

Селективное гидрирование ненасыщенных кетонов и ацетиленовых спиртов

Э.М.Сульман

Тверской политехнический институт

170026 Тверь, наб. А.Никитина, 22, факс (082) 221-6292

Проанализированы данные по селективному гидрированию ненасыщенных кетонов и ацетиленовых спиртов. Обобщены требования к выбору селективнодействующих каталитических систем. Рассмотрены пути восстановления кислородсодержащих соединений и факторы, влияющие на их направление. Библиография – 177 ссылок.

Оглавление

I. Введение	981
II. Селективное гидрирование ненасыщенных кетонов	981
III. Селективное гидрирование ацетиленовых спиртов	987

I. Введение

В последние годы вопросы селективности выделились в ряд первоочередных проблем катализа. Высокая селективность наряду с активностью и стабильностью является важнейшей характеристикой катализатора.^{1,2} Селективность характеризуется отношением скорости накопления целевого продукта к суммарной скорости превращения одного из исходных веществ в разных направлениях при данных температуре и составе реакционной смеси.³ При снижении селективности катализатора образуются побочные вещества, загрязняющие целевой продукт, что ведет к большим затратам на его очистку, к перерасходу сырья и энергии, к нарушению экологической ситуации в связи с увеличением количества сточных вод и вредных газовых выбросов.⁴ Среди каталитических процессов важнейшим и интереснейшим в практическом и теоретическом отношении является каталитическое гидрирование, которое широко используется в производстве мономеров и полупродуктов, лекарственных препаратов и т.д.

Предлагаемый вниманию читателей обзор посвящен рассмотрению процессов восстановления непредельных кетонов и ацетиленовых спиртов разного строения, а также выбору и конструированию селективнодействующих каталитических систем.

Сульман Э.М. Доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой биотехнологии и химии Тверского политехн. ин-та. Область научных интересов: химическая кинетика и катализ. Телефон (082) 224-9317.

Дата поступления 12 мая 1994 г.

II. Селективное гидрирование ненасыщенных кетонов

1. Гидрирование α,β -ненасыщенных кетонов

Все катализаторы, применяемые при восстановлении двойных связей непредельных кетонов, можно разделить на две группы, в одну из них входят в качестве основного компонента или модификатора платиновые металлы, а в другую — Ni, Co, Cu.

Гидрогенизация метилвинилкетона (МВК), бензалькетона (БА) и бензальацетофенона (БАФ) идет селективно на Rh/Al₂O₃, оксидах Pt и Pd, коллоидной Pt, Pd/C, Ru/C, скелетных Ni и Co (см.^{5–10}). При этом последовательно насыщаются этиленовая связь, кетогруппа и бензольное ядро. В работах^{7,11} отмечается, что порядок реакции гидрирования C=C-связей α,β -ненасыщенных кетонов близок к нулевому. Показано, что еноны, имеющие два или более заместителей у атомов углерода этиленовой связи, восстанавливаются с низкими выходами.¹²

С повышением температуры гидрирование БА замедляется,¹¹ что связано с большой адсорбцией субстрата на контакте и с вытеснением бензальацетоном водорода с его поверхности. Введение галогенсодержащих добавок к Ni-катализаторам также тормозит гидрирование БА, особенно по группе C=O.

Для установления зависимости между реакционной способностью ненасыщенных кетонов МВК, БА и БАФ, взятых в качестве модельных веществ, и их химическим строением были проведены расчеты термодинамических функций (без учета влияния растворителя и катализатора в стандартных условиях) — изменений энергии Гиббса (ΔG_{298}°) и энтальпии (ΔH_{298}°) реакции гидрирования и порядка связи ($\rho_{C=C}$). Полученные данные были затем сопоставлены со скоростью гидрирования этих кетонов на скелетном никеле.^{13,14}

Удельные скорости ($W_{уд}$) гидрогенизации МВК, БА и БАФ на скелетном Ni в этаноле и диоксане коррелируют с

величинами ΔG_{298}° и $p_C = c$. Это привело авторов работ^{13–15} к простым корреляционным уравнениям

$$W_{уд} = W'_0 \exp(-K' \Delta G_{298}^\circ), \quad (1)$$

$$W_{уд} = W''_0 \exp(-K'' p_C = c).$$

Экспериментальные данные по гидрированию С=С-связей ненасыщенных кетонов формально хорошо описываются уравнением

$$W_i = \frac{k_i x_i}{1 + Q_i x_i} \quad (2)$$

где W_i — скорость реакции при единичных начальных концентрациях субстрата и катализатора; k_i и Q_i — кинетический и адсорбционный параметры; $x_i = c_i/c_0$ (c_i — концентрация i -го компонента, c_0 — начальная концентрация субстрата). Необходимость учета адсорбции МВК, БА и БАФ следует из специально поставленных экспериментов по гидрированию смеси кетонов.¹⁵

Эмпирическое уравнение (1) позволило предсказать начальные скорости восстановления ненасыщенных кетонов С₁₃ и С₁₈ в стандартных условиях, которые впоследствии были подтверждены экспериментально. Отклонение расчетных значений от экспериментальных составило 15%.¹⁶

При гидрировании окиси мезитила на Pt-катализаторах в зависимости от условий ведения процесса восстанавливается либо связь С=С (40°C), либо эта связь и кетогруппа. В мягких условиях (атмосферное давление Н₂, 25°C) на Pt/C гидрировалась только С=С-связь.^{17,18} В присутствии бориды платины окись мезитила гидрируется менее селективно.¹⁹

Палладиевые катализаторы (Pd/SiO₂, Pd/C, Pd-чернь) также селективно ведут процесс образования метилизобутилкетона в газовой и жидкой фазах (метанол, этанол).^{20–23} Обнаружена высокая селективность восстановления С=С-связей α,β -ненасыщенных кетонов на Pd/C при невысоких температуре и давлении водорода (75°C, 0.5 МПа).²⁴ Гидрирование окиси мезитила на Pd/Al₂O₃ селективно протекает при 40°C (выход продукта гидрирования 99%).²³ Повышение температуры до 210°C приводит к образованию метилизобутилкарбинола, т.е. наряду с двойными связями восстанавливается и С=О-группа. Кроме того, обнаружен продукт дегидратации и последующего гидрирования метилизобутилкарбинола — 2-метилпентан. В работе²⁵ изучены кинетика и механизм селективной гидрогенизации окиси мезитила в метилизобутилкетон на промышленном Pd-катализаторе в паровой фазе в проточно-циркуляционной системе. Показано, что все экспериментальные данные хорошо описываются уравнением

$$W = \frac{k_1 P_1 P_{H_2}^{1/2}}{P_{H_2}^{1/2} + k_2 P_1 + k_3 P_2^2} \quad (3)$$

где P_1 и P_2 — парциальные давления окиси мезитила и метилизобутилкетона, k_1, k_2, k_3 — константы. Из анализа данных Н/Д-изотопного обмена окиси мезитила и метилизобутилкетона предложена стадийная схема процесса, включающая образование полугидрированной формы.²⁵

Так же, как и для гидрирования метилвинилкетона, в качестве катализатора селективного восстановления окиси мезитила используют контакты на основе Rh,^{8,9,26} а для увеличения скорости реакции модифицируют Rh-, Pt- и Pd-контакты редкоземельными элементами (Y, Er, Yb).^{27,28} Активны и селективны в реакции гидрогенизации окиси мезитила и метилвинилкетона азотсодержащие комплексы Rh²⁹ и комплексы Ru, Rh и Pd с фосфинами.³⁰ Авторы работы²⁹ сравнивали активность Rh/C-катализаторов и комплексов Rh с *N*-фенилантрапиновой кислотой и тирозином в гидрировании α,β -непредельных кетонов и обнаружили, что активность гомогенных катализаторов значительно выше активности гетерогенных Rh/C-катализаторов.

При восстановлении α,β -непредельных кетонов на Rh, Ru, Pd и Pt, нанесенных на уголь, показано, что кетон гидрируется как непосредственно по связи С=С, так и путем присоединения водорода в 1,4-положение еноновой системы.^{10,31}

Большое число работ^{32–37} посвящено гидрированию окиси мезитила на Ni. В присутствии скелетного Ni в растворителях разной природы гидрируются и С=С-связь, и карбонильная группа,^{38,39} т.е. восстановление протекает неселективно. Предполагают, что лимитирующей стадией является реакция, протекающая на поверхности между хемосорбированным в атомарной форме водородом и адсорбированным или неадсорбированным субстратом.³⁸ Использование нанесенных никелевых катализаторов (30% Ni/Al₂O₃, 160–196°C, без растворителя) позволяет достичь выхода метилизобутилкетона более 96%.³⁷

Модифицирование Ni-катализаторов галогенидами металлов I, II и III групп способствует повышению селективности процесса относительно насыщения С=С-связей.^{35,36,40} В соответствии с данными работы⁴¹ модифицирование рассматривается как общее явление, включающее и промотирование, и отравление катализаторов. В патенте³³ в качестве модификаторов скелетного Ni рекомендуются NiI₂, ZnI₂, CdI₂, FeBr₂, CdBr₂, CoCl₂. При этом выход метилизобутилкетона достигает 94%. Авторы работы,⁴⁰ сопоставляя результаты гидрирования окиси мезитила на «отравленном» KI и «неотравленном» скелетном Ni, пришли к выводу о более слабой адсорбции на катализаторе окиси мезитила, чем водорода.

