

УДК 541.128.13:546.11.2:547.51

О МЕХАНИЗМЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ
ДЕЙТЕРО-ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА ЦИКЛОАЛКАНОВ*Б. С. Гудков и А. А. Баландин*

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1819
II. Дейтерообмен циклогексана, циклопентана и их производных	1820
1. Реакции на металлических катализаторах	1820
2. Реакции на окисных катализаторах	1825
III. Дейтерообмен циклопропана и циклобутана	1826

I. ВВЕДЕНИЕ

Вскоре после того, как дейтерий стал доступен для применения в химических исследованиях, началось изучение дейтеро-водородного обмена углеводородов¹. Интерес к этому типу реакций объясняется тем, что с их помощью можно расшифровать механизм различных процессов, в первую очередь реакции гидрогенизации-дегидрогенизации, а также характер взаимодействия молекул углеводорода с поверхностью твердого катализатора. На связь между механизмами реакций гидрогенизации и изотопного обмена указывалось неоднократно²⁻⁴. Довольно полный обзор каталитических реакций изотопного обмена углеводородов сделан в работах Андерсона⁵ и Кембела⁶. Мы попытались здесь рассмотреть частный, но весьма важный как теоретически, так и практически, вопрос о дейтеро-водородном обмене циклоалканов.

Начало исследований в этом направлении было положено работой Хоррекса и Поляни⁷, в которой, наряду с изучением реакции обмена циклогексана с тяжелой водой в присутствии платинового катализатора, наблюдали также и взаимодействие газообразного дейтерия с циклогексаном. В работе этих авторов вместе с Гринхэфом⁸ более подробно изучалась кинетика обмена циклогексана с окисью дейтерия и с газообразным дейтерием над Pt, нанесенной на стекловолокно, была определена энергия активации и высказаны предположения о механизме процесса. Фаркас и Фаркас^{9, 10} также изучали обмен ряда углеводородов, в том числе и циклогексана, с дейтерием над платинированной Pt. Реакцию дейтерообмена циклогексана над платиновым и окиснохромовым катализаторами наблюдал Баландин с сотрудниками¹¹.

Однако все упомянутые работы отличаются тем, что в них определяли лишь суммарное количество вступившего в обмен дейтерия. В то же время основным вопросом для расшифровки механизма реакции является определение содержания продуктов с разной степенью замещения, т. е. картина распределения, что стало возможным лишь после применения масс-спектрометрических методов анализа¹²⁻¹⁴.

Значительная часть исследований в рассматриваемой области проведена с применением в качестве катализатора напыленных металлических пленок. Это связано с рядом преимуществ, которыми они обладают, таких, как высокая чистота, значительная активность, удобство работы

з высоком вакууме, на что указывал еще Бик с сотрудниками^{15, 16}, детально изучивший каталитические и адсорбционные свойства пленок. Вместе с тем получение напыленных пленок с воспроизводимыми свойствами связано с большими трудностями¹⁷⁻²³. Большое значение имеет вопрос о соотношении каталитических свойств пленочных и массивных катализаторов. Берел с сотрудниками²⁴ нашел, что дейтерообмен ряда насыщенных циклических углеводородов на напыленных пленках Pd и на катализаторе Pd/Al₂O₃ протекает одинаково. Андерсон, Бейкер и Сэндерс¹⁷, используя метод электронной дифракции, показали, что в исследованных ими случаях пленки имеют ту же кристаллическую структуру, что и массивный металл. Однако ряд авторов придерживается другой точки зрения, считая, что свойства катализаторов в виде пленок и катализаторов восстановленных различны²⁵⁻²⁷. Отмечалось, в частности, различие параметра решетки, работы выхода, электропроводности этих катализаторов²⁸⁻³⁰. С этим согласуются данные Хайтоувера и Кембела³¹, которые нашли, что платиновые пленки и нанесенные платиновые катализаторы ведут себя существенно различно в отношении реакции параксилола с дейтерием.

II. ДЕЙТЕРООБМЕН ЦИКЛОГЕКСАНА, ЦИКЛОПЕНТАНА И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

1. Реакции на металлических катализаторах

Одна из теорий обмена атомов водорода насыщенных углеводородов разработана Андерсоном и Кембелом^{13, 14}. Позднее их представления были применены для объяснения реакций циклоалкенов³². Согласно Андерсону и Кембелу, первой стадией обмена может являться адсорбция углеводорода с образованием радикала, адсорбированного на одном атоме металла, и атома водорода, адсорбированного на другом атоме. При десорбции радикал соединяется с атомом дейтерия, который был адсорбирован на соседнем атоме металла и, таким образом, в углеводороде один атом водорода заменяется на дейтерий (так называемый простой обмен). При этом происходит преимущественное образование монозамещенных продуктов, а образование полизамещенных продуктов является результатом повторяющегося простого обмена. Такой тип обмена отличается характерным вероятностным видом кривой распределения дейтеропродуктов с резким падением их содержания по мере увеличения числа атомов дейтерия в молекуле. Этот обмен типичен, в первую очередь, для реакций метана и углеводородов, которые содержат изолированные метильные группы, связанные с четвертичным атомом углерода, и для реакций циклоалканов на окисных катализаторах.

