

Р. КРАСНОЩЕКОВА, И. КЛЕСМЕНТ

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕАКЦИОННОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИЕЙ

Каталитическая гидрогенизация в жидкой фазе чаще всего применяется для определения oleфиновых связей в соединениях. Реакция протекает быстро и до конца. В таких же условиях можно восстанавливать и кислород в различных функциональных группах, однако в этом случае реакция часто количественно не проходит, так как образуются промежуточные продукты, которые впоследствии могут реагировать дальше. Поэтому для восстановления кислорода применяют в основном химические методы.

Известно, что скорость восстановления кислорода в молекуле зависит от ее строения — величины, положения кислородсодержащей группы в молекуле, структуры соседних алкильных групп и т. д. Различные кислородсодержащие группы реагируют с разной скоростью.

В наших предыдущих работах [1, 2] исследовалось дегидрирование гидроксильных и других групп, содержащих кислород, в условиях реакционной газовой хроматографии. Так как дегидрирование — процесс обратимый, то в зависимости от условий его можно направлять и в сторону гидрирования.

В условиях реакционной газовой хроматографии реакция проходит быстро и при высокой температуре — это одно из главных отличий ее от жидкофазной каталитической гидрогенизации. Естественно, следует ожидать, что зависимость скорости реакции от различных факторов в условиях реакционной газовой хроматографии должна быть меньше, чем в случае гидрирования при низкой температуре.

Исходя из этого, цель настоящей работы заключалась в исследовании зависимости степени гидрирования различных кислородсодержащих соединений от строения молекулы, температуры реакции и катализатора. Так как круг вопросов, составляющих данную проблему, очень широк, мы ограничились лишь следующими из них:

1. Влияние положения карбонильной группы в молекуле. Использовались соединения: пентанон-3, пентанон-2, *n*-гепталь.
2. Экранирующее действие алкильных групп. Использовались: гексанон-2, 4-метилпентанон-2, 3,3-диметилбутанон-2 (пинаколин).
3. Зависимость реакционной способности кислородного соединения от присутствия oleфиновой связи. Использовались: 4-метилпентен-3-он-2 (окись мезитила), гексен-5-он-2 (аллилацетон).
4. Особенности реакционной способности циклических кетонов. Использовались: циклопентанон, циклогексанон.
5. Свойства кислородсодержащих функциональных групп, входящих в сложные и простые эфиры. Использовались: этилацетат, изобутилацетат, *n*-дибутиловый эфир, тетраметилоксид (тетрагидрофуран), диэтилендиоксид (диоксан).

Исследования проводились по ранее описанной схеме колонка — реактор — колонка [1, 2] с использованием двухколоночного хроматографа УХ-1.

Гидрирование, как и дегидрирование, проводилось в двухкомпонентном газе (аргон + водород), но для облегчения гидрирования с большим (в шесть раз) процентным содержанием водорода (30 % H_2 + 70 % Ar), чем в предыдущих работах [1, 2].

Все вышеуказанные соединения исследовались на катализаторах, приведенных в таблице. Температура гидрирования 200—300° С.

Катализаторы, использованные при анализе

Металл	Носитель	Процент металла	Размер носителя, мм	Объемный вес носителя, г/см ³	Содержание металла, мг/см ³
Pt	Диатомит ИНЗ-600	5	0,5—0,25	0,45	22,5
Pd	Хромосорб W	10	0,3—0,25	0,24	24,0
Pd	Диатомит ИНЗ-600	5	0,5—0,25	0,45	22,5
Cu	Хромосорб W	5	0,3—0,25	0,24	12,0
Cu	Диатомит ИНЗ-600	5	0,5—0,25	0,45	22,5
Ni	Хромосорб W	10	0,3—0,25	0,24	24,0

Для исследования соединений приготавливались искусственные смеси, содержащие олефин, который применялся в качестве эталона для сравнения расхода водорода на гидрирование одной олефиновой связи. Все расчеты производились по ранее описанному способу; в случае катализаторов, не гидрирующих олефин полностью, применялись относительные данные [1, 2].

Результаты гидрирования кислородных соединений приведены на рис. 1, а хроматограммы катализа на рис. 2 и 3.