Эксперименты показывают, что экранированная двойная связь окиси мезитила гидрируется с такой же скоростью, что и концевая С=С-связь метилвинилкетона.⁴² После поглощения 1 моля Н₂ при 42°C и атмосферном давлении водорода с высокой степенью селективности образуется насыщенный кетон. Повышение давления до 6 МПа приводит к восстановлению помимо С=С-связей также и С=О-группы, причем второй моль Н₂ поглощается очень медленно. Показано, что изолированная двойная связь 2-метилпент-1-ен-4-она гидрируется в 4 раза медленнее, чем С=С-связь окиси мезитила.

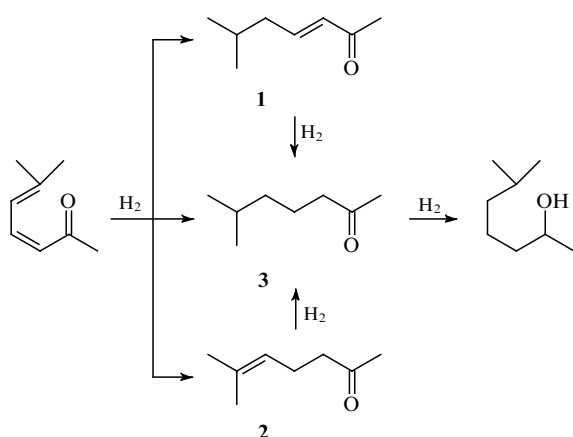
На медных контактах окись мезитила гидрируется недостаточно селективно.^{43,44} Наиболее высокий выход метилизобутилкетона (86.5%) был получен при 180–220°C, молярном отношении водород:субстрат, равном ~1.2, на смеси оксидов Cu_x–Cr_x–Mn, нанесенных прямо на носитель, обработанный раствором Н₂CrO₄. Более селективно процесс протекает на гомогенных катализаторах — соединениях Cu с добавками LiAlH₄.⁴⁵

2. Гидрирование полиенонов

Усложнение системы сопряжения ненасыщенных кетонов еще на одну двойную связь вызывает большее разнообразие в продуктах гидрирования. Так, восстановление 6-метилгепта-3,5-диен-2-она на Pd/CaCO₃ в гексане при атмосферном давлении водорода и комнатной температуре приводит к образованию 67.6% 6-метилгепт-3-ен-2-она и 30.2% 6-метилгептан-2-она,⁴⁶ т.е. присоединение Н₂ идет первоначально по связи С(5)=С(6), а затем по связи С(3)=С(4). Гидрирование диенового спирта на этом же катализаторе обуславливает первоочередное насыщение связи С(3)=С(4). По-видимому, функциональные группы влияют на ориентацию диенона на поверхности катализатора.

При гидрировании диенонов в присутствии модифицированных катализаторов водород присоединяется сначала по связи С(3)=С(4), а затем по связи С(5)=С(6). Изменению селективности действия Pd-катализатора под влиянием различных модификаторов посвящена работа⁴⁷. В процессе гидрирования 6-метилгепта-3,5-диен-2-она образуются еноны **1** и **2** и 6-метилгептан-2-он (**3**) (схема 1). Для выяснения пути получения насыщенного кетона гидрирование про-

Схема 1



водили на 5% Pd/CaCO₃, 1% Pd/Al₂O₃ и 1% Pd/TiO₂ при давлении 1–5 МПа. При гидрировании на Pd-катализаторах без модификатора образованию кетона **3** предшествует кетон **1**. Модифицирование контактов Cd содействует преимущественному присоединению H₂ по связи C(3)=C(4). При гидрировании 6-метилгепта-3,5-диен-2-она на Rh-контактах (Rh/Al₂O₃) с добавкой Pb от 0.01 до 1% в метаноле при T = 70°C и P_{H₂} = 5 МПа и на Rh–Ru-катализаторах (2–5% металла), нанесенных на носители (оксиды Al, Ti, Zn, Zr, Si и алюмосиликат, модифицированные 0.01–1% Pb, Sn, Cd или Bi),⁴⁸ преимущественно образуется енон **2**. Иными словами, в первую очередь, как и при использовании модифицированных Pd-катализаторов, насыщается связь C(3)=C(4).

Направление процесса восстановления двойных связей в диеновой системе определяется не только количеством этих связей и природой катализатора и модификатора, но и характером заместителей в диеновой группировке. Так, у циннамальацетона, в котором диеновая группа связана с арильным радикалом, на Pd-черни сначала насыщается связь C(3)=C(4), а затем C(5)=C(6).⁴⁹

Псевдоионон — 6,10-диметилундека-3,5,9-триен-2-он (A₁, ненасыщенный кетон C₁₃) — наряду с диеновой группой содержит изолированную двойную связь в положении 9,10. В разных патентах имеются сведения по синтезу гексагидропсевдоионона — 6,10-диметилундекан-2-она (A₄, насыщенный кетон C₁₃) — на 5% Pd/C, 5% Pd/CaCO₃, Pd/шелк и Rh/шелк (50–70°C, P_{H₂} ≤ 7 МПа, выход 92.5–96%).^{50–53}

При жидкофазном гидрировании A₁ на 5% Pd/C отмечено образование продуктов разной степени насыщения: 3,4-дигидропсевдоионона (цис- и транс-геранилацетон), 5,6-дигидропсевдоионона (A₂), 3,4,5,6-тетрагидропсевдоионона (A₃, цитронеллилацетон), цис- и транс-изомеров 3,4,9,10-тетрагидропсевдоионона.⁵⁴ Хроматографический анализ, используемый авторами,⁵⁴ не только показал наличие этих продуктов в реакционной смеси, но и подтвердил предположение о преимущественно стадийном механизме гидрирования кетона A₁. После поглощения одного моля H₂ образуется 70% кетона A₂, а после поглощения двух молей H₂ — 93% кетона A₃.

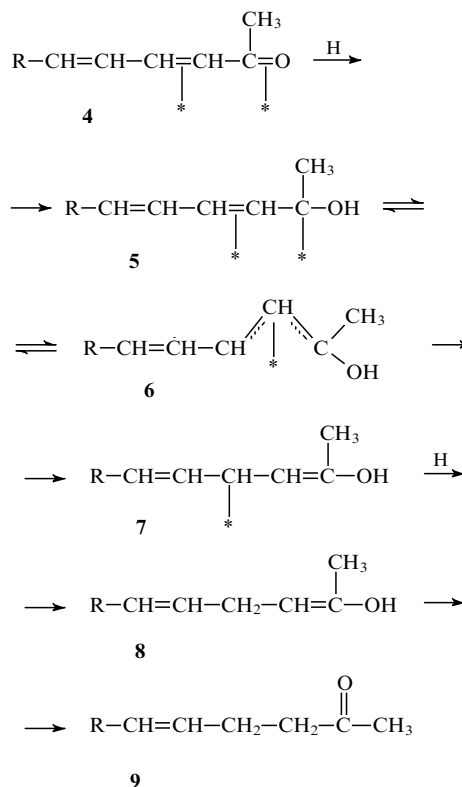
В полиненасыщенных и диеновых кетонах на Ni- (см.⁵⁵) и Co-катализаторах⁵⁶ так же, как и на Pd-контактах,⁴⁶ водород присоединяется преимущественно по двойной связи C(5)=C(6) и в меньшей степени по связи C(3)=C(4). Модифицирование Ni- и Co-катализаторов металлическими Pb, Cd и Zn^{48, 49, 55–59} или их катионами^{60–62} способствует изменению направления гидрирования диенона: водород присоединяется по двойной связи C(3)=C(4), сопряженной с кетогруппой. Используемые катализаторы — скелетные, черни, нанесенные на носители (TiO₂, Ca₃(PO₄)₂, V₂O₅, ZnO, Al₂O₃ и MoO₃). Носитель, не изменяя направления процесса, влияет на активность контакта.⁵⁷ Гидрирование проводится

при температуре от 20 до 125°C и давлении водорода от атмосферного до 10.1 МПа, количество модификатора колеблется от 0.01 до 60% по отношению к массе контакта. Модификатор, не только влияет на направление реакции, но и снижает активность контакта, и значительно замедляет гидрирование карбонильной группы.^{49, 59, 62} Действие добавок нельзя свести только к отравлению катализатора, они промотируют его. В жестких условиях карбонильная группа восстанавливается и на модифицированных контактах.⁵⁹ Диеноны (гепта-3,5-диен-2-он, 6-метилгепта-3,5-диен-2-он) и кетон A₁, в молекулах которых содержится диеновая группа, ведут себя на модифицированных и немодифицированных контактах аналогичным образом. Это свидетельствует об общем характере найденной закономерности: при гидрировании на модифицированных неорганическими соединениями катализаторах водород первоначально присоединяется в положение 3,4. Введение пиридина приводит к аналогичным результатам.⁵⁷

Обнаружено влияние строения диенона на направление присоединения водорода.⁵⁹ Так, при гидрировании гепта-3,5-диен-2-она и 6-метилгепта-3,5-диен-2-она на модифицированном свинцом Ni-катализаторе образуются соответственно гепт-3-ен-2-он, гепт-5-ен-2-он и 6-метилгепт-5-ен-2-он. Следовательно, в последнем случае водород присоединяется только по связи C(3)=C(4). По-видимому, это обусловлено наличием заместителя у атома C(6) и иной ориентацией молекулы диенона относительно поверхности катализатора.