При проведении реакций на металлах для циклоалканов более характерен так называемый множественный обмен. При этом типе обмена молекула первоначально адсорбируется по двум углеродным атомам. Далее одна из связей С—М (где М — атом металла) диадсорбированного циклоалкана разрывается с присоединением дейтерия, адсорбированного соседним атомом металла. Имеется определенная вероятность того, что образующийся моноадсорбированный циклоалкан вновь подвергнется двухточечной адсорбции, причем так, что связь С—М образуется у следующего атома углерода. Если этот процесс продолжить, то циклическая молекула будет как бы «перекатываться» по поверхности. Характер распределения продуктов дейтерообмена¹³ привел Андерсона и Кембела к выводу, что атомы водорода можно разделить на две группы, первая из которых обменивается легче, чем вторая. В случае циклопентана достаточно очевидно, что такими группами могут быть только атомы водорода, расположенные по разные стороны плоскости

кольца. В случае циклогексана это деление не столь однозначно, но рассмотрение молекулярной модели и здесь приводит к выводу, что каждая из групп содержит по 3 аксиальных и 3 экваториальных атома, расположенных по одну сторону кольца (циклогексан в конформации «кресла»). По мнению Андерсона и Кембела, обмен второй группы из 6 атомов водорода возможен только после того, как молекула перевернется на поверхности и ляжет на нее противоположной стороной. После этого обмен происходит уже описанным способом, путем «перекачивания». Если не учитывать возможности полной десорбции молекулы с последующей ее адсорбцией с другой стороны кольца, то в случае циклопентана переворачивание может происходить только путем образования второй связи, после разрыва одной из связей С—М, у атома углерода, уже имеющего одну такую связь (адсорбция типа $\alpha\alpha^{24}$). После этого молекула имеет равную вероятность лечь на поверхность любой стороной. В случае циклогексана имеется и другая возможность — двухточечная адсорбция типа $\alpha\beta$, при которой связи С—М образуют два соседних экваториальных атома, принадлежащих разным группам.

Сложный характер распределения продуктов дейтерообмена привел Андерсона и Кембела к выводу, что возможно одновременное протекание двух процессов, один из которых ответствен в основном за продукты с высоким содержанием дейтерия, а второй — за остальные продукты. Андерсон и Кембел связывают эти процессы с наличием поверхностей, обладающих разной каталитической активностью. На ориентированных пленках, все кристаллы которых обращены в объем преимущественно одной какой-то гранью, распределение является более простым¹³.

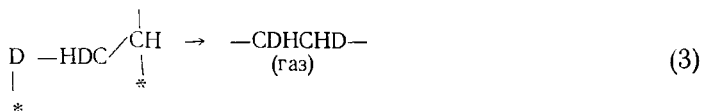
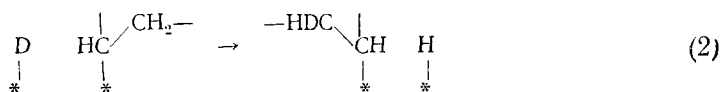
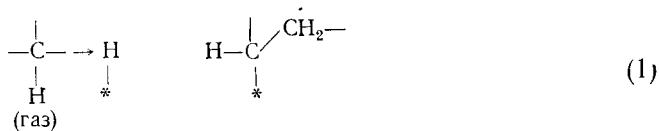
Предложенная Андерсоном и Кембелом модель делает возможным математический расчет содержания различных продуктов дейтерообмена. Однако Хаякава и Сугиура³³ считают, что предположение об одновременном протекании двух процессов далеко не всегда позволяет получить совпадение теоретических и экспериментальных результатов.

Андерсон и Кембел предполагают, что геометрическое расположение атомов на поверхности не играет большой роли, если только расстояния между атомами металла укладываются в довольно широкий интервал от 2,4 до 3,1 Å, поскольку несоответствие межатомных расстояний в молекуле и на поверхности компенсируется некоторым изменением расстояния С—М или небольшим скручиванием вокруг связи С—С. Таким образом, по их мнению, специфичность металлов связана не с их геометрией, а с различным соотношением на них процессов адсорбции-десорбции. Эта точка зрения не позволяет объяснить высокую специфичность металлов в отношении проведения обмена того или иного типа. Между тем, было показано, что картина распределения продуктов дейтерообмена циклогексана на Pt, Pd и Ni, имеющих кристаллическую решетку типа A1, совершенно отлична от распределения при обмене на W, Mo и Fe, имеющих решетку типа A2^{34, 35}. Дейтерообмен циклогексана на пленках Ge и Si протекает скорее по типу простого обмена³³.