Влияние положения карбонильной группы в молекуле. Изменение положения карбонильной группы в середине цепи не влияет на реакционную способность молекулы. Пентанон-2 и пентанон-3 при этом никаких различий не проявляют и на всех катализаторах поглощают примерно одинаковое количество водорода (≈ 1 моль), превращаясь в спирт.

Карбонильная группа в конце молекулы (*n*-гепталь) резко изменяет ее свойства: альдегид гидрируется значительно легче, чем кетон. На медном катализаторе происходит интенсивное поглощение водорода альдегидом (рис. 1, 3). Это согласуется с нашими предыдущими данными, когда при дегидрировании на этом же катализаторе альдегиды реагировали слабо [2].

На Pt- и Pd-катализаторах альдегид поглощал при всех температурах водород, превращаясь в спирт, причем реакция зависела от концентрации присутствующего водорода: в условиях 5% водорода в аргоне при температуре выше 275° проходило дегидрирование спиртов.

На никелевом катализаторе наблюдается обратная реакция — отщепление водорода от альдегида. Так как никель очень активный катализатор, то несмотря на высокую концентрацию присутствующего водорода, на нем могут происходить процессы дегидрирования, аналогичные тем, которые объяснены в нашей предыдущей работе для Pt- и Pd-катализаторов [2].

Влияние алкильных групп. Гексанон-2, 4-метилпентанон-2 и 3,3-диметилбутанон-2 представляют собой соединения с различной степенью разветвления углеродного скелета и с разным положением алкильной