Двойные связи диенона могут насыщаться независимо или путем 1,4-присоединения водорода к еноновой группе. Действительно, по связи C(3)=C(4), сопряженной с карбонильной группой, водород может присоединяться в положение 1,4 еноновой системы с промежуточным образованием енола⁶⁰ (схема 2). Согласно этой схеме конечному продукту — кетону со связью C(5)=C(6) — предшествует енол **8**, который получается из диадсорбированного субстрата **4** через последовательное образование на поверхности катали-

Схема 2



* — активный центр поверхности.

затора полугидрированного комплекса **5**, π -аллильного комплекса **6**, σ -производного **7**, енола **8**. Эта схема подтверждается методом дейтерообмена. В присутствии немодифицированного катализатора енол не образуется.

Результаты этих исследований показывают, что изменение состава активной поверхности катализатора вследствие модифицирования приводит к изменению его ориентирующего действия и механизма присоединения водорода к диенону.

В работах ^{16, 63, 64} представлены данные по гидрированию псевдоиона в условиях, исключающих диффузионное торможение. Для повышения селективности действия Ni-контактов авторы работ ^{63, 64} использовали различные модификаторы. Так, при изучении действия таких модификаторов, как K_2SO_4 , KCl, KBr и KI, было найдено, ⁶³ что наибольшей селективностью в гидрировании C=C-связей псевдоиона обладает KI, при этом все исследованные модификаторы можно расположить в ряд $K_2SO_4 < KCl < KBr \ll KI$.

При использовании галогенидов Zn и Cd в катализаторе были найдены продукты присоединения водорода к двойной связи C(3)=C(4) псевдоиона. В ряду $Fe^{2+} - Co^{2+} - Ni^{2+}$ максимальной каталитической активностью обладает элемент с наибольшим порядковым номером.

ИК-Спектры псевдоиона, снятые после добавления $CoCl_2$ или $NiCl_2$, свидетельствуют о взаимодействии модификатора с диеновой системой кетона — наблюдается перераспределение интенсивностей полос поглощения, характерных для C=O-группы и C=C—C=C-связей. ¹⁶ По-видимому, ионы переходных металлов защищают кетонную группу от превращения в спиртовую.

Для определения оптимальных условий гидрирования ненасыщенного кетона A_1 на каталитической системе Ni—Co в изопропанол и детализации механизма реакции была изучена кинетика гидрогенизации в статической системе при варьировании параметров ведения процесса. ^{65, 66}

Установлено, что реакция протекает по последовательно-параллельной схеме (реакции (1)–(4), схема 3). Помимо этих реакций имеет место также реакция превращения насыщенного кетона A_4 в насыщенный спирт A_5 : $A_4 \rightarrow A_5$. Селективность гидрирования C=C-связей кетона A_1 снижалась с повышением температуры и давления водорода. Наибольшая селективность по кетону A_4 составила 95–96%.

Гидрирование полиеновых кетонов C_{13} и C_{18} в динамическом режиме на каталитической системе Ni—Co приводит к накоплению в катализаторе значительных количеств насыщенных спиртов, ⁶⁷ вероятно, в результате влияния на этот процесс внутренне-диффузионного торможения. ⁶⁸

Для гидрогенизации диенонов наряду с гетерогенными применяют и гомогенные катализаторы, например комплексы Co, ^{69, 70} которые более селективны в образовании насыщенных кетонов.

Существенное влияние на насыщение полиенона на разных катализаторах может оказывать начальная концентрация субстрата и природа растворителя. При увеличении концентрации раствора кетона с 10 до 50% наблюдается снижение скорости реакции. ⁵⁷ Это можно связать с вытеснительной адсорбцией диенона водородом с поверхности катализатора и с осложнением процесса из-за диффузии

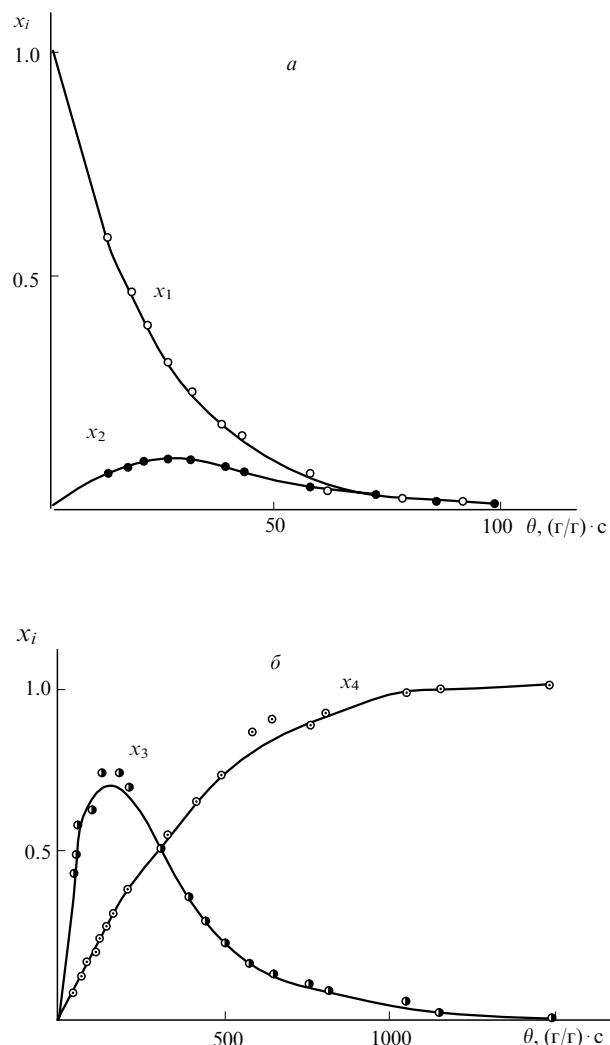


Рис. 1. Состав катализатора при гидрировании кетона A_1 на Pd/C ($T = 50^\circ C$, парциальное давление водорода равно 2 МПа). Сплошные линии — расчет, точки — эксперимент.

водорода.

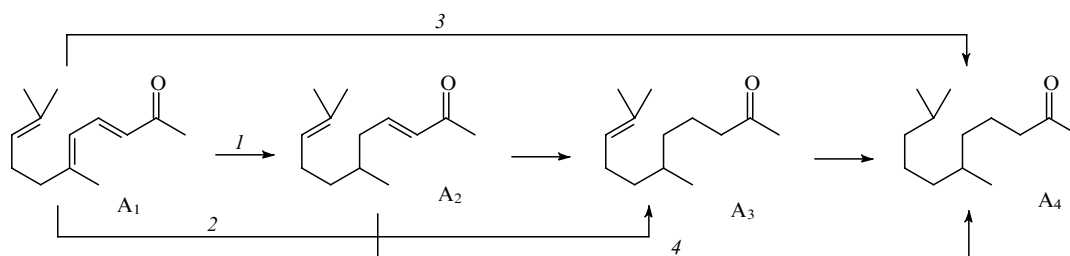
Экспериментальные данные по исследованию кинетики гидрирования кетона A_1 в изопропанол на 2% Pd/C описываются линейной зависимостью ^{16, 71–74}

$$\tau_{0.5} \sim q^n \quad (n = 1), \quad (4)$$

где $\tau_{0.5}$ — время полупревращения кетона A_1 ; $q = c_0/c_k$ (c_0 — начальная концентрация субстрата, c_k — количество катализатора).

Наличие такой зависимости позволило ввести приведенное время $\theta = t(c_k/c_0)$, при этом данные, полученные при разных значениях c_k , могут быть сведены воедино (рис. 1).

Схема 3



Для описания экспериментальных данных были использованы разные кинетические модели.⁷⁵

При применении уравнения

$$W_i = k_i x_i \quad (5)$$

для описания кинетики последовательного превращения ненасыщенного кетона A_1 в насыщенный кетон A_4 получены систематические отклонения расчетных данных от экспериментальных. Это, а также возможность непосредственного присоединения двух и трех молей H_2 к кетону A_1 потребовало рассмотрения параллельно-последовательной схемы 3. Отмечено, что при последовательном превращении кетона A_1 в A_4 (по данным хроматографического анализа) первый моль H_2 преимущественно присоединяется к $C(5)=C(6)$ -связи кетона A_1 и в незначительной степени к $C(3)=C(4)$ - и $C(9)=C(10)$ -связям. Кроме того, специальными экспериментами была показана необходимость учета при конструировании кинетической модели адсорбции кетона A_3 . По данным статистической обработки наилучшие результаты получены с использованием уравнения (2) и параллельно-последовательной схемы 3 (реакции (1)–(3)) с учетом адсорбции кетона A_3 . Расчетные кривые, полученные по уравнению (2), хорошо согласуются с экспериментальными (см. рис. 1).

В случае применения 5% Pd/C гидрирование кетона A_1 в динамическом режиме протекало неселективно с образованием насыщенного спирта. Это объясняется влиянием внутренне-диффузионного торможения на восстановление этого кетона на Pd/C и лиофилизацией системы при использовании в качестве носителя угля.⁷⁶

В качестве растворителя для гидрирования псевдоионона (кетон A_1) применяли этанол^{54,76} и метанол.^{53,57,59} Авторами работ^{16,64} при изучении селективного гидрирования этого соединения на каталитической системе Ni–Co было установлено, что на селективность процесса существенное влияние оказывает природа растворителя (исследовались спирты C_1 – C_4 нормального и изостроения с добавками H_2O). По скорости накопления кетона A_4 все изученные растворители располагаются в ряд $MeOH > EtOH > n-PrOH + 15\% H_2O > i-PrOH + 5\% H_2O > i-PrOH > n-PrOH > i-BuOH > n-BuOH$. Оптимальные активность и селективность (94%) каталитической системы Ni–Co по отношению к $C=C$ -связям кетона A_1 были достигнуты в изопропанол. Это объясняется тем, что изопропанол склонен к наименьшей адсорбции на металлах VIII группы и в меньшей степени ослабляет взаимодействие между кетоном и $CoCl_2$ в объеме раствора.