С рядом возражений против предложенного Андерсоном и Кембелом объяснения выступили Хаякава и Сугиура^{33, 37}, изучавшие реакцию дейтерообмена циклогексана на напыленных пленках Mo и W. Хаякава и Сугиура считают, что молекула не испытывает затруднений при переворачивании, и что поэтому кривая распределения не должна иметь каких-либо разрывов, как это и было установлено в их собственных опытах. Вместе с тем они согласны, что обмен происходит путем перекачивания молекулы на поверхности. Равномерность распределения, т. е. легкость перехода реакции обмена с одной стороны плоскости коль-

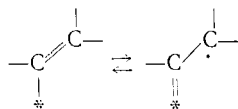
на на другую, обеспечивается, по их мнению, во-первых, двухточечной адсорбцией двух экваториальных атомов разных групп, и, во-вторых, повторной адсорбцией десорбированных дейтерированных продуктов. Второй путь может играть заметную роль только при высоких степенях превращения, так как при низких степенях превращения доля молекул, дважды участвовавших в обмене, составляет $y^2/2$, где y — общая доля молекул, претерпевших обмен⁶. Однако, к сожалению, сильное изотопное разбавление легким водородом, которое имело место в опытах Хаякава и Сугиура, несколько ограничивает значение сделанных ими выводов. К этому следует добавить, что оба изученные катализатора очень близки по свойствам и имеют одинаковую кристаллическую решетку (A2).

Механизм, предложенный Андерсоном и Кембелом, был воспринят и развит в работах Берела с сотрудниками^{24, 38–41}, которые рассматривали стереохимический аспект обсуждаемых реакций. Они считают, что обмен идет через следующие стадии³⁸ (звездочкой обозначен катализатор):



Многократное повторение стадии (2) приводит к образованию высокодейтерированных продуктов. Нетрудно заметить, что эта стадия аналогична «перекатыванию» в механизме Андерсона и Кембела.

Известно, что циклопентан, а значит и промежуточное диадсорбированное соединение, может находиться в единственной конформации. В такой молекуле все атомы водорода по одну сторону кольца попарно лежат в одной плоскости, т. е. являются заслоненными. Таким образом, для циклопентана обязательно образование при обмене промежуточных диадсорбированных соединений в заслоненной конформации. Делается вывод²⁴, что поскольку картина распределения и ход обмена для циклогексана и циклопентана сходны, то должны быть сходными и промежуточные продукты, а значит и в случае циклогексана они находятся в заслоненной конформации. Отсюда вытекает необходимость принять для адсорбированной молекулы циклогексана форму «банны», так как только в этой конформации у циклогексана имеются соседние заслоненные атомы водорода. Этим и объясняется наличие разрыва на кривой распределения после обмена половины атомов. Для перехода реакции на другую сторону кольца необходимо, по мнению Берела⁴⁰, образование промежуточного соединения следующего типа:



Нетрудно видеть, что образование второй связи С—М возможно здесь с любой стороны кольца.

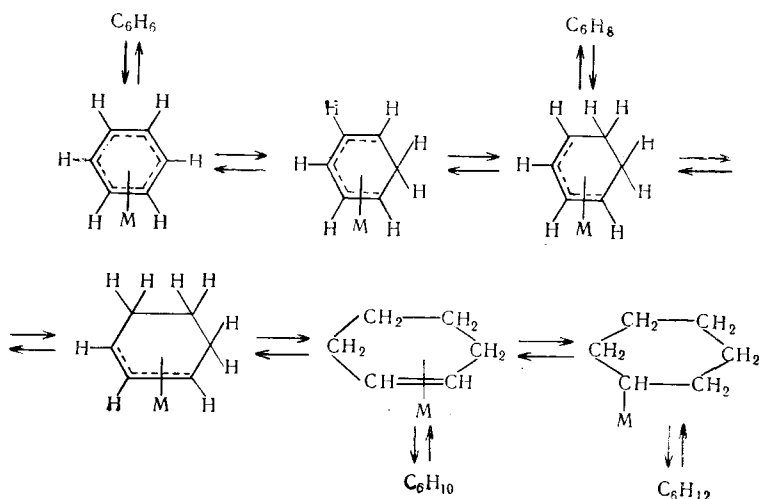
Иначе обстоит дело в случае высших циклических углеводов. Уже начиная с циклогептана в заслоненной конформации могут находиться не только *цис*-, но и *транс*-атомы водорода, хотя и с некоторым напряжением. В циклооктане образование заслоненной конформации в *транс*-положении не требует никакого напряжения. В таких молекулах, очевидно, обмен может без всякого труда распространяться на другую сторону молекулы, и кривая распределения не должна иметь разрывов. Эту точку зрения подтверждают экспериментальные данные Берела и сотрудников²⁴. Если на кривой распределения циклопентана и циклогексана имеются заметные пики, соответствующие 5- и 6-замещенным продуктам, соответственно, то в случае циклогептана подобный пик очень мал, а у циклооктана он практически отсутствует.

