

М. Я. КАГАН и С. Д. ФРИДМАН

О ПРИЧИНАХ ПАССИВНОСТИ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА

(Представлено академиком Б. А. Казанским 21 VII 1949)

Известно, что между катализатором и катализируемой реакцией должно быть определенное соответствие. По известному выражению, катализатор должен подходить к веществу, подвергающемуся каталитической реакции, как ключ подходит к замку. Такое представление уместно, когда речь идет о сложных каталитических превращениях, например о ферментативных реакциях.

В условиях обычного гетерогенного катализа мы часто встречаемся с такими явлениями, когда определенные группы катализаторов подходят к определенным группам реакций. Это помогает систематизировать катализаторы по группам и облегчает в первом приближении их подбор для тех или иных реакций. Например:

Группа реакций	Группа катализаторов
Гидрогенизация двойной углеродной связи	Pt, Pd, Ni, Co, Cu, Fe

Проявление каталитического действия того или иного контакта зависит, как известно, не только от его природы, но и от способа приготовления, от величины его поверхности. Систематическое рассмотрение результатов применения различных катализаторов для одной и той же реакции, например гидрирования одного и того же олефина или обмена атома водорода на дейтерий, показывает, что различные металлы при прочих равных условиях различаются по своей активности.

Точно так же применение одного и того же катализатора для различных реакций, например гидрирования двойной углеродной связи в олефинах и в бензольном кольце, приводит к различным эффектам, что указывает на влияние природы гидрируемой молекулы и на различную степень трудности ее активации на поверхности катализатора.

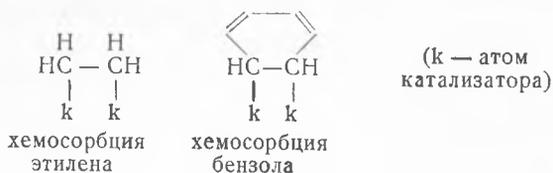
Так, Сабатье и Сендеран показали, что если применять мало активный препарат никелевого катализатора, то при 200° гидрирование стирола происходит только в боковой цепи — до этилбензола, а ароматическое ядро не гидрируется. На обычном активном никелевом катализаторе стирол гидрируется при 160° полностью до этилциклогексана, а на медном катализаторе при 180° образуется только этилбензол, а ядро не гидрируется. Эти же авторы⁽¹⁾ нашли, что в присутствии железного катализатора водород не присоединяется к ароматическому ядру.

В то же время известно из работ многих авторов, главным образом школы Н. Д. Зелинского⁽²⁾, что в присутствии платины, палладия и никеля циклогексан дегидрируется и бензол легко гидрируется так же, как и олефины.

Эммет с сотр. ⁽³⁾ провели тщательное исследование для сравнения поведения активного железного катализатора, применяемого для синтеза аммиака, в реакциях гидрирования бензола и гидрирования олефинов. Оказалось, что бензол не гидрируется, в то время как гидрирование олефинов легко протекает. По мнению этих авторов, данное обстоятельство заставляет принимать ранее выдвинутую точку зрения, что различие в кинетике гидрирования бензола на платине, палладии и никеле, с одной стороны, и железа, с другой, обусловлено различием между кристаллической структурой железа и других перечисленных металлов.

Железо кристаллизуется в системе объемноцентрированного куба, и расположение атомов на его грани не имеет общих элементов симметрии с расположением атомов углерода в молекуле бензола, способной, благодаря своей форме, плоско налагаться на грань кристалла. В отличие от железа, платина, палладий, никель и медь имеют строение граничноцентрированного куба, причем между гранью 1, 1, 1 и молекулой бензола имеются общие элементы симметрии. Такое пространственное соответствие при плоскостном наложении способствует ускорению гидрирования бензола. Эммет и Скау отмечают, что эта точка зрения все же недостаточна, так как в присутствии чистой меди бензол не гидрируется, хотя структурное соответствие имеется.

Проведенный нами анализ процесса гидрирования бензола показывает, что важнейшее значение в этом вопросе имеет, главным образом, энергетический фактор. Дело в том, что гидрирование двойной углеродной связи как у олефина, так и у бензола становится возможным после хемосорбции углеводорода и образования на поверхности катализатора активного комплекса. Хемосорбция связана с разрывом одной π -связи.



В молекуле бензола двойные связи, как известно, не локализованы, и любая $\text{C} - \text{C}$ -связь имеет промежуточный характер. Образование кольцевой структуры бензола с нелокализованными π -электронами связано с выигрышем энергии ~ 36 ккал. Но при хемосорбции бензола происходит локализация двойных связей, что сопряжено с потерей резонанса в бензольном кольце. При этом разрывается одна π -связь с одновременным образованием двух связей $\text{C} - \text{k}$. Такая перестройка требует лишней затраты энергии ~ 34 ккал. по сравнению с хемосорбцией молекулы олефина.

Вот почему некоторые катализаторы, хотя и пригодные для гидрирования олефинов, оказываются неспособными активировать при адсорбции молекулу бензола и тем самым способствовать ее гидрогенизации. К таким катализаторам относятся, по видимому, медь и железо, уступающие по своей активности никелю, платине и палладию.

В настоящее время нет возможности определить путем расчета разницу в энергии хемосорбции бензола на указанных металлах, но ясно, что различные катализаторы по-разному способны преодолевать своеобразный энергетический барьер, связанный с потерей резонанса.

Отношение таких катализаторов, как медь и никель, к реакции гидрирования одного и того же ненасыщенного соединения, видно на примерах присоединения водорода к связям $\text{C} = \text{O}$ и $\text{C} \equiv \text{C}$, где всегда медь проявляет себя как более слабый катализатор. Это относится и к реакциям обмена ⁽⁴⁾.

Наши опыты с применением в качестве катализаторов электролитически дважды рафинированной меди, нанесенной на окись алюминия, и железа, также нанесенного на окись алюминия, показали, что в присутствии этих катализаторов бензол не гидрируется при температуре 150—250°, а циклогексан не дегидрируется при 270—320°.

В то же время нами было показано, что частично гидрированный бензол — циклогексен, молекула которого уже не обладает резонансной структурой, в присутствии тех же медного и железного катализаторов легко подвергается реакциям гидрирования, дегидрирования и перераспределения водорода («необратимому катализу» Зелинского).

Сопоставление этих двух фактов дает основание считать, что бензол не гидрируется в присутствии медного и железного катализаторов лишь потому, что на этих катализаторах, в отличие от платины, палладия и никеля, не может осуществиться первая стадия — образование промежуточного адсорбционного соединения с локализованными двойными связями, обеспечивающего присоединение к бензолу первой молекулы водорода.

Институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступило
20 VII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ П. Сабатье, Катализ в органической химии, 1932, стр. 108, 118, 120.
² Н. Д. Зелинский, ЖРФХО, 43, 1220 (1911). ³ P. H. Emmet and Nis Ska u, Journ. Am. Chem. Soc., 65, 1029 (1943); P. H. Emmet and J. B. Gray, *ibid.*, 66, 1338 (1944). ⁴ R. K. Greenhalgh and M. Polanyi, Trans. Farad. Soc., 35, 520 (1939).