Кинетика гидрирования β -ионона на Pd- и Ni-катализаторах исследовалась как в открытой, так и в закрытой системах при варьировании условий ведения реакции и природы растворителя.^{77–80}

Представляют интерес публикации по гидрированию полиненасыщенных кетонов более сложного строения.^{81–87} В работе⁸² описывается способ получения высших насыщенных кетонов на катализаторе Pd/ Al_2O_3 с содержанием Pd от 0.05 до 5 мас.%. Выход 6,10,14-триметилпентадекан-2-она (A_8 , насыщенный кетон C_{18}) достигал 95%. Для селективного восстановления полиненасыщенных кетонов до насыщенных был выбран эффективный промышленный катализатор на

основе Pd (ШПАК-0.5, 0.5% Pd/ Al_2O_3).^{16,84–87} Компоненты Pd/ Al_2O_3 и Al_2O_3 , используемые для его приготовления, были исследованы различными физико-химическими методами (ИК-спектроскопия, рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), протяженная тонкая структура рентгеновских спектров поглощения (ПТСРСП), электронная микроскопия, адсорбционный, аналитический, рентгеновский). По данным ПТСРСП отмечено,⁸⁸ что при нанесении палладия происходит удлинение расстояния Pd–Pd на 0.007 нм, которое обусловлено необходимостью «вписаться» в структуру поверхности носителя. Свободная энергия нанесенного палладия ($E_{св}(Pd_{3d_{5/2}}) = 335.6$ эВ) близка к свободной энергии металлического палладия. В приповерхностном слое палладия, восстановленного в изопропанол, содержится углерод (Pd/C ~ 73). При термодесорбции (ТДС) обнаружены пики водорода с $T_{max} = 331$ и $448^\circ C$, связанные с деструкцией углеводородов на поверхности катализатора. Статистическая обработка результатов электронно-микроскопического исследования активного слоя катализатора показала, что размеры поверхностных частиц составляют 2–5 нм, а капиллярная пропитка образца изопропиловым спиртом позволила определить средний размер пор (9.5 нм) и пористость (0.57).¹⁶

На катализаторе ШПАК-0.5 в широком интервале изменения P_{H_2} , T_c , c_0 , c_k (см.^{16,84}) была исследована кинетика гидрирования псевдоионона. При использовании для восстановления псевдоионона Pd/ Al_2O_3 -катализатора величина n в уравнении (4) равна 1, как и в случае Pd/C. Все экспериментальные результаты по гидрированию псевдоионона при разных условиях ведения процесса удовлетворительно описываются уравнением (2), что позволило предположить общность механизма гидрирования псевдоионона на Pd/ Al_2O_3 и Pd/C.

Гидрогенизация 6,10,14-триметилпентадека-3,5-диен-2-она (A_6 , ненасыщенный кетон C_{18}) на Pd/ Al_2O_3 также протекает по параллельно-последовательной схеме (схема 4).

При этом величина n в уравнении (4) равна 1 или 2 (см.^{16,86}). С учетом уравнения (4) были обобщены экспериментальные данные и предложена оптимальная модель процесса гидрирования кетона A_6 , учитывающая адсорбцию компонентов реакционной системы.

$$W_1 = \frac{a_1 x_1}{(x_1 + Q_2 x_2 + Q_3 x_3)^n} \frac{P_{H_2}}{1 + b_1 P_{H_2}} \quad (6)$$

$$W_2 = \frac{a_2 x_2}{(x_1 + Q_2 x_2 + Q_3 x_3)^n} \frac{P_{H_2}}{1 + b_2 P_{H_2}} \quad (7)$$

$$W_3 = \frac{a_3 x_3}{(x_1 + Q_2 x_2 + Q_3 x_3)^n} \frac{P_{H_2}}{1 + b_3 P_{H_2}} \quad (8)$$

где $n = 1, 2$; x_1, x_2, x_3 — приведенные концентрации ненасыщенного кетона A_6 , 6,10,14-триметилпентадека-3-ен-2-она (A_7) и насыщенного кетона A_8 соответственно. Параметры уравнений (6)–(8) приведены в табл.1.

Сравнение опытных и расчетных кривых (рис. 2) показало, что эта модель удовлетворительно согласуется с экспериментальными наблюдениями: ошибка оценок всех

Схема 4

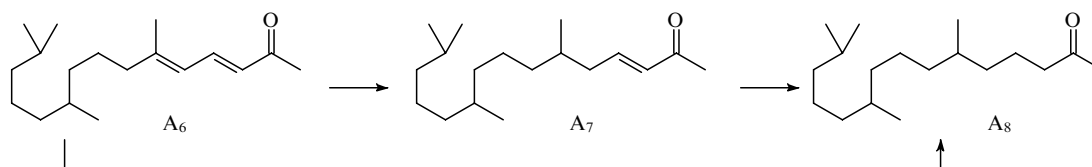


Таблица 1. Результаты решения обратной задачи для уравнений (6)–(8) при гидрировании кетона A_6 (50°C)

$a_i \cdot 10^3$, моль ² г ⁻² с ⁻¹ МПа ⁻¹			b_i , МПа ⁻¹			Q_2	Q_3
a_1	a_2	a_3	b_1	b_2	b_3		
3.51	1.43	0.77	0.93	1.00	1.35	2.11	0.62

параметров уравнений (6)–(8) находится в пределах 10%. Эти уравнения свидетельствуют о сложном механизме реакции гидрирования кетона A_6 .

При физическом обосновании уравнений (6)–(8) полагают,¹⁶ что адсорбция субстрата происходит на «металлоорганических» центрах катализатора (Z'),⁸⁹ которые формируются под воздействием субстрата, растворителя и модификатора в виде поверхностных соединений A_iZ' и $A_iZ'_2$. Водород активируется на атомах металла и диффундирует к адсорбированным молекулам субстрата.⁹⁰ Исследование влияния конкурентного ингибитора (пиридина) на скорость гидрирования кетонов A_1 и A_6 , а также данные РФЭС и ТДС позволили сделать вывод о сложности строения активных центров катализатора, а ИК-спектры — о необходимости учета адсорбции кетонов на катализаторе. Параметры k_i , b_i , Q_i , a_i в уравнениях (2) и (6)–(8) оказались сложными величинами, представляющими собой комбинации констант.

Необходимо отметить, что на $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, являющемся селективным катализатором гидрирования полиненасыщенных кетонов, насыщенный спирт не образовывался ни в статических, ни в динамических условиях (селективность по предельным кетонам составила 99.5–99.7%).⁹¹

Целым рядом преимуществ перед традиционными гетерогенными катализаторами обладают металлсодержащие полимерные контакты, например, включающие Rh .^{92,93} При этом в процессе синтеза металлополимера возможно формирование «металлоорганических» центров, необходимых для активации субстрата. Для синтеза родийсодержащих полимерных систем были выбраны реакции комплексообразования между хлоридом родия и карбонилхлоридом родия и активными олефиновыми группами полимерной матрицы.⁹⁴ Показано, что использование неполярных растворителей (бензол, толуол, гексан) приводит к замедлению гидрирования (причем в наибольшей степени это относится к гексану), что, возможно, обусловлено набуханием полимерных катализаторов в ароматических растворителях, благодаря чему количество доступных активных центров увеличивается. В то же время полярные ароматические соединения, а также ТГФ, ДМСО, ДМФА, по-видимому, координируются на реакционных центрах катализатора, что способствует понижению активности последнего. Хорошие результаты получены при гидрировании псевдоиона в спиртах. В ряду спиртов наилучшим, как и в случае гидрирования на традиционном гетерогенном катализаторе ШПАК-0.5 ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$), оказался изопропанол. На основании исследования кинетики гидрирования псевдоиона на родийсодержащем полимерном катализаторе, нанесенном на Al_2O_3 (Rh «нанесен» дважды — на полимер и на Al_2O_3), была предложена кинетическая модель и механизм реакции. Отмечена высокая стабильность Rh -полимерного катализатора на Al_2O_3 .^{95–97}

В промышленности кетоны A_1 и A_6 получают изомеризацией в спиртово-щелочной среде соответствующих алленовых кетонов. Изучено¹⁶ гидрирование на Ni - и Pd -катализаторах алленовых кетонов в статических и динамических условиях при широком варьировании параметров ведения процесса и природы растворителя. Обнаружено, что восстановление кетона A_1 происходит с меньшей начальной скоростью, но значительно селективнее, чем кетона A_6 . Селективность процесса по кетону A_4 при гидрировании