Выводам Андерсона и Кембела отвечает изученный Берелом и другими²⁴ характер зависимости распределения продуктов дейтерообмена циклопентана над Pd от температуры. Авторы наблюдали постепенное уменьшение максимума, соответствующего циклопентану $C_5H_5D_5$, по мере повышения температуры от 50 до 170°. Аналогичные результаты были получены для циклогексана над Ni³⁸.

Имеющийся экспериментальный материал убеждает в возможности истолкования механизма дейтерообмена в насыщенных циклических углеводородах с позиций мультиплетной теории катализа. Действительно, повышенное содержание шестизамещенных дейтероциклогексанов при обмене на металлических катализаторах платиновой группы может быть объяснено моделями, в которых кольцо ложится на поверхности плоско, по секстетной схеме^{34, 35, 42}. Авторы настоящей статьи обнаружили⁴³, что циклопентан ведет себя при обмене на металлах совершенно аналогично циклогексану. Для объяснения этого явления была применена дублетно-секстетная схема, разработанная Казанским, Либманом и Платэ^{44, 45}, которая также требует плоского наложения молекулы на поверхность катализатора. Таким образом, повышенное содержание продуктов дейтерообмена состава $C_nH_nD_n$ может быть связано с одновременным обменом всех атомов водорода, расположенных на обращенной к поверхности стороне кольца. Очевидно, что при плоском наложении на поверхность возможно образование молекул циклоалкана и с другим числом атомов дейтерия, чем *n*. Это может происходить, например, при быстрой десорбции циклоалкана с поверхности, когда адсорбированная молекула успевает обменять только часть атомов водорода, прежде чем вновь уйдет в объем. Вторичная адсорбция уже дейтерированных молекул может обеспечить образование продуктов, в которых более половины атомов водорода заменено на дейтерий. Однако относительно небольшой избыток молекул состава $C_nH_nD_n$ по сравнению с другими продуктами обмена^{34, 43} заставляет предположить, что имеет место одновременное протекание реакции по двум механизмам, дублетному и секстетному (или дублетно-секстетному), наложение которых и дает реальную картину распределения³⁵. Естественно, что секстетный механизм может осуществляться только в случае металлов, допускающих структурное соответствие между их кристаллической решеткой и шестичленным кольцом молекулы углеводорода⁴². Аналогичные предположения о наложении различных параллельных процессов делались и ранее^{13, 46}. Возможность дублетного механизма не отрицается в работе Андерсона и Кембела¹³. Следует отметить, что предлагаемый ими механизм и дублетная модель мультиплетной теории не противоречат друг другу.

До сих пор мы не касались природы связи молекулы углеводорода с поверхностью катализатора. В работах ^{47, 48} Руни, Голт и Кембел выдвинули и обосновали с помощью изучения дейтериеобмена различных полиметильных циклоалканов на напыленных металлических пленках представление об образовании промежуточных поверхностных соединений типа π -комплексов. Сущность этих представлений сводится к следующему. Обычный тип связи хемосорбированной молекулы углеводорода с поверхностью металла — это σ -связь, которой соответствует sp^3 -гибридизованный атом углерода. Однако, если в молекуле имеется 3 или более соседних нечетвертичных атома углерода, то возможен переход к sp^2 -гибридизации и делокализация p -электронов, приводящая к образованию молекулярных орбит, которые представляют собой комбинацию p -орбит углеводорода с поверхностными незаполненными d -орбитами металла ⁴⁹. Известная затрата энергии, необходимая для изменения гибридизации, компенсируется прочностью образующейся связи и делокализацией π -электронов. Таким образом, промежуточное соединение образует π -связь с металлом подобно тому, как это имеет место в ферроцене. sp^2 -Гибридизация приводит к тому, что молекула становится планарной и обращается к поверхности какой-то одной стороной. По своей способности образовывать промежуточные соединения с π -связями исследованные ⁴⁸ металлы располагаются в ряд $Pd > Pt > Ni > Rh$.

