

УДК 66.094.12 : 547.314

С. ПЕТРОВА, Э. СИЙМЕР, О. ЭЙЗЕН

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ *n*-АЛКИНОВ

1. СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ *n*-ДЕЦИНОВ В *цис*-ДЕЦЕНЫ В ПРИСУТСТВИИ БОРОНИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Восстановление тройной связи в ацетиленовых соединениях имеет большое значение в химической, фармацевтической и витаминной отраслях промышленности [1] и в сельском хозяйстве [2].

В решении вопросов гидрогенизационного катализа достигнуты определенные успехи [3], однако важнейший из них — выбор оптимального катализатора — остается открытым. Универсального катализатора для осуществления селективной гидрогенизации нормальных алкинов не найдено.

Среди металлов, как катализаторов гидрогенизации, в первую очередь рассматриваются металлы VIII группы периодической системы: платина, палладий, никель, родий [3]. Особый интерес, начиная с работ П. Себатье [4], вызывает никель в чистом виде, а также никель, приготовленный по способу Ренея, т. н. скелетный никель [5].

На наш взгляд, в качестве катализаторов особого внимания заслуживают бориды, которые готовят *in situ* добавлением борогидрида натрия к соли переходного металла. В настоящее время наиболее широкое применение нашел борид никеля.

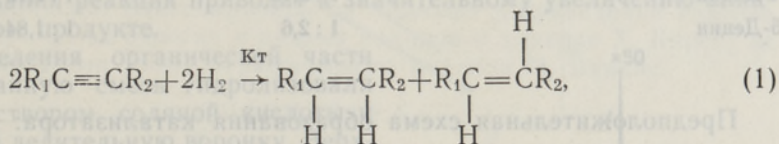
Борид никеля является активным катализатором жидкофазного низкотемпературного гидрирования. Метод его приготовления не требует строгого соблюдения температурных условий и соотношения концентраций компонентов.

Первое сообщение об использовании продукта реакции солей никеля (II) с борогидридом натрия в качестве катализатора относится к 1952 г. Активность этого катализатора почти не уступала активности никеля Ренея [6]. В 70-е годы значительный вклад в разработку активных бороникелевых катализаторов, которые, в отличие от никеля Ренея, непироморфны и диамагнитны, внесла группа С. А. Брауна. Во-первых, смешиванием водного раствора соли никеля (II) с трехкратным избытком борогидрида натрия ими был получен т. н. Р-1 [7]. Во-вторых, смешиванием в атмосфере инертного азота или водорода раствора ацетата никеля в 95%-ном этаноле и борогидрида натрия, тоже растворенного в этаноле, был получен т. н. Р-2 [8]. Мольное соотношение $Ni^{2+} : BH_4^-$ составляло 1 : 1 и 1 : 2. Для сравнения укажем, что в продукте 16-минутной гидрогенизации 1-октина в присутствии Р-1 и Р-2 содержалось 62 и 87% октена соответственно [9].

Бороникелевые катализаторы в 4—8 раз более активны, чем катализатор Адамса (PtO_2), который обычно применяется при гидрировании под давлением. Этот способ требует соблюдения особых мер предосторожности и использования сложного технологического оборудования.

Во всех работах по исследованию боридных катализаторов отмечается их высокая стабильность, а также строгая направленность в отношении гидрирования — процесс не сопровождается деструкцией или другими побочными процессами. В работах, посвященных изучению состава бороникелевого катализатора, показывается, что этот катализатор представляет собой не борид никеля, а смесь металлического никеля и бора (состав колеблется от $3\text{Ni}:\text{B}$ до $2\text{Ni}:\text{B}$) [10]. Поэтому «боридом никеля» данный катализатор можно назвать только условно.

Образование алкенов при гидрогенизации *n*-алкинов в присутствии катализатора (Кт) протекает по схеме:



причем в зависимости от выбранных условий реакции и структуры катализатора *цис*- и *транс*-изомеры алкена могут образовываться в различных соотношениях, а неизбежным побочным продуктом также является алкан.

Цель настоящей работы — поиск оптимальных условий и катализатора для селективного гидрирования *n*-децинов в *цис*-децены.