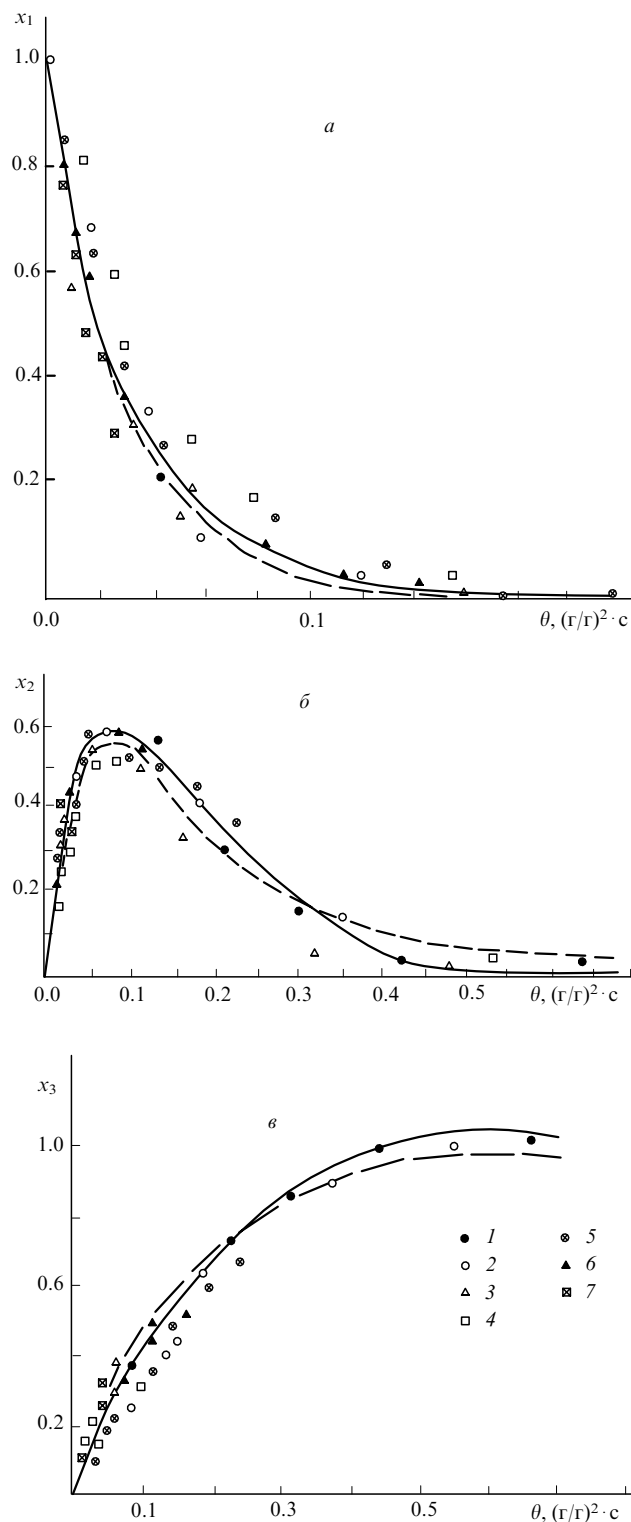


Рис. 2. Обобщенные графики изменения состава реакционной смеси во времени при гидрировании кетонов A_6 (а), A_7 (б), A_8 (в) ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $T = 25^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 2.5$ МПа). Сплошные линии — расчет по модели (6)–(8), пунктирные линии — расчет по линейной модели, точки — эксперимент. $q(\text{г/г})$: 1–37.5, 2–71.4, 3–75.0, 4–107, 5–143, 6–250, 7–750

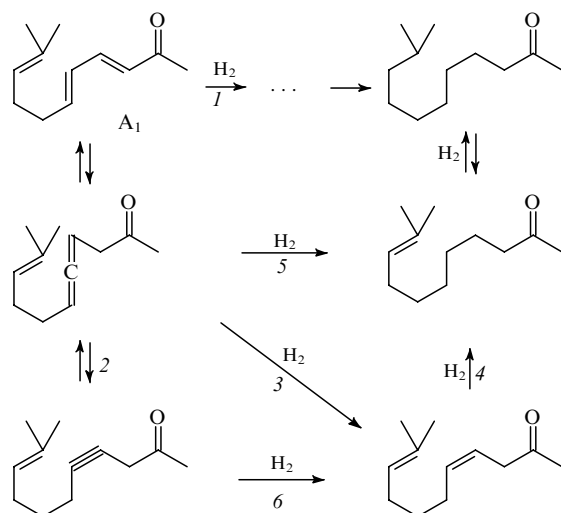
кетона A_1 на скелетном Ni достигает 97.8%, а по кетону A_8 при гидрировании кетона A_6 — 53%.

Результаты кинетических и спектральных исследований позволяют полагать, что на $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и каталитической системе $\text{Ni}-\text{Co}$ во всех изученных растворителях (спирты

C₁–C₄ нормального и изостроения с добавками и без добавок H₂O), кроме изопропанола, реализуется направление (1) (схема 5). В изопропаноле в присутствии каталитической системы Ni–Co реализуется преимущественно направление (5), а на немодифицированном скелетном Ni — направления (2) и (6).

Анализ литературных данных по селективному гидри-

Схема 5



рованию α,β-ненасыщенных и полиненасыщенных кетонов позволяет сделать следующие выводы:

- в α,β-ненасыщенных кетонах в присутствии катализаторов платиновой группы в мягких условиях в первую очередь восстанавливается C=C-связь;

- при гидрировании диенонов и полиенонов наибольшей селективностью обладают Pd-, Rh-полимерные и модифицированные Ni-катализаторы (хотя последние — менее селективны);

- возможно присоединение H₂ с высокой селективностью в положения 1,2, 1,4 и 3,4 еноновой и диеноновой системы и получение предельных кетонов C₁₃ и C₁₈ из соответствующих алленовых кетонов.

Найдены общие закономерности гидрирования ненасыщенных кетонов:

- существенное влияние компонентов реакционной системы на селективность и активность катализатора в отношении двойных связей кетона;

- необходимость учета взаимодействия между участниками реакции не только на поверхности раздела фаз, но и в объеме раствора;

- возможность модифицирования гетерогенных катализаторов не только специально вводимыми добавками, но и растворителем, и субстратом (что объясняет наблюдаемые нелинейные зависимости между кинетическими параметрами и количеством катализатора).

Подобные закономерности характерны и для гидрирования ацетиленовых спиртов.

III. Селективное гидрирование ацетиленовых спиртов

1. Катализаторы селективного гидрирования C≡C-связи

В литературе описан ряд каталитических систем для селективного гидрирования алкинов в алкены с применением

гомогенных катализаторов, содержащих комплексы металлов VIII группы (в основном Pd, Rh, Ni) с серо- и фосфорсодержащими^{98,99} или хелатирующими азотсодержащими органическими лигандами (ЭДТА, этиленамины, аминокислоты, фенантролин, морфолин, пиридин и его гомологи, третичные амины и т.д.).^{100,101} При гидрировании дифенилацетилена наиболее активны катализаторы на основе октил-амин. Селективность по олефину составляет 98–100%. В начальный момент реакции наблюдается индукционный период, который исчезает при предварительной обработке комплексов водородом.¹⁰²

Однако гомогенные катализаторы селективного гидрирования ацетиленовых соединений малотехнологичны, поэтому в последние годы ведутся работы по их гетерогенизации.^{103,104} При этом обнаружено модифицирующее действие кислорода и отмечено существенное влияние на селективное восстановление связи C≡C до C=C пониженного парциального давления водорода (≤0.01 МПа).¹⁰⁴ Селективность по олефину достигает 98–99%. К сожалению, эти публикации не содержат данных по стабильности предлагаемых катализаторов.

В качестве перспективных в технологическом отношении рассматриваются мембранные катализаторы на основе Pd и его сплавов.^{105–107} Высокая селективность превращения ацетиленовых спиртов на этих контактах обусловлена тем, что концентрацию водорода, адсорбированного на поверхности и растворенного в их массе, можно регулировать, изменяя состав сплава и давление водорода на работающей стороне мембраны. Показано, что эти катализаторы обладают в среднем в 100 раз более высокой производительностью единицы поверхности по сравнению с обычными катализаторами¹⁰⁸ при селективности 95–99%.

Однако катализаторы на носителях продолжают оставаться наиболее технологичными. Одним из основных направлений работ по поиску селективных катализаторов гидрирования ацетиленовых соединений в этиленовые является модификация нанесенных Pd-контактов, которые обладают максимальной селективностью при гидрировании C≡C-связи до C=C. В табл. 2 приведены гетерогенные каталитические системы парциального гидрирования тройной связи. Некоторые авторы (см., например, работу¹¹⁹) связывают повышенную активность и низкую селективность Pd/C в образовании алкенов с высокой дисперсностью активного металла на носителе, однако при этом они не учитывают интенсивность взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды. Другие,¹²⁸ напротив, отмечают наибольшую селективность Pd/SiO₂ для высокодисперсного контакта. Анализ данных, приведенных в табл.2, показывает, что наиболее часто используемым катализатором для селективного гидрирования C≡C-связи до C=C является низкопроцентный катализатор Pd/Al₂O₃, модифицированный органическими и неорганическими веществами.