Развивая эти представления, Руни предположил ⁵⁰, что при дейтериеобмене циклоалканов возможно образование трех промежуточных соединений: сначала образуется алкил с σ -связью, который превращается при отрыве водорода в π -связанный олефин (в процессе этого взаимопревращения происходит $\alpha\beta$ -обмен с одной стороны плоскости кольца), а затем осуществляется его превращение в π -аллильное промежуточное соединение (или соединение с еще более делокализованной π -связью). В соответствии с этим, ароматические углеводороды и 1,3-диены хемосорбируются непосредственно в виде комплексов с π -связями. Пользуясь приводимой ниже схемой, Руни ⁵⁰ объясняет разнообразные реакции циклических углеводородов: гидрогенизацию, дегидрогенизацию, диспропорционирование, изотопный обмен и *цис-транс*-изомеризацию.



В дальнейшем Руни перешел к подчеркиванию роли олефиновой π -связи с противовес σ -связям промежуточного соединения ⁵¹. Вопрос о промежуточных π -комплексах в гетерогенном катализе, главным обра-

зом в применении к неопределенным соединениям, рассмотрен в обзоре Бонда и Уэллса⁵².

Предположение об образовании планарного sp^2 -гибридизованного промежуточного соединения, связанного с поверхностью π -связью, находит интересную аналогию в мультиплетной теории катализа, где принимается, что при адсорбции циклогексана на соответствующих металлах в процессе его дегидрирования образуется секстетный мультиплетный комплекс, плоско налагающийся на поверхность⁴². Хотя молекула образует π -связь только с одним атомом поверхности, это не исключает специфичности различных металлов, и, в частности, влияния геометрических факторов. Специфичность металлов может проявляться в относительной легкости образования σ - и π -промежуточных соединений. Кроме того, кристаллическая упаковка может управлять природой орбит, которые образуют π -связи у индивидуальных атомов металла. В связи с этим, можно предположить, что упомянутый выше секстетный механизм обмена связан с образованием π -комплексного промежуточного соединения, а дублетный механизм соответствует образованию двух σ -связей с поверхностью.

Таковы, в общих чертах, имеющиеся в настоящее время объяснения реакций дейтерообмена циклоалканов на металлах. Кинетика этих реакций в той или иной мере была предметом обсуждения во многих цитированных работах^{13, 37, 38, 48}. Полученные кинетические уравнения не всегда совпадают между собой, но можно отметить их некоторую общую особенность. Обычно скорость обмена

$$\omega \sim p_{C_6H_{12}}^n \cdot p_{D_2}^{-m},$$

причем $n \approx 1$, а $m = 0,6-1$. Таким образом, дейтерий тормозит обмен⁵. Специальному рассмотрению кинетики дейтерообмена циклогексана над Pt, нанесенной на активированный уголь, в статических условиях посвящена работа Равуара⁵³, который нашел, что порядок реакции и кажущаяся энергия активации могут меняться при переходе от температур ниже 100° к более высоким.

2. Реакции на окисных катализаторах

Уже в первой работе, где изучали дейтерообмен циклических углеводородов над окисью хрома¹¹, было показано, что реакции на окисных катализаторах существенно отличаются от реакций на металлах. Из сказанного выше следует, что при дейтерообмене на напыленных металлических пленках определяющую роль играют реакции множественного обмена. На окисных катализаторах, напротив, на первое место выдвигается простой обмен. При этом типе обмена за каждый акт адсорбции обменивается только один атом водорода, после чего молекула десорбируется так, что основными становятся продукты с низким содержанием дейтерия. Энергия активации реакции дейтерообмена на окисных катализаторах, как правило, значительно выше, чем на металлах.

Дейтерообмен циклоалканов, в основном циклогексана, изучали на окиси хрома^{46, 54, 55}; окиси хрома, нанесенной на окись алюминия⁵⁶; на окислах редкоземельных элементов⁵⁷⁻⁵⁹. Было показано, что скорость реакции изотопного обмена значительно превышает скорость дегидрогенизации в сравнимых условиях⁵⁶. Берел с сотрудниками⁴⁶ нашел, что, помимо простого обмена, на окиси хрома имеет место и незначительный множественный обмен (1—2% от общего обмена), а также, по-видимому, особый тип обмена, ответственный за повышенное содержание продуктов с двумя и тремя атомами дейтерия в молекуле. Предпола-

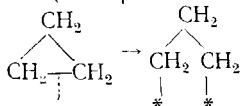
гают, что простому обмену соответствует взаимодействие между моноадсорбированным циклоалканом и атомом дейтерия, адсорбированным на соседнем участке. При этом углеводородный радикал может быть связан с атомом хрома, а водород — с атомом кислорода, причем соответствующий промежуточный продукт имеет несколько карбанионный характер. Незначительный множественный обмен, также имеющий место на окиси хрома, Берел связывает с образованием на поверхности олефинового или π -аллильного комплекса, также включающего атом хрома. Некоторые особенности протекания обмена заставили Берела и Литтлвуда⁵⁵ предположить наличие на поверхности окиси хрома двух типов активных мест. Подобный вывод был сделан Гаджи-Касумовым, Исагулянцем и нами^{60, 61} при изучении соотношения между реакциями дейтерообмена и дегидрогенизации циклогексана в условиях их одновременного протекания на окиси хрома. В этих работах было найдено, что при закономерном возрастании степени дегидрогенизации с увеличением температуры степень обмена проходит через максимум.

