется протонами из среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Clarke, A. J., Crombie, L. Selective and stereospecific *cis*-reduction of acetylenes with copper—zinc couple. — Chem. and Ind., 1957, Febr., 143.
2. Sondengam, B. L., Charles, G., Akam, T. M. A novel stereospecific reduction of alkynes to alkenes. — Tetrahedron Lett., 1980, 21, N 11, 1069—1070.
3. Mäeorg, U. J. Zinc—copper couple as a reducing agent. 1. Reduction of some enynols and alkynols. — Уч. зап. Тартуск. ун-та, 1982, вып. 616, 50—54.
4. Roush, W. R., Brown, R. J. Total synthesis of carbohydrates. 3. Efficient, enantioselective synthesis of 2,6-dideoxyhexoses. — J. Org. Chem., 1983, 48, N 25, 5093—5101.
5. Urushibara, Y., Nishimura, S., Uehara, H. A new preparation of catalytic nickel. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1955, 28, N 6, 447.
6. Hata, K. New Hydrogenating Catalysts. Urushibara Catalysts. New York, 1971, 29.
7. Sakai, K., Ishige, M., Kono, H., Motoyama, I., Watanabe, K., Hata, K. Novel reduction of various compounds with water in the presence of precipitated metals. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1968, 41, N 8, 1902.
8. Sakai, K., Ishige, M., Watanabe, K., Hata, K. A novel reduction in the presence of precipitated metals. II. The behavior of precipitated metals and water in catalytic reduction. — Bull. Chem. Soc. Jap., 1970, 43, N 4, 1172—1177.
9. Kajitani, M., Okada, J., Ueda, T., Sugimori, A., Urushibara, Y. A new type of Urushibara nickel catalyst (U—Ni—N). Activation of the precipitated nickel (precursor of Urushibara nickel catalysts) by refluxing with alcohols. — Chem. Lett., 1973, 24. May, 777—780.
10. Фасман А. Б., Калина М. М., Миначев Х. М., Антошин Г. В., Шпиро Е. С. Состав объема и поверхности медных катализаторов Ренея. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 1, 244—247.
11. Сокольский Д. В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата, 1979, 194.
12. Кабанов Б. Н., Киселева И. Г., Астахов И. И. Электрохимическое внедрение элементов в электроды. — Электрохимия, 1972, вып. 7, 955—972.

Тартуский государственный университет

Поступила в редакцию
14/1 1985

TSINK—VASK PAAR KUI TAANDAJA

2. Katalüsaatori modifitseerimine ja keskkonna mõju kolmiksideme taandamisele

On uuritud tsink—vask-katalüsaatori aktiivsuse suurendamise võimalusi ja keskkonna pH ning lahusti koostise mõju erinevat tüüpi kolmiksidemete taandamise kiirusele. On välja selgitatud katalüsaatori aktiveerimismehhanism ja leitud optimaalsed tingimused taandusreaktsioonide tegemiseks.

ZINC—COPPER COUPLE AS A REDUCING AGENT

2. The modification of catalyst and study of medium effects on reduction of triple bond

The possibilities of increasing the zinc—copper catalyst activity and the influence of the pH and solvent composition on the reduction of various types of triple bonds have been investigated. The most probable catalyst activating mechanism is suggested and the optimum conditions for carrying out the reduction reactions are found.