Экспериментальная часть

Исходными веществами гидрирования служили 3-децин, 4-децин и 5-децин, синтезированные и очищенные в лаборатории физико-химических исследований Института химии АН ЭССР (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химические константы и чистота исходных веществ [11]

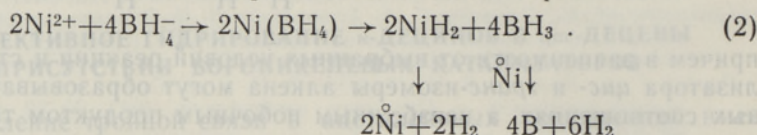
Децин	Чистота	Плотность, кг/см ³	Показатель преломления при 293,2 К	Нормальная температура кипения, К
3-Децин	99,5	770,9	1,43427	451,97
4-Децин	99,7	769,1	1,43383	450,48
5-Децин	99,0	770,0	1,43405	450,52

Приготовление катализатора типа Р-2 проводили по методике [7–9]. Мольное соотношение смешиваемых компонентов не было постоянным и зависело от конкретного гидрируемого соединения — децина с различным положением тройной связи (табл. 2). По мере снижения скорости гидрирования добавляли раствор ацетата никеля в этаноле. Наши данные мольного соотношения смешиваемых компонентов дают, в отличие от данных для Р-2 [8], более широкий интервал — от 4:1 до 1,8:1. Увеличение количества соли никеля (II) в катализаторе вызвано, как можно предположить, тем, что часть никеля теряла свою каталитическую активность, а также тем, что катализатор не имеет строгого состава.

Мольное соотношение ацетата никеля и борогидрида натрия при гидрировании нормальных децинов

Децин	Мольное соотношение	
	начальное	конечное
3-Децин	1 : 3,9	1 : 2,9
4-Децин	1 : 3,75	1 : 2,13
5-Децин	1 : 2,6	1 : 1,84

Предположительная схема образования катализатора:



Для гидрирования использовали несложную аппаратуру (рис. 1). Реакционный сосуд (1) представляет собой 500-миллилитровую колбу, снабженную магнитной мешалкой (10). Водород, пройдя через газосчетчик (4), где измеряются его температура и перепад парциального давления, поступает в колбу через стеклянную трубку, установленную на границе межфазного перехода газ—жидкость. Для измерения температуры в реакционной зоне предназначена термопара (3).

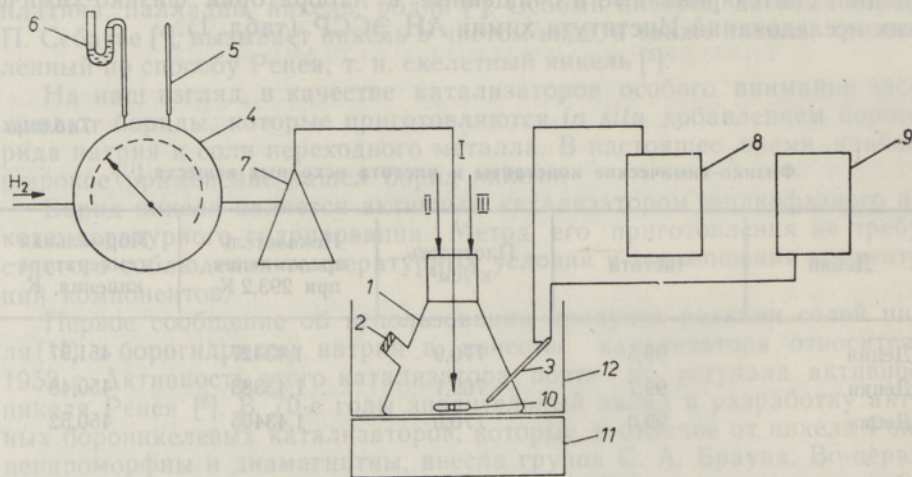


Рис. 1. Схема установки гидрирования: 1 — реакционная колба 500 мл, 2 — устройство для взятия проб, 3 — термопара хромель—копель, 4 — барабанный газосчетчик с жидкостным затвором типа ГСБ-400, 5 — термометр, 6 — U-образная трубка с водой, 7 — промежуточная склянка, 8 — нуль-термостат «Нуль-В», 9 — милливольтметр, 10 — магнитная мешалка, 11 — мотор магнитной мешалки, 12 — баня для охлаждения. I — линия подачи водорода, II — ввод гидрируемого соединения, III — ввод катализатора.