Интересно отметить, что хотя дейтерообмен циклических углеводородов имеет преимущественно теоретический интерес, он может приобрести и некоторое практическое значение, так как этот процесс предложено использовать для изотопного обогащения водорода дейтерием^{62–64}.

III. ДЕЙТЕРООБМЕН ЦИКЛОПРОПАНА И ЦИКЛОБУТАНА

Для выяснения механизма дейтерообмена циклоалканов большое значение должны иметь данные, касающиеся двух первых простейших представителей этого ряда — циклопропана и циклобутана. Циклопропан и циклобутан стоят несколько особняком в ряду циклических углеводородов, что связано с большим байеровским напряжением в кольце этих соединений, достигающим в случае циклопропана 10 ккал на одну связь C—C. Такой большой избыток энергии в молекуле может вызывать протекание одновременно с дейтерообменом гидрогенолиза. Однако вероятность гидрогенолиза в очень большой степени зависит от условий проведения реакции и, прежде всего, от выбора катализатора. Так, при проведении реакции циклопропана с дейтерием в присутствии нанесенных на пемзу Pt^{65–67}, Pd^{66, 68}, Rh^{66, 69} и Ir⁶⁹ в интервале температур от 0 до 200° циклопропан практически полностью превращается в *n*-пропан. В то же время на напыленной пленке Rh при —100° обмен и дейтерирование протекают со сравнимыми скоростями¹³, а не окисно-хромовом катализаторе гидрогенолиз становится заметным только после 75 и особенно после 100°, а при более низких температурах не происходит совсем^{46, 54}. На окисно-хромовом катализаторе распределение продуктов обмена хорошо подчиняется вероятностному закону, множественный обмен не наблюдается⁵⁴. Недостаточность данных для реакции на напыленной пленке (см. ¹³) не позволяет, к сожалению, сделать выводы относительно характера распределения. В условиях, которые использовали для проведения этой реакции Бонд и Туркевич⁶⁵ и Бонд и Эдди^{66–69}, происходит, как уже сказано выше, практически полная деквализация циклопропана, и основными продуктами реакции становятся *n*-пропаны с семью и восемью атомами дейтерия в молекуле.

Поскольку в данном случае ход обмена для циклопропана и для *n*-пропана практически одинаков, — одинаковы, по-видимому, и механизмы реакции. Раскрытие цикла происходит, очевидно, уже на первой стадии адсорбции циклопропана (которая является лимитирующей):



Следует отметить, что в сравнимых условиях циклопропан обменивается значительно быстрее других циклических углеводородов.

Более удобно, по-видимому, изучать реакции дейтерообмена циклобутана в силу его большей устойчивости к гидрогенолизу⁷⁰. Опытами по каталитическому гидрированию этилциклобутана было, например, показано⁷¹, что гидрогенолиз этого соединения начинается только при 150°. Несмотря на это, изучение дейтерообмена самого циклобутана было предпринято лишь недавно⁷². До этого исследовались только его производные — этилциклобутан^{39, 46, 54} и 1,1-диметилциклобутан⁵⁰. При проведении изотопного обмена этилциклобутана на окисно-хромовом катализаторе при 200—235° получен полный набор продуктов, содержащих от 1 до 12 атомов дейтерия, а также небольшое количество продуктов с массой, превышающей на 1—4 единицы молекулярный вес полностью дейтерированного этилциклобутана⁵⁴. Это свидетельствует о частичном раскрытии кольца. Картина распределения продуктов дейтерообмена отвечает преобладанию простого обмена. Множественный обмен представлен сравнительно слабо. При обмене на напыленный никелевой пленке также наблюдается частичный гидрогенолиз, а сам обмен является множественным³⁹.

Интересно отметить, что при проведении реакции 1,1-диметилциклобутана на пленке Pd обменивались лишь четыре атома водорода. Руни⁵⁰ приписывает это тому, что в случае циклобутана образование промежуточных α, β -диадсорбированных соединений олефинового типа должно быть затруднено, так как циклобутен менее устойчив, чем циклоалкены с большим кольцом. Образование промежуточного соединения аллильного типа с π -связью также затруднено из-за напряжения, которое оно должно вызывать в кольце циклобутана. Дейтерообмен 1,1-диметилциклобутана в описываемой работе проводили при 68°. Повышение температуры до 150° вызывало селективный крекинг до 2,2-диметилбутана.