Гидрирование диметилэтинилкарбинола. В исследованиях^{129–136} по селективному гидрированию диметилэтинилкарбинола (ДМЭК, A₉, ацетиленовый спирт C₅) до винилового спирта применяли модифицированные органическими и неорганическими добавками Pd-катализаторы. Так, изучая восстановление карбинола A₉ в диметилвинилкарбинол (ДМВК, A₁₀, этиленовый спирт C₅) на 5–20% Pd/CaCO₃ в присутствии солей Zn, Cd, Pb, исследователи показали, что наиболее селективным является катализатор с содержанием Pd 20%. Отмечена зависимость оптимального отношения модификатор:катализатор от природы соли, но для соединений Zn оно на порядок выше, что связывают с меньшей адсорбционной способностью катиона Zn, по сравнению с Pb или Cd.¹³⁰

При исследовании гидрирования ДМЭК на катализаторе 0.5% Pd/Al₂O₃ в присутствии оптимального количества специфически адсорбирующихся катионов Zn и Cd в статическом и динамическом режимах обнаружена низкая селек-

Таблица 2. Катализаторы селективного гидрирования $C \equiv C$ -связи

№ п/п	Катализатор, носитель, модификатор, растворитель, условия гидрирования	Ссылки
1	Pd-катализатор, обработанный щелочью, 0–100°C; 0.5–3.0 МПа	109
2	Pd/носитель (Al_2O_3 , C, $CaCO_3$, $BaSO_4$, сепиолит), модифицированный катионами тяжелых металлов или органическими аминами	110, 111
3	Катализатор Линдлара, пиридин, гексан	112
4	0.05% Pd/ Al_2O_3	113, 114
5	0.05–5% Pd/ Al_2O_3 , $Pb(CH_3COO)_2$ или $Sn(CH_3COO)_2$ (отношение модификатор: катализатор = 2:5)	115
6	Pd/ Al_2O_3 –Zn и/или, Cd, Bi и/или Ti	116
7	Pd/ Al_2O_3 –металлы VIB группы	117
8	Pd/ Al_2O_3 , Pd/ $CaCO_3$, Pd/C	118
9	Pd/C, Pd/ SiO_2 –Pb, Ti	119
10	0.1–60% гидрирующего металла VIII группы, нанесенного на носитель с добавлением 0.001–10% оксидов (Cd, Cu) и 0.5–2% K_2O (от общей массы катализатора)	120
11	Pd/носитель, элементы IV группы (Sn или Pb)	121–123
12	Pd–Ag (отношение Pd:Ag = 10:1)	124
13	Pd, модифицированный Ge, Sn, Pb или Sb	125
15	Pd/ Al_2O_3 (0.3% Pd) с размером частиц Pd 8 нм	126
16	Zn–Cu, модифицированный щелочными металлами	127

тивность процесса при работе в непрерывных условиях, что, как полагают, связано с явлениями переноса.¹²⁹

Селективность восстановления ДМЭК в ДМВК на каталитической системе Pd/ $CaCO_3$ –Zn(CH_3COO)₂ при атомном отношении Zn:Pd = 0.75 ÷ 5.87 к моменту поглощения 1 моля H_2 составила 92–96%, при этом в катализате содержалось уже 3.5–5% насыщенного спирта.¹³¹ Введение в указанную каталитическую систему соединений азота (триэтанолламин, триэтиламин, NH_3) подавляло гидрирование связи $C \equiv C$ спирта.

Разработан катализатор гидрирования ДМЭК в ДМВК, содержащий Pd и добавки.¹³² При проведении лабораторных и опытно-промышленных испытаний гидрирования ДМЭК в ДМВК показана большая активность и селективность каталитической системы Pd–Zn, чем Pd–Pb (см.¹³³). Изучена активность низкопроцентного Pd-катализатора на SiO_2 , модифицированного хлорсодержащими комплексами Ru(IV), Ir(IV), Rh(III) в реакции восстановления ДМЭК.¹³⁴ Ввиду отсутствия аддитивности действия компонентов катализатора на активность и селективность высказано предположение, что на поверхности носителей формируются гетероядерные металлокомплексы, ответственные за проведение реакции в определенном направлении. Повышение селективности гидрирования ДМЭК в ДМВК достигается, как уже было указано, при использовании смешанных катализаторов. Для этих же целей предложены Pd–Cu/ TiO_2 -катализаторы с разным количеством активной фазы.¹³⁵ По данным работ^{136, 137}, кажущаяся энергия активации гидрирования ДМЭК колеблется от 16 до 50 кДж·моль^{–1} и определяется природой участников каталитической системы.

Гидрирование 3,7-диметилгекс-6-ен-1-ин-3-ола. По гидрированию 3,7-диметилгекс-6-ен-1-ин-3-ола (ДОЛ, A_{11} , ацетиленовый спирт C_{10}) публикаций значительно меньше.

Интересные результаты получены на Pd-катализаторах, которые обладают максимальной селективностью.¹³⁸ Показано, что при использовании в качестве растворителей спиртов C_2 – C_4 нормального и изостроения в последних содержание линалоола (ЛН, A_{12} , этиленовый спирт C_{10}) в катализате ниже. При этом во всех спиртах селективность гидрогенизации ДМЭК в ДМВК выше, чем ДОЛ в ЛН. Кажущаяся энергия активации гидрирования ДОЛ на Pd-черни составляет 8.4–12.6 кДж·моль^{–1}, т.е. ниже, чем для ДМЭК. По данным работы¹³⁹, напротив, увеличение углеводородного скелета ацетиленового спирта с 5 до 8 атомов должно способствовать большему выходу соответствующего этиленового производного в процессе гидрирования. Проблемы селективности каталитической гидрогенизации ДОЛ рассмотрены в работах.^{118, 140} В качестве катализатора был использован Pd/ $CaCO_3$, модифицированный Pb. Однако наибольшей селективностью превращения ДОЛ в ЛН обладают Pd-катализаторы на γ - Al_2O_3 с содержанием Pd 0.5%.¹³⁸ Увеличение количества активного компонента катализатора до 2% снижает селективность незначительно, а до 5% — существенно. Анализ дисперсности частиц Pd и распределения их по размерам для катализаторов с разным содержанием Pd показал, что с увеличением активного компонента повышается доля частиц размером 3.5–5 нм. Для металлических частиц диаметром 5 нм содержание растворенного водорода, способствующего насыщению двойной связи,¹²⁸ соответствует величине $H: Pd = 1$.^{141, 142} Это, очевидно, и обуславливает более высокую селективность катализатора 0.5% Pd/ γ - Al_2O_3 .

При гидрировании ДОЛ на Pd/ Al_2O_3 изучалось влияние давления водорода в интервале от 1.01 до 5.05 МПа.^{138, 143} Отмечено снижение селективности при давлении выше 3.03 МПа. Показано, что при использовании Pd/ Al_2O_3 и Pd/ $BaSO_4$ величины кажущихся энергий активации примерно одинаковы, но порядок реакции по субстрату в первом случае (во всех растворителях) близок к нулевому, во втором (в EtOH) — первый. Кроме того, наблюдается незначительная адсорбция продуктов реакции.

Селективность гидрирования ДОЛ, как и ДМЭК, повышается при внесении в реакционную систему модифицирующих добавок.^{144–146} В работах^{147, 148} предложена кинетическая модель данной реакции. Из изученных катализаторов Pd/C оказался наименее селективным.^{140, 146}

Представляют интерес сведения о гидрировании $C \equiv C$ -связи ацетиленовых спиртов до $C = C$ на Pd, иммобилизованном в полимерной матрице.¹⁴⁹

Этот катализатор, нанесенный на Al_2O_3 (см.¹⁵⁰), использовался для получения линалоола. Он так же, как Rh-полимер/ Al_2O_3 , используемый для гидрирования ненасыщенных кетонов,⁹⁵ обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными гетерогенными катализаторами (высокой стабильностью, механической прочностью) и не требует модифицирующих добавок (химических ядов).

Гидрирование 3,7,11-триметилдодец-1-ин-3-ола и 3,7,11,15-тетраметилгексадец-1-ин-3-ола. Показано¹⁵¹ что при гидрировании 3,7,11,15-тетраметилгексадец-1-ин-3-ола (дегидроизофитол, ДГИФ, A_{13} , ацетиленовый спирт C_{20}) катализатор Линдлара, полученный с использованием промышленного $Pb(CH_3COO)_2$, был более селективен, чем катализатор, полученный с использованием предварительно очищенного препарата. На основании этого делается вывод о положительном влиянии на селективность микропримесей, имеющихся в промышленном реагенте. В список таких микропримесей авторы включили ионы Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} и испытывали их влияние на селективность катализатора Линдлара в гидрировании. Наилучшие результаты были получены в присутствии $MnCl_2$, где селективность составила 97.2%.

Заявлен способ селективного восстановления ацетиленовых спиртов в присутствии системы Pd–M/носитель (M —

Zn, Bi, Cu и др., носитель — CaCO_3 , BaSO_4 и др.) и сернистого или аминсоединения, которые просто смешивают с Pd-катализатором. Выход изофитола составил 98.3%, линалола — 98.6%.¹⁵² Некоторые авторы в качестве модификаторов к Pd-катализаторам гидрирования ацетиленовых спиртов C_{20} и 3,7,11-триметилдодец-1-ин-3-ола (дегидроне-ролидол, ДГНЛ, A_{14} , ацетиленовый спирт C_{15}) рекомендуют использовать фосфорорганические соединения.¹⁵³

В работе¹⁵⁴ изучено гидрирование ацетиленовых спиртов C_5 , C_{15} , C_{20} в соответствующие этиленовые аналоги на Pd-катализаторах, нанесенных на носители кислой и щелочной природы, в присутствии иодидов в разных растворителях при варьировании температуры, парциального давления водорода и начальной концентрации ацетиленового спирта в статическом и динамическом режимах. Показано, что повышение давления и температуры снижает селективность процесса. В статической системе наибольшая селективность по винилкарбинолу была получена на гомогенно-гетерогенных каталитических системах Pd/ CaCO_3 и Pd/ ZnO —KI в MeOH. Высокая селективность при использовании этих носителей связывается автором с их основными свойствами. Высказывается предположение о нулевом порядке реакции по субстрату, в то время как представленные зависимости свидетельствуют об уменьшении скорости с падением концентрации гидрируемого вещества в растворе. Для работы в непрерывных условиях рекомендован Pd/ ZnO —KI в EtOH. Однако высокая первоначальная селективность (97.5% по изофитолу) данного катализатора падает в результате постепенного вымывания KI, который хорошо растворяется в EtOH.

