

УДК 66.094.12 : 547.314

Светлана ПЕТРОВА, Энн СИЙМЕР, Алексей ФИЛИППОВ

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ *n*-АЛКИНОВ

5. СТЕРЕОСПЕЦИФИЧНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ДОДЕЦИНОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ БЕЗ НОСИТЕЛЯ И НА НОСИТЕЛЕ

Svetlana PETROVA, Enn SIIMER, Aleksei FILIPPOV. n-ALKOONIDE KATALÜÜTILINE HÜDROGEENIMINE. 5. DODETSÜUNIDE STEREOSPETSIIIFILINE KATALÜÜTILINE HÜDROGEENIMINE KANDJA MANULUSEL JA ILMA

Svetlana PETROVA, Enn SIIMER and Aleksei FILIPPOV. CATALYTICAL HYDROGENATION OF n-ALKYNES. 5. STEREOSPECIFIC HYDROGENATION OF DODECYNES ON CATALYSTS WITH AND WITHOUT CARRIERS

(Представила У. Курсо)

Гидрирование ацетиленовых соединений представляет конкретный интерес для химиков-органиков в их научно-практической работе.

Проведенное нами каталитическое гидрирование нормальных ацетиленовых соединений (алкинов, спиртов) является модельной реакцией гидрирования тройной связи.

Цель данной работы — сравнение двух различных по химической природе катализаторов гидрирования и выбор из них оптимального для восстановления ацетиленовых соединений.

Ранее нами показано [1], что катализаторы гидрирования подразделяются на два класса — без носителя и на носителе. Примером первого может служить модифицированный бороникелевый катализатор, разработанный в Институте химии АН Эстонии [2], примером второго — палладий-аминопропил-силохром, разработанный по специальной методике [3] в Институте физической химии АН УССР и любезно предоставленный нам для исследования.

Химическая природа обоих катализаторов настолько различна, что сравнивать их, казалось бы, невозможно. Модифицированный бороникелевый катализатор представляет собой простое, приготовленное *in situ* [2] соединение, на котором реакция гидрирования идет непосредственно, тогда как палладий-аминопропил-силохром — это сложное комплексное соединение, требующее не только учета сорбционных свойств ионов металлов с лигандами из растворов солей, но и дополнительной активации при гидрировании.

Следует, однако, заметить, что исследуемые катализаторы гидрирования содержат в своем составе один из *d*-элементов одной и той же VIII группы периодической системы, а также одну и ту же функциональную аминогруппу. Так, на 1 г палладий-аминопропил-силохрома и 1 г модифицированного бороникелевого катализатора приходится 0,019 и 0,013 г металла, 0,21 и 0,05 ммоль аминогруппы соответственно.

Чтобы сравнить активность рассматриваемых катализаторов, мы определили два параметра, характеризующие их способность к гидрированию ацетиленовых соединений, — общую скорость и селективность. Общую скорость гидрирования вещества (*V*) рассчитывали по формуле

$$V = n/t,$$

где *n* — количество *цис*-алкена, ммоль; *t* — время поглощения водорода, мин.

**Состав продуктов гидрирования позиционных изомеров
додецинов (по данным ГЖХ)**

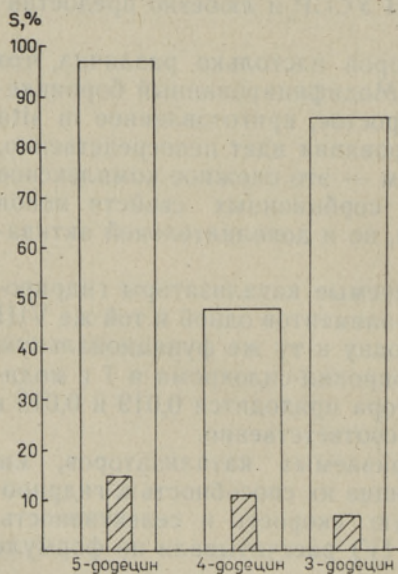
Гидрируемое вещество	Катализатор	Состав продуктов гидрирования, % мас.			
		<i>цис</i> -алкен	<i>транс</i> -алкен	додекан	додецин
5-Додецин	палладий- аминопропил- силохром	81	11	1	7
4-Додецин	„	63	5	1	31
3-Додецин	„	84	8	8	0
5-Додецин	бороникелевый	85	13	1	5
4-Додецин	„	94	1	2	3
3-Додецин	„	94	2	4	0
		85	1	2	12

В результате получили, что на палладий-аминопропил-силохроме скорость гидрирования составляет 0,08—0,10 ммоль/мин, а на модифицированном бороникелевом катализаторе — 0,13—0,22 ммоль/мин, т. е. нанесенный катализатор не всегда проявляет достаточную скорость гидрирования.

Селективность (S) вычисляли по соотношению

$$S = n/m,$$

где m — количество *транс*-алкена, пользуясь данными таблицы. Получили интересные данные: селективность для палладий-аминопропил-силохрома была 7—13, а для модифицированного бороникелевого катализатора — 47—94. Наглядно видно, что разработанный нами катализатор гидрогенизации является более стереоспецифичным (см. рисунок).



□ бороникелевый катализатор
 ▨ палладий-аминопропил-силохром

Сравнение двух катализаторов (без носителя и на носителе) по селективности гидрирования додецинов.

Экспериментальная часть. Физико-химические свойства исходных гидрируемых веществ:

	плотность, кг/м ³	показатель преломления при 293,2 К	температура кипения, К
3-додецин	783,6	1,44039	492,42
4-додецин	—	—	491,59
5-додецин	780,9	1,43962	490,82

Аппаратура — термостатированная «утка» для гидрогенизации, установленная на взбалтывателе фирмы ELPAN; водород подводили через газосчетчик [4].

Условия ведения процесса — температура 20 °С, давление водорода 10 мм вод. ст., скорость взбалтывания 350 об/мин, амплитуда 20 мм.

ГЖХ — прибор «Хром-4» на ПИД, капиллярная колонка длиной 50 м и диаметром 0,25 мм, жидкая стационарная фаза — 1,2,3-трис-(2-этоксипиан)пропан.

Вывод. Установлено, что позиционные изомеры додецинов гидрируются на модифицированном бороникелевом катализаторе (без носителя) с большей общей скоростью и заметно лучшей селективностью, чем на палладий-аминопропил-силохроме.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Котляревский И. Л.* Гидрирование ацетиленовых соединений // Каталитическая гидрогенизация, 1. М., 1956, 67—80.
2. *Петрова С., Сиймер Э., Эйзен О.* Каталитическое гидрирование *n*-алкинов. 2. Селективное гидрирование *n*-додецинов в присутствии модифицированного бороникелевого катализатора // Изв. АН ЭССР. Хим., 1988, 37, № 4, 288—290.
3. *Филиппов А. П.* Координационная химия переходных металлов на поверхности модифицированных носителей. Автореф. докт. дис. Киев, 1985.
4. *Петрова С., Сиймер Э., Эйзен О.* Каталитическое гидрирование *n*-алкинов. 3. Аппаратура для гидрирования ацетиленовых углеводородов нормального строения // Изв. АН ЭССР. Хим., 1989, 38, № 1, 44—46.

Институт химии
Академии наук Эстонии

Поступила в редакцию
14/V 1990

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Академии наук Украинской ССР