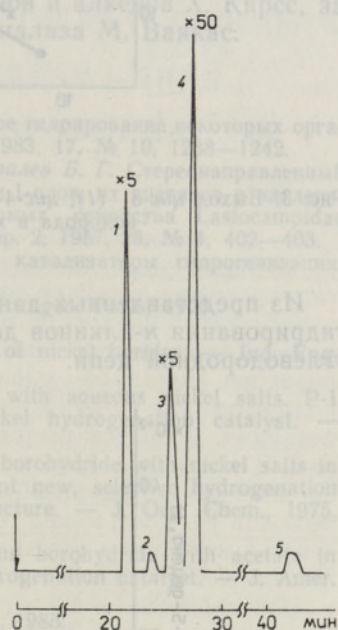
Ацетат никеля (0,05—0,11 моля на 1 моль алкина) растворяли в 96%-ном этаноле при 50°C (10 мл этанола на 1 г ацетата никеля). Раствор заливали в колбу (1), вытесняя воздух водородом, и охлаждали на ледяной бане до 0—3°C. Отдельно растворяли борогидрид натрия

(0,125—0,264 моля на 1 моль алкина) в 96%-ном этаноле (20 мл этанола на 1 г борогидрида натрия). Полученный раствор постепенно доливали, при интенсивном перемешивании, к охлажденному раствору ацетата никеля. К полученной смеси добавляли через капельную воронку расчетное количество *n*-алкина с такой скоростью, чтобы содержимое колбы не нагревалось. Продолжая интенсивное перемешивание, в колбу вводили расчетное количество водорода. В ходе гидрирования и в конце синтеза брали пробы, которые анализировали газохроматографически на приборе «Хром-4». Окончание реакции определяли по уменьшению или исчезновению на хроматограмме пика *n*-алкина (рис. 2). В случае перегидрирования реакция приводит к значительному увеличению алкана в конечном продукте.

Для выделения органической части прогидрированную смесь гидролизовали 10%-ным раствором соляной кислоты и переводили в делительную воронку. Верхний слой — органический продукт — промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Продукт сушили безводным сульфатом натрия и ректифицировали.

Рис. 2. Хроматограмма продукта гидрирования 4-децина: 1 — декан, 2 — неидентифицированный продукт, 3 — *транс*-4-децен, 4 — *цис*-4-децен, 5 — 4-децин.

Условия хроматографирования: капиллярная колонка (50 м × 0,25 мм) с пламенно-ионизационным детектором, стационарная жидкая фаза — 1,2,3-трис-(2-цианэтоксипропан, рабочая температура колонки 60—64 °С, температура испарителя 210—250 °С, избыточное давление газ-носителя (гелия) 35—65 кПа.



Результаты и их обсуждение

Процесс гидрирования с использованием описанных условий и аппаратуры идет гладко и полно. Реакция при температуре 7—9 °С и нормальном давлении завершается за 10—35 ч в зависимости от исходных веществ, активности катализатора и других факторов. Нам удалось достичь выхода *цис*-изомера алкена от 92 до 95%, а исходного алкина оставалось менее 0,5% (см. табл. 3). Выход *цис*-децинов в зависимости от расхода водорода в процессе гидрирования можно проследить на рис. 3.

Таблица 3

Состав продуктов гидрирования децинов по данным хроматографического анализа, % мас.

Децин	Алкин	Алкан	<i>транс</i> -Алкен	<i>цис</i> -Алкен	Соотношение <i>цис</i> - и <i>транс</i> -изомеров
3-Децин	0,1	2,9	1,8	94,7	53
4-Децин	0,1	4,6	2,8	91,6	33
5-Децин	0,4	3,3	3,4	92,9	27

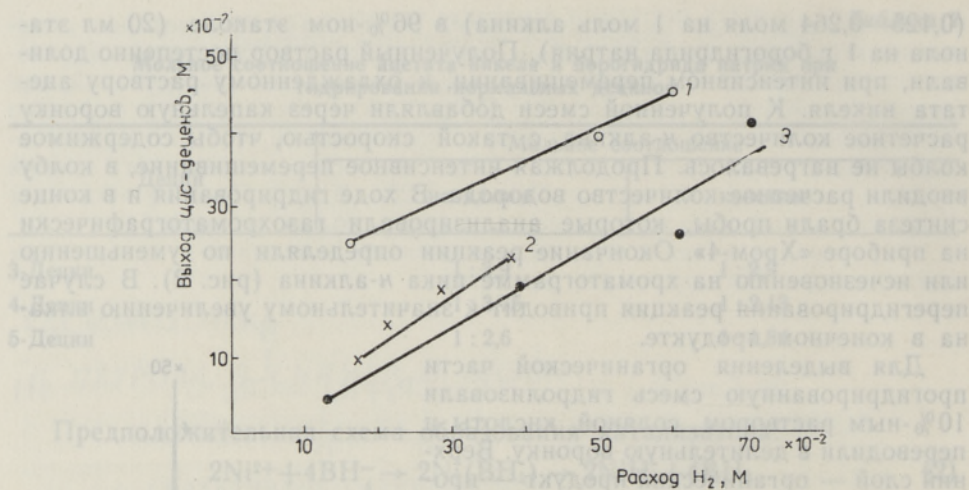


Рис. 3. Выход *цис*-3- (1), *цис*-4- (2) и *цис*-5-децинов (3) в зависимости от расхода водорода в ходе гидрирования 3-, 4-, 5-децинов.

Из представленных данных можно сделать вывод, что на скорость гидрирования *n*-алкинов до алкенов влияет положение тройной связи в углеводородной цепи.

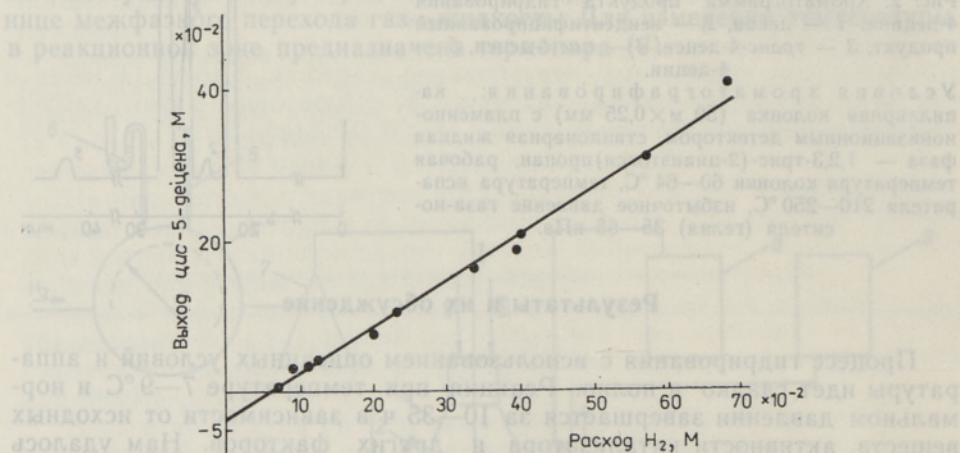


Рис. 4. Кинетика образования *цис*-5-децена при гидрировании 5-децена.

На рис. 4 показана кинетика образования *цис*-5-децена из 5-децена в одном конкретном опыте. Методом линейной регрессии найдено эмпирическое уравнение зависимости выхода *цис*-алкена Y от расхода водорода X :

$$Y = -0,0382 + 0,6170 X \quad (3)$$

с коэффициентом корреляции $r = 0,9884$. По расходу водорода реакция характеризуется псевдопервым порядком.

Селективность гидрирования можно выразить как выход в молях *цис*-изомера алкена на один моль исходного алкина. В наших опытах селективность по *цис*-алкену составила 0,88, 0,78 и 0,84 для *цис*-3-децена, *цис*-4-децена и *цис*-5-децена соответственно.