Разработан¹⁶ способ получения этиленовых спиртов из ацетиленовых на катализаторе ШПАК-0.5 (0.5% Pd/ Al_2O_3), модифицированном $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, пиридином и щелочью. Обнаружено, что наибольшая селективность в образовании этиленовых спиртов C_5 , C_{10} , C_{15} , C_{20} (99.2–99.8%) в MeOH достигается при пониженном давлении водорода. При использовании катализаторов с регулируемым распределением активного компонента¹⁵⁵ по грануле носителя в динамическом режиме была достигнута высокая селективность по изофитолу (98%).¹⁶ Это, вероятно, обусловлено отсутствием внутренне-диффузионного торможения.

Несмотря на перспективность применения модифицированного Pd/ Al_2O_3 для селективного гидрирования ацетиленовых спиртов C_{15} и C_{20} , проводятся работы по подбору других более дешевых стабильных и активных, но не менее селективных каталитических систем.¹⁶ Работа велась в нескольких направлениях. Первое из них — создание новых Pd-катализаторов на полимерных носителях, второе — разработка способов селективного гидрирования ацетиленовых спиртов на катализаторах, не содержащих палладия, таких как фталоцианины металлов (РсМ) на оксидах. Выбор РсМ в качестве активного компонента катализатора обоснован попыткой смоделировать «металлоорганический» активный центр.

Селективное гидрирование спирта A_{13} в широком диапазоне параметров на Pd-содержащем полимерном катализаторе выявило оптимальное по селективности и времени реакции отношение субстрат : катализатор, которое подтвердило воздействие среды на формирование реакционных комплексов, ответственных за восстановление тройной связи спирта до двойной. Введение в реакционную систему пиридина повышало селективность превращения ацетиленового спирта в этиленовый до 98–99.3%.¹⁴⁹

Было исследовано селективное гидрирование ацетиленовых спиртов на РсМ ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}$), нанесенных на оксиды (Al_2O_3 , SiO_2), при варьировании условий ведения процесса, природы растворителя, способа нанесения РсМ на носитель, количества активного компонента на носителе. Эксперименты осуществлялись в статическом и динамическом режимах.^{16, 156}

Показано,¹⁶ что при переходе от полимолекулярного покрытия РсМ оксидного носителя к мономолекулярному увеличивается эффективность каталитического действия закрепленных РсМ. Способ нанесения РсМ на оксид (из концентрированной H_2SO_4 или бензола) определяет не только активность катализатора, но и механизм действия. Для выяснения механизма процесса гидрогенизационного катализа на РсМ исследована кинетика гидрирования спиртов A_9 и A_{14} на PcCo/SiO_2 (0.2% Co, РсСо нанесен на оксид из раствора в H_2SO_4) и $\text{PcNi/Al}_2\text{O}_3$ (0.2% Ni, РсNi нанесен на оксид из раствора в бензоле). В оптимальных условиях выход целевого продукта составляет 99.2–99.8%.

Анализ опубликованных работ позволяет прийти к следующим выводам:

- наиболее селективными гетерогенными катализаторами гидрирования тройной связи до двойной являются Pd-катализаторы на непористых носителях (BaSO_4 , CaCO_3) или пористых (Al_2O_3 , SiO_2) с малым размером частиц дисперсной фазы (последнее хорошо подтверждается исследованиями, показавшими зависимость селективности от глубины пористости носителя¹²⁸);

- модифицирование гетерогенных катализаторов «неорганическими» добавками основного характера, фосфор- и серосодержащими соединениями, солями разных металлов благоприятствует увеличению селективности; система Pd—Zn показывает достаточно высокую активность при сохранении селективности;

- высокой селективностью обладают каталитические системы на основе РсМ и Pd-полимер (на неорганических носителях), использующиеся для парциального гидрирования ацетиленовых спиртов C_5 , C_{10} , C_{15} , C_{20} ;

- незначительной селективностью обладает Pd/C, что связывается с высокой дисперсностью этого контакта. Изменяя природу растворителя и концентрацию субстрата, можно регулировать интенсивность взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды, а следовательно, селективность процесса.

2. Механизм модифицирования катализаторов селективного гидрирования $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи

При исследовании селективного гидрирования ненасыщенных кетонов было выявлено взаимодействие вводимых добавок в объеме жидкой фазы с растворителем и субстратом и воздействие модификатора на гетерогенный катализатор.¹⁶ Роль модификаторов контактов парциального гидрирования $\text{C}\equiv\text{C}$ -связи заключается в отравлении активных центров, на которых происходит дальнейшее гидрирование этиленовой связи или гидрогенолиз субстрата,^{151, 157, 158} и промотирования центров, ответственных за насыщение тройной связи.¹³⁸ Так, для Pd-каталитических систем показано, что Pb, блокируя часть поверхности Pd, уменьшает общую адсорбцию углеводорода.¹⁵⁷ При этом в первую очередь блокируются центры с высокими энергиями связи и происходит как бы нивелирование энергий связи субстрат—металл. Действие модификаторов объясняют следующим образом: изменяется энергия связей металл—водород и металл—субстрат, а также количество адсорбированного водорода; происходит снижение скорости выхода растворенного водорода, так как энергия активации десорбции растворенного H_2 в результате модификации возрастает с 84 до 146.7 кДж·моль⁻¹ (см.^{138, 159}). Таким образом, добавление модифицирующего металла (например, Pb или Zn) к основному компоненту катализатора (например, Pd) может изменять его электронные свойства (лигандный эффект) или геометрию поверхности.¹⁶⁰ Последнее явление обусловлено кластерным эффектом или эффектом ансамбля.¹⁶¹

Кластерный и лигандный эффекты в случае биметаллических катализаторов подробно рассмотрены в обзоре¹⁶¹. Четко прослеживается влияние модификаторов на размер

кластера активного металла, которое, в свою очередь, определяет адсорбционную способность, активность и селективность каталитической системы. Лигандный эффект, проявляющийся в электронном взаимодействии модификатора и основного компонента катализатора, обуславливает прочность связи в реакционном комплексе. Перенос заряда с металла на модификатор или обратный перенос определяют различием электроотрицательностей компонентов. Кроме того, второй компонент препятствует науглероживанию, отравлению и спеканию многокомпонентных катализаторов, а также выступает в роли разбавителя поверхности, и тогда из всех термодинамически возможных направлений превращения субстрата селективно осуществляется только та реакция, которая требует небольшого ансамбля. Определенная концентрация специфически адсорбирующихся ионов приводит к тому, что основным гидрирующим реагентом становится растворенный водород.¹⁵⁹ Однако это противоречит выводам некоторых исследователей, экспериментально показавших отрицательное влияние растворенного водорода на селективность гидрирования ацетиленовых соединений.¹²⁸

Изучение термодесорбции водорода и оксида углерода с катализаторов Pd–Pb/Al₂O₃ привело к выводу о том, что введение Pb в Pd/Al₂O₃ способствует только количественному уменьшению сорбируемых газов без заметного изменения энергии активации процесса десорбции.¹⁶² Иными словами авторы наблюдали проявление только кластерного эффекта.

Определенный интерес представляет исследование механизма действия ядов, входящих в катализаторы Линдлара и Роземунда.¹⁶³ Анализируя обширные литературные данные по самому катализатору Линдлара и различным способам его модифицирования, авторы пришли к выводу, что яды не участвуют в каталитическом процессе, не блокируют активные центры, а только изменяют структуру поверхности катализатора. На основании проведенных электронно-микроскопических исследований они отмечают образование под действием аминов частиц с малой площадью поверхности.

В работе¹⁵¹ относительно действия катализатора Линдлара и системы катализатор Линдлара – MnCl₂ выдвигаются два предположения: 1) активные ансамбли для гидрирования тройной связи до двойной и двойной до одинарной различны; 2) имеет место «подвижное» распределение катионов металла-модификатора на поверхности Pd. Эти предположения подтверждаются экспериментальными данными.

Рассмотрено влияние различных веществ, присутствующих или добавленных в реакционную смесь, на селективность каталитического гидрирования ненасыщенных соединений. Замечено, что механизм действия добавок обычно сложен, но в ряде случаев может быть объяснен с позиции лигандного эффекта.¹⁶⁴ Введение в каталитическую систему электронодонорных соединений, например пиперидина, приводит к увеличению ее селективности и каталитической активности в отношении превращения ацетиленов в олефины.¹⁶⁵

Сравнивая рекомендованные в литературе модификаторы по величинам их электроотрицательности,¹⁶⁶ работы выхода электронов, первого и второго потенциалов ионизации и стандартных электродных потенциалов¹⁶⁷ по отношению к Pd, можно заключить, что значения этих параметров характеризуют в определенной степени взаимодействие Pd и модификатора при наличии информации о механизме модифицирования. Так, исходя из величин электроотрицательностей и полагая, как это делал Линдлар,¹⁴⁴ что модификатор в каталитической системе Pd – модификатор находится в виде металла, можно сделать вывод, что модификаторы являются донорными лигандами по отношению к Pd.