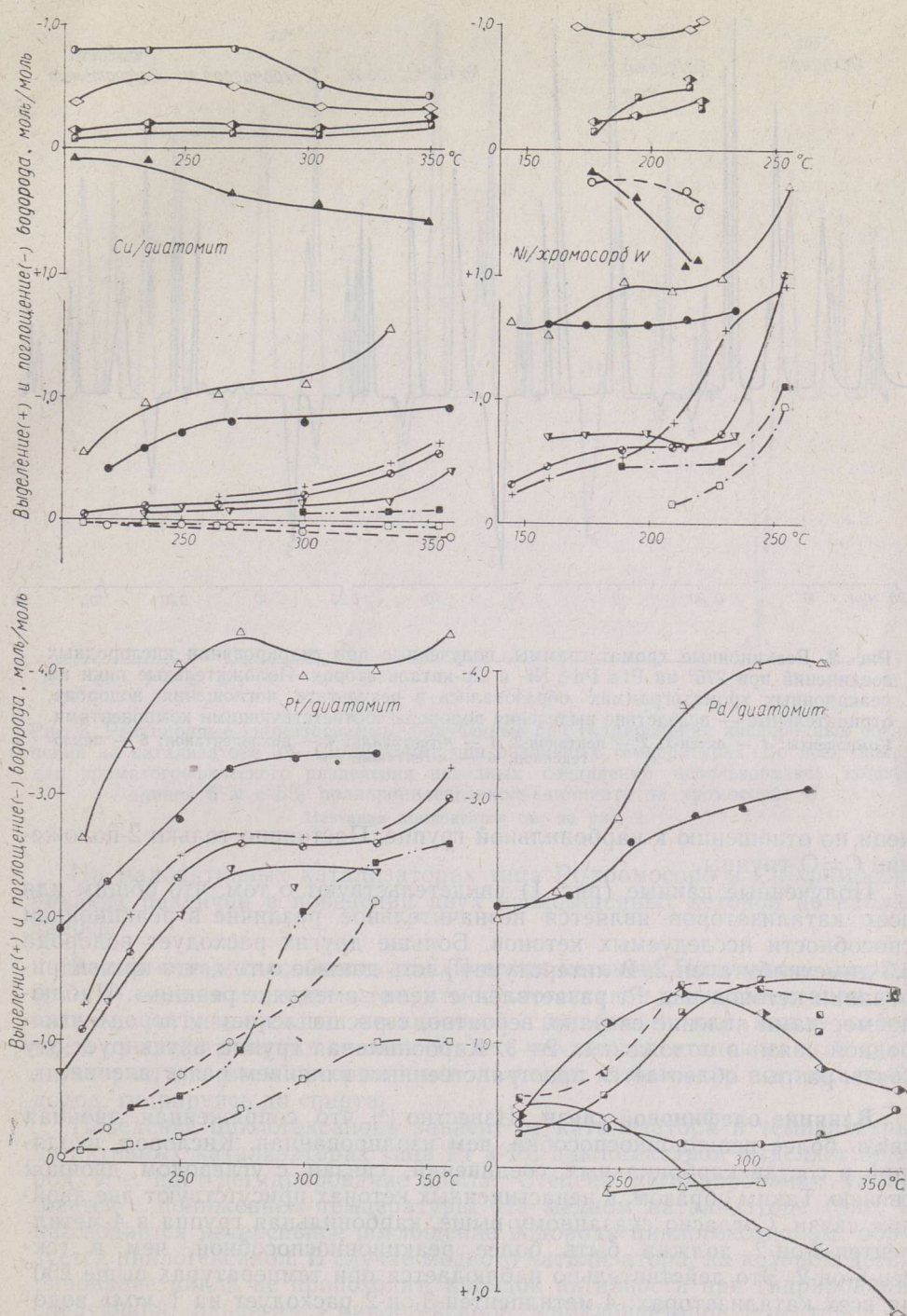


Рис. 1. Зависимость степени гидрирования кислородных соединений от катализатора и температуры.

Соединения: ● — *n*-гепталь; ▲ — *n*-гептанол; ◇ — циклогексанон; ◆ — циклопентанон; ■ — пентанон-2; ▼ — гексанон-2; △ — 4-метилпентен-3-он-2; ● — гексен-5-он-2; ⊕ — 4-метилпентанон-2; × — 3,3-диметилбутанон-2 (пинаколин); ■ — диоксан; □ — тетрагидрофуран; ○ — изобутилацетат.

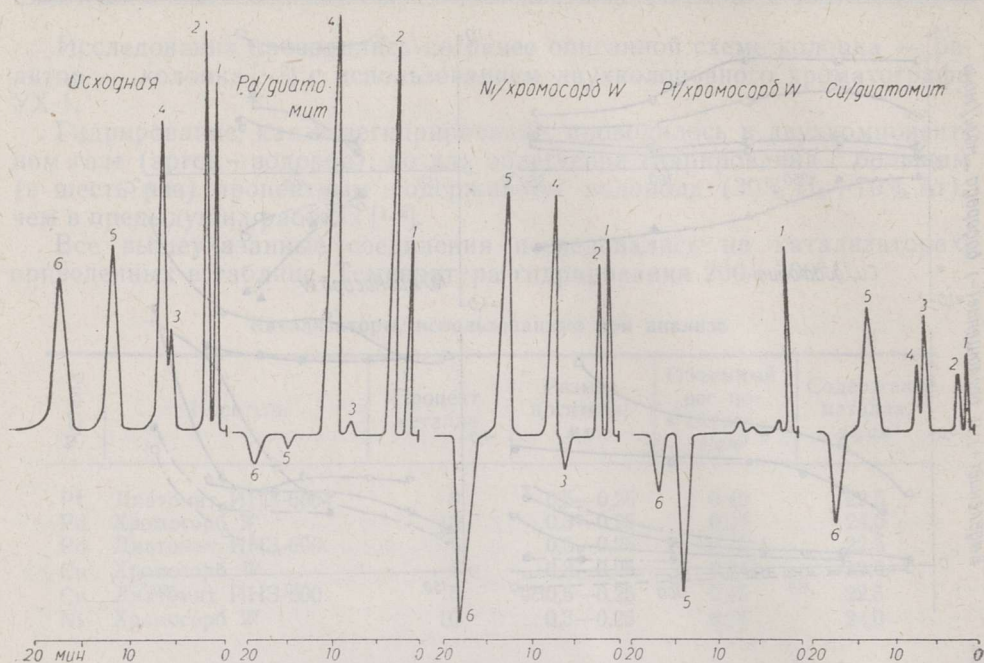


Рис. 2. Реакционные хроматограммы, полученные при гидрировании кислородных соединений при 275° на Pt-, Pd-, Ni- и Cu-катализаторах. Положительные пики на реакционных хроматограммах образовались в результате поглощения водорода, отрицательные — вследствие выделения водорода соответствующими компонентами. Компоненты: 1 — октен-2; 2 — пентанон-2; 3 — *n*-гепталь; 4 — циклопентанон; 5 — циклогексанон; 6 — *n*-гептанол.

цепи по отношению к карбонильной группе. Постоянно только 2-положение C=O группы.