Савиным и авторами⁷² было показано, что при обмене самого циклобутана с дейтерием на напыленных пленках Pt, Pd, Ni, W и Mo при температурах от 0 до 171° на всех металлах, кроме палладия, протекает интенсивный множественный обмен. В этой работе найдено, что, независимо от типа кристаллической решетки металла, на котором протекает обмен, на кривой распределения дейтеропродуктов нет нарушения непрерывности при переходе от $C_4H_4D_4$ к $C_4H_3D_5$. Это находится в соответствии со структурными взглядами мультиплетной теории, согласно которым между названными металлами и молекулой циклобутана нет структурного соответствия и, следовательно, невозможен процесс, при котором сначала обмениваются атомы водорода по одну сторону плоскости кольца, а потом — по другую. В то же время эти данные противоречат стереохимическим представлениям Берела, о которых говорилось выше, так как, согласно этим представлениям, кривая распределения должна была бы иметь некоторый промежуточный максимум, соответствующий наполовину обмененному циклобутану. Было отмечено⁷², что обмен циклобутана сопровождается частичным гидрогенолизом, наиболее интенсивным в случае Ni. Однако, поскольку этот процесс был более медленным, чем обмен, при малых временах контакта он сравнительно мало влиял на картину распределения. Над Pt гидрогенолиз не был обнаружен.

* * *

Исследование дейтеро-водородного обмена представляет собой эффективный метод установления механизма взаимодействия циклоалканов с поверхностью катализатора. Особенно интересным представляет

ся прямое сопоставление реакций гидрогенизации и дейтерообмена, позволяющее глубже проникнуть в механизм этих процессов. Несомненным свидетельством внимания ученых, работающих в области катализа, к рассмотренным проблемам служит растущее число исследований, посвященных этому и смежным вопросам.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Farkas, L. Farkas, E. K. Ridiel, Proc. Royal Soc., **A166**, 630 (1934).
2. F. Hartog, J. H. Tebben, P. Zweitering, Actes du Deuxieme Congres International de Catalyse, Paris, 1961, vol. I, p. 1229.
3. C. Kamball, J. Chem. Soc., **1956**, 735.
4. C. Kamball, Proc. Chem. Soc., **1960**, 264.
5. J. R. Anderson, Rev. Pure and Appl. Chem., **7**, 165 (1957).
6. C. Kamball, Adv. in Catalysis, **11**, 223 (1959); Сб. Катализ. Вопросы избирательности и стереоспецифичности катализаторов, ИЛ, 1963, стр. 247.
7. C. Horrex, M. Polanyi, Mem. Proc. Manchester Lit. and Phil. Soc., **80**, 33 (1935—1936).
8. C. Horrex, R. K. Greenhalgh, M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., **35**, 511 (1939).
9. A. Farkas, L. Farkas, Там же, **35**, 917 (1939).
10. L. Farkas, A. Farkas, Nature, **143**, 244 (1939).
11. А. А. Баландин, З. В. Харина, Р. В. Тейс, ДАН, **53**, 719 (1946).
12. C. Kamball, Proc. Royal Soc., **A207**, 539 (1951).
13. J. R. Anderson, C. Kamball, Там же, **A226**, 472 (1954).
14. J. R. Anderson, C. Kamball, Там же, **A223**, 361 (1954).
15. O. Beeck, A. E. Smith, A. Wheeler, Там же, **A177**, 62 (1940).
16. O. Beeck, Rev. Mod. Phys., **17**, 61 (1945).
17. J. R. Anderson, B. G. Baker, J. V. Sanders, J. Catalysis, **1**, 443 (1962).
18. H. Singleton, J. Phys. Chem., **60**, 1606 (1956).
19. A. S. Porter, F. C. Tompkins, Proc. Royal Soc., **A217**, 544 (1953).
20. W. M. H. Sachtler, G. Dorgelo, W. van der Knaap, J. Chim. Phys. Biol., **51**, 491 (1954).
21. G. Turner, E. Bauer, Electron Microscopy, Academic Press, 1962, vol. I, DD3.
22. W. M. H. Sachtler, G. Dorgelo, R. Jongepier, J. Catalysis, **4**, 100 (1965).
23. Physics of thin films, Advances in research and development, Academic Press, 1963.
24. R. L. Burwell, B. K. C. Shim, H. C. Rowlinson, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5142 (1957).
25. Б. Треннел, Хемосорбция, ИЛ, 1958, стр. 276.
26. А. А. Баландин, Усп. химии, **31**, 1265 (1962).
27. М. А. Авдеенко, Г. К. Боресков, К. Н. Жаворонкова, ДАН, **133**, 1354 (1960).
28. Я. Х. де Бур, Сб. Катализ. Некоторые вопросы теории и технологии органических реакций, ИЛ, 1959.
29. B. M. W. Trapnell, Trans. Faraday Soc., **51**, 368 (1955).
30. Н. А. Шишаков, ЖЭТФ, **22**, 241 (1952).
31. J. W. Hightower, C. Kamball, J. Catalysis, **4**, 363 (1965).
32. J. Erkelens, A. K. Galwey, C. Kamball, Proc. Royal Soc., **A260**, 273 (1961).
33. T. Hayakawa, T. Sugiura, Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 190 (1958).
34. А. А. Баландин, Б. С. Гудков, Р. М. Федорович, ДАН, **155**, 626 (1964).
35. А. А. Баландин, Б. С. Гудков, Тезисы докладов на Всес. совещ. по глубокому механизму каталитических реакций, Изд. АН СССР, М., 1964, стр. 68.
36. Б. С. Гудков, А. А. Баландин, Е. П. Савин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1120.
37. T. Hayakawa, T. Sugiura, Bull. Chem. Soc. Japan, **31**, 180, 186 (1958).
38. R. L. Burwell, R. H. Tuxworth, J. Phys. Chem., **60**, 1043 (1956).
39. H. C. Rowlinson, R. L. Burwell, R. H. Tuxworth, Там же, **59**, 225 (1955).
40. R. L. Burwell, Chem. Rev., **57**, 895 (1957).
41. R. L. Burwell, Adv. in Catalysis, **9**, 13 (1957).
42. А. А. Баландин, Мультиплетная теория катализа, ч. I, Изд. МГУ, 1963.
43. Б. С. Гудков, А. А. Баландин, ДАН, **165**, 1105 (1965).
44. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, ДАН, **57**, 571 (1947).
45. А. Л. Либерман, Кинетика и катализ, **5**, 128 (1964).
46. R. L. Burwell, A. B. Littlewood, M. Cardew, G. Pass, C. T. H. Stoddart, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6272 (1960).
47. J. J. Rooney, F. G. Gault, C. Kamball, Proc. Chem. Soc., **1960**, 407.
48. F. G. Gault, J. J. Rooney, C. Kamball, J. Catalysis, **1**, 255 (1962).