Выводы

1. Бороникелевый катализатор является высокоэффективным катализатором гидрогенизации нормальных алкинов до *цис*-изомеров алкенов, позволяющим проводить процесс в мягких условиях при нормальном давлении.

2. Показано, что при гидрировании децинов достигается селективность по *цис*-изомеру 0,78—0,88, причем в составе продуктов *цис*-изомеры составляют 92—95% мас.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении синтеза алкинов И. Винку, за очистку и анализ алкинов и алкенов Х. Қирсе, за помощь в проведении хроматографического анализа М. Ваякас.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кириллос И. В., Андосов В. В. Электрокаталитическое гидрирование некоторых органических соединений. — Хим.-фармацевт. ж., 1983, 17, № 10, 1238—1242.
2. Растегаева В. М., Курц А. Л., Бундель Ю. Г., Ковалев Б. Г. Стереонаправленный синтез *транс*-5, *цис*-1- и *цис*-5, *цис*-7-додекадиен-1-олов, их ацетатов и альдегидов, компонентов половых феромонов насекомых семейства *Lasiocampidae* (*Lepidoptera*). — Вестн. Моск. ун-та. Химия, сер. 2, 1987, 28, № 4, 402—403.
3. Сокольский Д. В., Сокольская А. М. Металлы — катализаторы гидрогенизации. Алма-Ата, 1970.
4. Sabatier, P. La catalyse en chimie organique. — Béranger. Paris, 1920.
5. Краткая химическая энциклопедия, 4. М., 1965, 639.
6. Paul, R., Buisson, P., Joseph, N. Catalytic activity of nickel borides. — *Ind. Eng. Chem.*, 1952, 44, 1006—1010.
7. Brown, C. A. The reaction of sodium borohydride with aqueous nickel salts. P-1 Nickel boride, a convenient, highly active nickel hydrogenation catalyst. — *J. Org. Chem.*, 1970, 35, N 6, 1900—1904.
8. Brown, C. A., Ahuja, V. K. The reaction of sodium borohydride with nickel salts in ethanol solution. P-2 Nickel, a highly convenient new, selective hydrogenation catalyst with great sensitivity to substrate structure. — *J. Org. Chem.*, 1975, 38, N 12, 2226—2238.
9. Brown, H. C., Brown, C. A. The reaction of sodium borohydride with acetate in ethanol solution — a highly selective nickel hydrogenation catalyst. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1963, 85, N 7, 1005—1006.
10. Мальцева Н. Н., Хаин В. С. Борогидрид натрия. М., 1985.
11. Основные физико-химические свойства индивидуальных изомеров нормальных алкенов и алкинов, алкилциклоленов, алканолов и алкенолов. Таллин, 1986.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
20/1 1988

S. PETROVA, E. SIIMER, O. EISEN

n-ALKÜÜNIDE KATALÜÜTILINE HÜDROGEENIMINE

1. *n*-detsüünide selektiivne hüdrogeenimine *cis*-detseenideks boor—nikkel-katalüsaatorite manulusel

On uuritud *n*-3-detsüüni, *n*-4-detsüüni ja *n*-5-detsüüni hüdrogeenimist vastavateks *cis*-detseenideks normaalarõhul boor—nikkel-katalüsaatorite abil. On näidatud, et *n*-detsüünide hüdrogeenimisel saavutatatakse alkeenide *cis*-isomeeride suhtes selektiivsus 0,78—0,88 ja et reaktsiooniproduktid sisaldavad 92—95% *cis*-isomeere.

S. PETROVA, E. SIIMER, O. EISEN

CATALYTICAL HYDROGENATION OF *n*-ALKYNES

1. Selective hydrogenation of *n*-decynes to *cis*-decenes at the presence of boron—nickel catalysts

Catalytical hydrogenation of *n*-3-decyne, *n*-4-decyne and *n*-5-decyne to *cis*-3-decene, *cis*-4-decene and *cis*-5-decene, respectively, by boron—nickel catalysts in ethanol media at normal pressure has been investigated. It has been shown that by the hydrogenation of *n*-decynes the selectivity 0.78—0.88 can be achieved as regards the formation of *cis*-isomers of alkenes, and the product of the reaction contains 92—95 per cent *cis*-alkenes.