Полученные данные (рис. 1) свидетельствуют о том, что общим для всех катализаторов является незначительное различие в реакционной способности исследуемых кетонов. Больше других расходует водорода 3,3-диметилбутанон-2. В литературе [3] есть данные о том, что при гидрировании кетонов над Pt разветвление цепи замедляет реакцию. Наблюдаемое нами явление связано, вероятно, с расщеплением углерод—углеродной связи в положениях 2—3. Карбонильная группа активирует эту связь, разрыв облегчается пространственным влиянием разветвления.

Влияние олефиновой связи. Известно [4], что сопряженная двойная связь более реакционноспособна, чем изолированная. Кислород, входящий в состав карбонильных соединений, связан с углеродом двойной связью. Таким образом, в ненасыщенных кетонах присутствуют две двойные связи. Согласно сказанному выше, карбонильная группа в 4-метилпентен-3-он-2 должна быть более реакционноспособной, чем в гексен-5-он-2. Это действительно наблюдается при температурах выше 250° на всех катализаторах: 4-метилпентен-3-он-2 расходует на 1 моль водорода больше, чем гексен-5-он-2, что может быть связано только с расщеплением (гидрогенолизом) алкильной цепи. Степень же гидрогенолиза зависит от структуры соединения и наличия олефиновой связи [5]. В данном случае на гидрогенолиз оказывают активирующее влияние два фактора: положение двойной связи рядом с разветвлением и сопряжение ее с карбонильной группой.

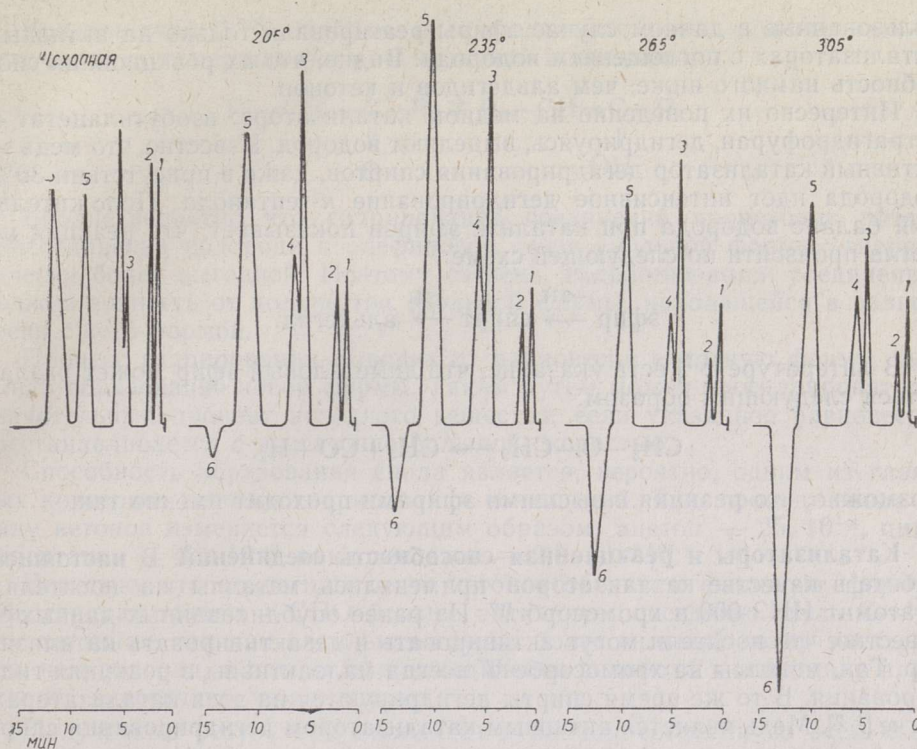


Рис. 3. Реакционные хроматограммы, полученные при гидрировании кислородных соединений на катализаторе 5% Cu /диатомит при различных температурах. Во всех опытах для хроматографического разделения исходных соединений использовалась колонка длиной 6 м с 5% полипропиленгликолядипината на хромосорбе G .

Названия компонентов см. на рис. 2.

На малоактивных катализаторах типа Pt /хромосорб и Cu /хромосорб никаких различий в поведении двух ненасыщенных кетонов не наблюдалось.