49. Г. Джаффес, Усп. химии, **26**, 1061 (1957).
50. J. J. Rooney, J. Catalysis, **2**, 53 (1963).
51. J. J. Rooney, G. Webb, Там же, **3**, 488 (1964).
52. G. C. Bond, P. B. Wells, Adv. in Catalysis, **15**, 91 (1964).
53. J. Ravoire, Chim. mod., **4**, 59 (1959).
54. C. T. H. Stoddart, G. Pass, R. L. Burwell, J. Am. Chem. Soc., **82**, 6284 (1960).
55. R. L. Burwell, A. B. Littlewood, Там же, **78**, 4170 (1956).
56. И. В. Трофимова, Кандид. диссертация, МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1952.
57. X. М. Миначев, Э. Г. Вакк, Р. В. Дмитриев, Изв. АН СССР, ОХИ, **1962**, 1086.
58. X. М. Миначев, Э. Г. Вакк, Р. В. Дмитриев, Е. А. Наседкин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1964**, 421.
59. X. М. Миначев, Э. Г. Вакк, Г. В. Дмитриев, Е. А. Наседкин, Ю. А. Федюнин, Там же, **1965**, 618.
60. В. С. Гаджи-Касумов, Б. С. Гудков, Г. В. Исагулянц, А. А. Баландин, Сб. Методы исследования катализаторов и каталитических реакций, Изд. СО АН СССР, 1965, т. I, стр. 182.
61. В. С. Гаджи-Касумов, Б. С. Гудков, Г. В. Исагулянц, А. А. Баландин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1121.
62. H. S. Taylor, Ам. пат. 2690381 (28.9.1954); С. А., **49**, 6748h (1955).
63. D. R. Augood, Nature, **178**, 754 (1956).
64. J. D. Maloney, G. F. Quinn, N. S. Ray, Natl. Nuclear Energy Ser., Div II, **4 F**, 99 (1955); цит. по С. А., **50**, 3104 (1956).
65. G. Bond, J. Turkewich, Trans. Faraday Soc., **50**, 1335 (1954).
66. G. Bond, J. Addy, Adv. Catalysis, **9**, 44 (1957); Г. Бонд, Дж. Эдди, Сб. Катализ, Труды I межд. конгресса, ИЛ, 1960, стр. 55.
67. J. Addy, G. Bond, Trans. Faraday Soc., **53**, 388 (1957).
68. J. Addy, G. Bond, Там же, **53**, 368 (1957).
69. J. Addy, G. Bond, Там же, **53**, 383 (1957).
70. М. Ю. Лукина, Усп. химии, **32**, 1425 (1963).
71. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, ДАН, **74**, 263 (1950).
72. Б. С. Гудков, А. А. Баландин, Е. П. Савин, ДАН, **162**, 843 (1965).

Ин-т органической химии
им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва