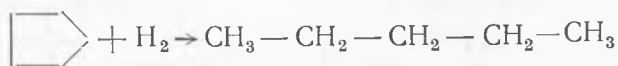


Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ, А. Л. ЛИБЕРМАН и А. Ф. ПЛАТЭ

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОПЕНТАНА С РАЗМЫКАНИЕМ ЦИКЛА В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНИРОВАННОГО УГЛЯ

Как показано недавно Казанским и Булановой (1), реакция гидрирования циклопентана в присутствии платинированного угля протекает по уравнению



без образования каких бы то ни было побочных продуктов, содержащих меньшее число атомов углерода; уже при температуре немногим выше 200° эта реакция идет с заметной скоростью, а при 290° — быстро и нацело. Кажущаяся энергия активации ее довольно велика и составляет около 35 000 кал/моль. Сам *n*-пентан даже при 290° в присутствии платинированного угля и водорода не изменяется. Таким образом, гидрогенолиз С—С-связей пентаметиленового кольца в присутствии платинированного угля представляет собой селективный процесс, подобный гидрированию циклопропана (2) и циклобутана (3) с расщеплением цикла и превращением в пропан и *n*-бутан. Последние реакции обыкновенно объясняются наличием значительного внутреннего („байеровского“) напряжения в трех- и четырехчленных кольцах, согласно теории напряжения Байера, обусловливаемого отклонением углеродных валентностей от направлений, свойственных углам правильного тетраэдра.

Циклопентан, как считалось до последнего времени, представляет собою одну из наименее напряженных алициклических систем (отклонение валентностей, образующих С—С-связи, в нем составляет всего 44'), и потому можно было бы ожидать, что в присутствии платины и водорода он должен быть почти столь же устойчив, как и парафиновые углеводороды.

Впервые выразил сомнение в том, что циклопентан свободен от внутреннего напряжения, Кистяковский (4) в своих известных работах по экспериментальному определению теплот гидрирования ненасыщенных соединений. Он заметил, что теплота гидрирования циклопентана меньше, чем циклогексена, хотя с точки зрения теории Байера конечные продукты гидрирования — циклопентан и циклогексан — не должны были бы отличаться друг от друга какой-либо добавочной потенциальной энергией. Кистяковский высказал предположение, что в плоской молекуле циклопентана все атомы водорода по одну сторону от плоскости кольца „смотрят в затылок“ друг другу. Такое расположение водородов создает между ними наибольшее отталкивательное взаимодействие и, следовательно, некоторое дополнительное напряжение в молекуле („эффект противостояния“). Более выгодной была бы такая

конфигурация, когда все углеродные атомы повернулись бы вокруг оси С—С на 60° каждый по отношению к своему соседу („staggered position“ при свободном вращении). В случае циклопентана это невозможно вследствие плоскостной конфигурации и отсутствия свободного вращения.

Через несколько лет Астон (5), занимаясь энтропиями циклопентана и метилциклопентана, пришел к выводу, что пятичленное кольцо не является плоским, а один атом углерода выступает из плоскости, в которой находятся все остальные, и это обстоятельство объясняется как раз наличием значительного отталкивательного взаимодействия между водородными атомами, способного вытолкнуть атом углерода из плоскости

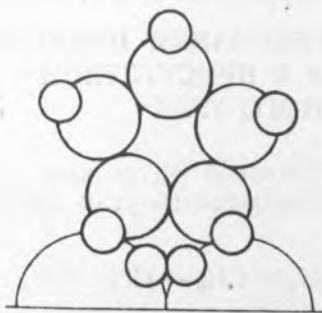


Рис. 1

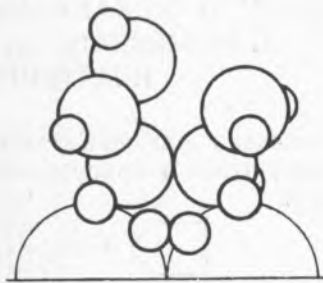


Рис. 2

кольца. В недавно появившейся статье Спитцера и Хаффмана (6) энергия дестабилизации для неплоскостной модели циклопентана по Астону с учетом углового и вращательного напряжения оценивается в 8,2 ккал., что не сильно отличается от экспериментальной величины (6,5 ккал.).

Авторы указывают, что наименее напряженной алициклической системой следует считать циклогексан в форме кресла; циклопентан не свободен от напряжения и является столь же напряженной системой, как циклогептан и циклооктан.

Поскольку два последних углеводорода до сих пор не удалось прогидрировать с расщеплением цикла, несмотря на делавшиеся попытки, наличие внутреннего напряжения не является достаточным для объяснения сравнительно легкого гидрирования циклопентана.

Так как в данном случае мы имеем дело с каталитической реакцией, следует искать такое объяснение, которое учитывало бы специфическое взаимодействие циклопентана с поверхностью платинового катализатора. Единственное высказывание по этому поводу было сделано, с точки зрения мультиплетной теории катализа А. А. Баландина, С. Е. Райком (8); он полагает, что гидрирование циклопентана с расщеплением цикла есть типичная дублетная реакция, которой предшествует адсорбция его двумя атомами катализатора (рис. 1)*. Однако, если бы это было так, то оставалось бы непонятным, почему гидрогенолизу не подвергаются С—С-связи *n*-пентана, который легко может адсорбироваться на катализаторе совершенно таким же образом (рис. 2), а особенно — С—С-связи несвободных от напряжения циклогептана и циклооктана, как это отмечалось выше.

Нам кажется, что, исходя из основ мультиплетной теории катализа, можно было бы представить себе адсорбцию циклопентана на платине

* На этом и следующих рисунках соблюдены относительные размеры атомов платины, углерода и водорода.

и по-иному — так, чтобы стало понятным, почему одна из его С—С-связей становится менее прочной и подвергается гидрогенолизу.

Согласно мультиплетной теории, циклогексан, чтобы получить возможность подвергнуться дегидрогенизации, должен адсорбироваться на платине шестью атомами углерода и шестью атомами водорода (адсорбция на секстете)⁽⁹⁾. Надо думать, что такой способ адсорбции не является единственно возможным и что отдельные молекулы циклогексана связаны с поверхностью катализатора разным числом атомов углерода — от одного до шести; однако только в последнем случае имеет место

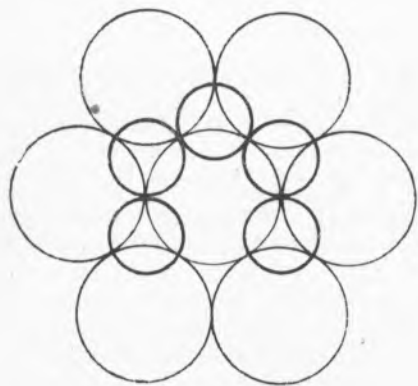


Рис. 3

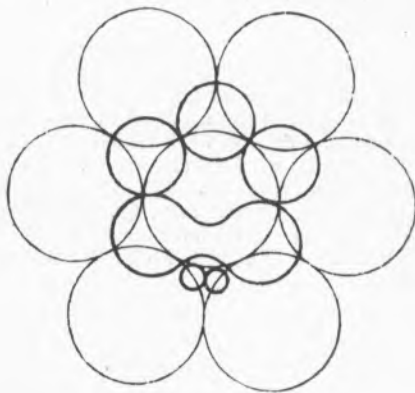


Рис. 4

дегидрогенизация. Следует полагать, что и в случаях *n*-пентана и циклопентана на поверхности катализатора должны встречаться молекулы их, адсорбированные не только двумя атомами углерода, как показано на рис. 1 и 2, но и иным числом атомов, вплоть до пяти.

Принимая во внимание расстояние между центрами атомов платины (2,77 Å) и центрами атомов углерода в *n*-пентане (1,54 Å), легко показать, что последний способ адсорбции *n*-пентана не связан с возникновением особого напряжения в его молекуле (С—С—С-углы увеличиваются от 109° 28' до 120°, С—С-связи от 1,54 до 1,59 Å). Наиболее компактный способ расположения молекулы *n*-пентана на платине показан на рис. 3; по существу дела мы имеем в этом случае адсорбцию *n*-пентана на таком же секстете, на каком адсорбируется циклогексан. При зигзагообразном расположении *n*-пентана углы и длины связей сохраняют те же величины. Из рис. 3 видно, что 1-й и 5-й атомы углерода находятся на довольно большом расстоянии друг от друга (2,77 Å); именно на таком* расстоянии должны были бы оказаться два атома углерода циклопентана, если бы молекула его оказалась адсорбированной на поверхности платины также всеми пятью углеродами (рис. 4). В последнем случае циклопентан должен иметь четыре нормальных С—С-связи и одну растянутую, обладающую наименьшей прочностью; естественно предположить, что именно она и претерпевает гидрогенолиз, если вблизи окажутся активированные катализатором водородные атомы. Поскольку ни одна из С—С-связей адсорбированного подобным же образом *n*-пентана не претерпевает деформации, он в аналогичных условиях остается неизменным.

Таким образом, мы приходим, выражаясь языком мультиплетной теории, к секстетно-дублетной схеме реакции, согласно которой процесс протекает по дублетной схеме, но для достижения необходимой

* Или несколько меньше вследствие взаимодействия между силами сродства, притягивающими углеродные атомы друг к другу, и силами адсорбции, притягивающими их к атомам платины.

деформации молекулы предварительно требуется адсорбция на активном центре, представляющем собою полный секстет. Такое понимание реакции гидрирования циклопентана, в котором учитывается участие всей его молекулы, а не какой-либо одной изолированной связи, представляется нам более отвечающим духу мультиплетной теории катализа, столь удачно истолковавшей каталитическую дегидрогенизацию циклогексана на основе геометрического соответствия между строением его молекулы в целом и структурой поверхности катализатора.

Институт органической химии
Академии Наук СССР

Поступило
10 VI 1947

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Казанский и Т. Ф. Буланова, Изв. АН СССР, ОХН, 29 (1947)
² R. Willstätter u. J. Bruce, Ber., 40, 4457 (1907). ³ R. Willstätter u. J. Bruce, Ber., 40, 3979 (1907). ⁴ G. Kistiakowsky et al., Am. Chem. Soc., 59, 831 (1937); 61, 1868 (1939). ⁵ J. Aston, S. Schumann, N Fink and P. Doty, J. Am. Chem. Soc., 63, 2029 (1941); 65, 341 (1943). ⁶ R. Spitzer and H. M. Huffman, J. Am. Chem. Soc., 69, 211 (1947). ⁷ М. Б. Турова-Поляк, ЖОХ, 7, 369 (1937); Н. Д. Зелинский и М. Т. Фрейман, ЖРХО, 62, 1523 (1930). ⁸ С. Е. Райк, Уч. зап. МГУ, 71, 65 (1941). ⁹ А. А. Баландин, ЖРХО, 61, 909 (1929).