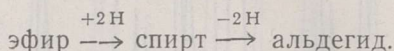
Реакционная способность циклических кетонов. Полученные данные (рис. 1) свидетельствуют о том, что циклогексанон и цикlopентанон значительно отличаются по реакционной способности как между собой, так и от алифатических кетонов. Видно, что цикlopентанон на всех катализаторах и во всем интервале используемых температур поглощает водород, гидрируясь до спирта.

Поведение циклогексанона зависит от катализатора и температуры: на активных катализаторах типа Pt и Pd циклогексанон выделяет водород, т. е. идет дегидрирование цикла. Степень дегидрирования уменьшается с понижением температуры. На медном катализаторе (рис. 1) наблюдается интенсивное поглощение водорода циклогексаном: образуется циклогексанол. В случае медного катализатора, на котором дегидрирование цикла не происходит, порядок активности при гидрировании следующий: альдегид > циклогексанон > цикlopентанон > пентанон.

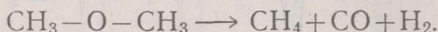
Простые и сложные эфиры. Представленные на рис. 1 результаты реакционного газохроматографического гидрирования эфиров согласуются с немногочисленными данными, имеющимися в литературе [4]. Эфиры — малоактивные кислородные соединения, поэтому, естественно, и гидрирование кислородсодержащих групп в них затруднено. Все ис-

пользованные в данном случае эфиры реагировали только на активных катализаторах с поглощением водорода. Видно, что их реакционная способность намного ниже, чем альдегидов и кетонов.

Интересно их поведение на медном катализаторе: изобутилацетат и тетрагидрофуран, дегидрируясь, выделяют водород. Известно, что медь — активный катализатор дегидрирования спиртов, даже в присутствии 30% водорода идет интенсивное дегидрирование *n*-гептанола. Положительный баланс водорода при катализе эфиров показывает, что реакция не могла произойти по следующей схеме:



В литературе [6, 7] есть указание, что диметиловый эфир может разлагаться следующим образом:



Возможно, что реакция с высшими эфирами проходит именно так.

Катализаторы и реакционная способность соединений. В настоящей работе в качестве катализаторов применялись металлы на носителях диатомит ИНЗ-600 и хромосорб W. Из ранее опубликованных данных [2] известно, что носители могут активировать и дезактивировать катализатор. Так, металлы на хромосорбе W всегда малоактивны в реакциях гидрирования. В то же время спирты дегидрируются на этих катализаторах легче [1, 2]. Медь является активным катализатором дегидрирования спиртов; олефиновые связи на меди количественно не гидрируются.

Платиновый и палладиевый катализаторы на диатомите оказались одинаково активными, различий в степени гидрирования соединений на них не обнаружено. Наряду с восстановлением кислородсодержащих групп на этих катализаторах наблюдается значительный гидрогенолиз соединений — отщепление кислорода, разрыв углерод — углеродной связи. Об этом можно было судить по количеству поглощенного водорода.

Опыты показали, что никелевый катализатор можно использовать для получения количественных данных только при сравнительно низких температурах катализа (150—250°), в противном случае происходит интенсивное расщепление соединения на углеводороды.*

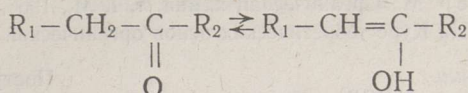
Обсуждение результатов

Для объяснения полученных данных, указывающих на различное поведение разных кислородсодержащих функциональных групп при гидрировании в условиях реакционной газовой хроматографии, рассмотрим механизм этого процесса.

Известно, что присоединение водорода к олефиновым связям происходит быстрее и легче, чем к C=O-группам (энергия гидрирования олефиновой связи — 30 ккал, карбонильной — 12 ккал).

* Этот факт можно использовать, применив нашу методику, для установления прямолинейности или разветвленности углеводородной цепи. Известно, что расщепление прямолинейной цепи проходит легче, чем разветвленной. От молекул отщепляются метильные группы, которые расходуют водород на образование метана; по различию в количестве расходуемого водорода можно судить о присутствии прямолинейного или разветвленного углеродного скелета. При гидрировании смеси *n*-октан — изооктан на Ni-катализаторе при температуре 300° расход водорода на деметилирование *n*-октана в 2,2 раза выше, чем в случае изооктана.

Как известно [8, 10], карбонильные соединения могут существовать в виде двух таутомерных форм — кетонной и енольной:



Вполне вероятно, что гидрирование соединений происходит путем присоединения водорода к олефиновой связи енольной формы, энергетически более выгодной. Поэтому степень гидрогенизации соединений должна зависеть от количества енольной формы, находящейся в равновесии с кето-формой.

Процесс гидрирования выводит из равновесия енольную форму, вызывая образование новой формы. Таким путем может прогидрироваться значительный процент исходного вещества, если указанное равновесие восстанавливается с достаточно большой скоростью.

Способность образования енола является, вероятно, одним из главных критериев степени гидрирования соединений. Так, процент енола в ряду кетонов изменяется следующим образом: ацетон — $25 \cdot 10^{-4}$, циклопентанон — $4,8 \cdot 10^{-3}$, циклогексанон — $2,0 \cdot 10^{-2}$ [9].

Известно, что альдегиды легче кетонов образуют енольную форму. Альдегидная группа — СНО больше активизирует соседнюю связь С—Н, чем кетонная, так как алкильная группа более сильный донор электронов, чем водород, а потому и присоединение водорода к альдегиду происходит энергичнее, чем к кетону.

Полученные результаты находятся в полном согласии со всем сказанным выше: на медном катализаторе, где не происходит дегидрирования цикла, больше всего водорода расходует циклогексанон, меньше всего — пентанон-2 (или 3).

Нужно отметить, что состав кето-енольных смесей зависит и от структурных факторов — от наличия различных групп по соседству с карбонильными, а также от заместителей у углеродного атома, соседнего с карбонильной группой. Эти же факторы, как видно, влияют и на степень гидрогенизации кислородных соединений.

Выводы

1. Изучена зависимость скорости гидрирования карбонильных соединений от структуры молекулы, свойств катализаторов и температуры катализа.

2. Установлено, что скорость гидрирования карбонильной группы зависит от количества енольной формы в исходном соединении.

3. Изучены реакции простых и сложных эфиров на гидрирующих катализаторах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Klesment I., Krasnoschtschokova R., J. Chromatogr., 37, 385 (1968).
2. Клесмент И., Краснощекова Р., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 18, 332 (1969).
3. Баландин А. А., Современное состояние мультиплетной теории гетерогенного катализа, М., 1968, с. 148.
4. Долгов Б. Н., Катализ в органической химии, Л., 1959, с. 355.
5. Ранг С., Эйзен О., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 17, 346 (1968).
6. Робертс Д., Касерио М., Основы органической химии, т. I, М., 1968, с. 415.

7. Ройтер В. А., Введение в теорию кинетики и катализа, Изд-во АН УССР, 1962, с. 19.
8. Бреслоу Р., Механизмы органических реакций, М., 1968, с. 200.
9. Физер Л., Физер М., Органическая химия, т. I, М., 1966, с. 360.
10. Темникова Т. И., Курс теоретических основ органической химии, М., 1968, с. 580.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
18/VI 1969

R. KRASNOSTSOKOVA, I. KLESMENT

HAPNIKUÜHENDITE HÜDROGEENIMISE UURIMINE REAKTSIOONIGAASIKROMATOGRAAFIA ABIL

Gaasikromatograafiliselt lahutatud hapnikuühendid hüdrogeeniti kolonni järel asuvas reaktoris kandegaasi 70% Ar + 30% H₂ voolus. Määrati vesiniku hulk aldehydide, ketoonide, eetrite ja eestrite hüdrogeenimisel, samuti hüdrogeenimise kiiruse sõltuvus ühendite struktuurist, katalüsaatorite omadustest ja reaktsioonitemperatuurist.

R. KRASNOSTSCHOKOWA, I. KLESMENT

UNTERSUCHUNG DER HYDROGENATION VON SAUERSTOFFVERBINDUNGEN DURCH DIE REAKTIONSGASCHROMATOGRAPHIE

Gaschromatographisch getrennte Sauerstoffverbindungen wurden in einem der Säule nachgestellten Reaktor im Trägergas 70% Ar + 30% H₂ hydriert. Es wurde der Wasserstoffverbrauch für die Hydrogenation von Aldehyden, Ketonen, Äthern und Estern festgestellt, ebenso die Abhängigkeit der Hydrierungskinetik von der Struktur der Verbindungen, von den Eigenschaften der Katalysatoren und von der Reaktionstemperatur.