Изучая действие раствора ZnCl₂ (или CdCl₂) в атмосфере водорода на восстановленный катализатор 1% Pd/Al₂O₃, ряд

авторов приходит к заключению, что при этом образуются сложные поверхностные кластеры Pd–Zn/Al₂O₃ и Pd–Cd/Al₂O₃.¹⁶⁸

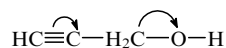
Из всех описанных в литературе модификаторов для 0.5% Pd/Al₂O₃ был выбран Zn(CH₃COO)₂.^{16, 169–171} Модифицированный контакт оказался более селективным в процессе гидрирования карбинола A₁₄ в изофитол (ИФ, A₁₅, этиленовый спирт C₂₀) (93.2%), чем немодифицированный (76%). Вероятно, Zn является донором электронов по отношению к Pd, увеличивая тем самым возможность переноса заряда на ацетиленовый спирт. Кроме того, бифункциональный активный центр металл — модификатор нивелирует отрицательное влияние растворенного водорода. Наконец, Zn препятствует коксообразованию. Все это обеспечивает более высокую селективность модифицированного контакта. Модифицированный Pd/Al₂O₃ был изучен различными физико-химическими методами. Обнаружено уменьшение пористости модифицированного контакта с 0.57 до 0.04 и эффективного радиуса пор с 9.5 до 0.7 нм, что снижает влияние внутренней диффузии при гидрировании A₁₄ в динамическом режиме. Увеличение дисперсности поверхностных частиц Pd (2–3 нм) приводит к уменьшению количества растворенного водорода и к более высокой селективности превращения спирта A₁₄ в A₁₅. Снижение $E_{\text{св}}(\text{Pd}_{3\text{ds}/2})$ на 0.6 эВ, связывается с донорными свойствами Zn. Из спектров ПТСРСП определено расстояние Pd–Zn и сделан вывод, что взаимодействие Pd и Zn осуществляется через лиганд. Последующая модификация контакта органическими (пиридин) и неорганическими (КОН) основаниями (основание : катализатор = 1 : 10) позволила достичь максимальной селективности гидрирования ацетиленового спирта A₁₄ на этом катализаторе до этиленового спирта A₁₅ (99.2 %).

3. Механизм адсорбции и катализа ацетиленовых соединений

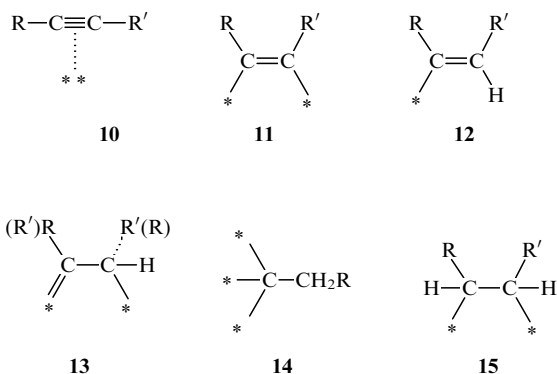
Ацетиленовые соединения так же, как и этиленовые, могут адсорбироваться как по ассоциативному, так и по диссоциативному механизмам.^{31, 172} В присутствии водорода на поверхности катализатора ацетилены адсорбируются преимущественно по ассоциативному механизму.¹⁷³

При адсорбции на катализаторе ацетиленовых спиртов с разной длиной углеводородной цепи следует принимать во внимание и индуктивный и мезомерный эффекты,¹⁷⁴ последний приводит к оттягиванию электронной плотности от тройной связи к атому кислорода.

С увеличением длины углеводородных радикалов нарастает индуктивный эффект, который действует в противоположном направлении и стремится увеличить электронную плотность на связи C≡C. Эти эффекты, а также стерические факторы обуславливают адсорбцию и катализ ацетиленовых спиртов.



Предполагают, что при селективном каталитическом гидрировании ацетиленовых спиртов происходит образование следующих поверхностных структур:¹⁵¹



* — активный центр поверхности,

** — двухатомный активный центр поверхности.

Промежуточные соединения 10–12 могут образовываться при восстановлении ацетилена в олефин, а структуры 13–15 являются промежуточными на пути к полностью восстановленным продуктам.

Согласно квантовохимическим расчетам, наиболее вероятный механизм гидрирования ДМЭК в ДМВК сводится к образованию на поверхности металла отрицательно заряженных форм ДМЭК, хотя это не исключает возможности осуществления реакции через электронновозбужденную форму ДМЭК, т.е. участники каталитической системы (модификаторы, растворитель) должны подбираться таким образом, чтобы осуществить преимущественный перенос электронов с металла на субстрат.¹⁷⁵ По мнению авторов,¹⁷⁶ гидрирование линалоола лимитирует присоединение первого моля водорода.

Все сказанное выше свидетельствует о сложности механизмов катализа и адсорбции ацетиленовых соединений. Причиной этого, по-видимому, является существование на поверхности катализаторов активных центров с разными координационными числами. На гранях кристаллов, очевидно, преобладают активные центры с высоким координационным числом, где возможен конкурентный механизм адсорбции. На углах, ребрах, дефектах, напротив, преобладают центры с низким координационным числом, что способствует образованию при хемосорбции многолигандного сложного комплекса. Отметим, что в комплексообразовании принимают участие алкины,¹⁵¹ которые в процессе адсорбции и катализа изменяют поверхностную структуру катализатора.

Для детализации механизма селективного гидрирования ацетиленовых спиртов была изучена кинетика гидрирования спиртов C_5 , C_{15} , C_{20} в статических условиях при варьировании таких параметров, как T , P_{H_2} , c_0 , c_k , природы растворителя.¹⁶ Используя уравнение (4) с учетом формального описания (9)

$$W'_1 = \frac{a_i x_i}{x_1 + Qx_2} \frac{P_{\text{H}_2}}{1 + b_1 P_{\text{H}_2}} \quad (9)$$

где x_i — приведенные концентрации ацетиленового ($i = 1$), этиленового ($i = 2$) и насыщенного ($i = 3$) спиртов применительно к последовательности реакции (схема б), удалось

Схема б

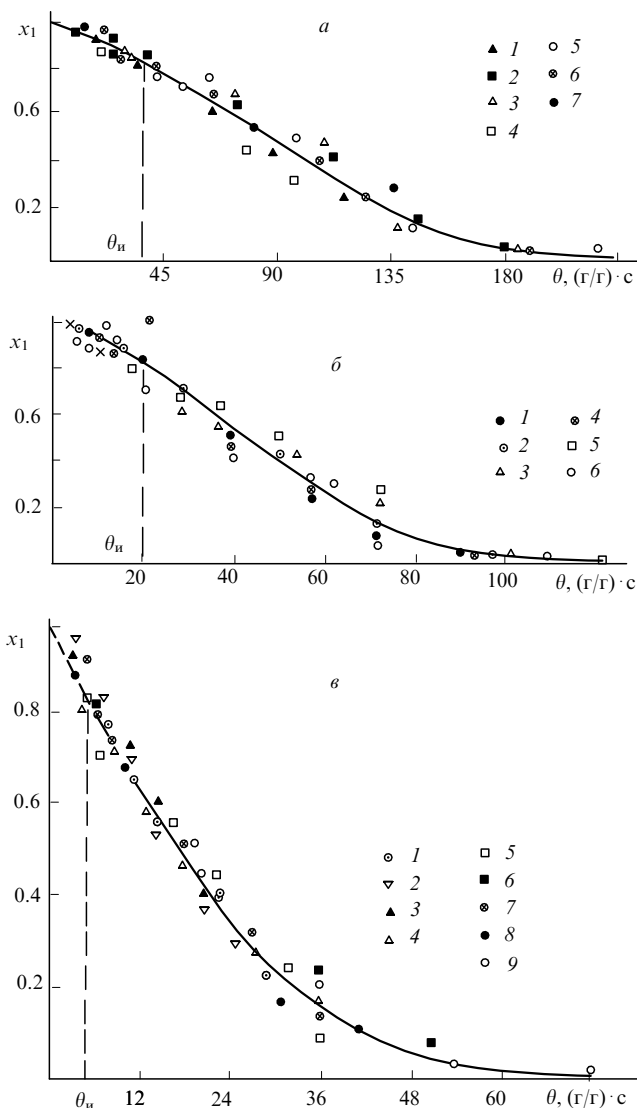
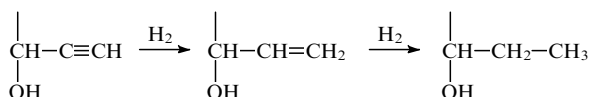


Рис. 3. Зависимость x_1 от θ при гидрировании ацетиленовых спиртов A_9 (а), A_{13} (б) и A_{14} (в).

а — $T = 60^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 0.04$ МПа, $q(\text{г/г})$: 1–33, 2–50, 3–25, 4–25, 5–14, 6–13, 7–63;

б — $T = 40^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 0.07$ МПа, $q(\text{г/г})$: 1–55, 2–50, 3–30, 4–15, 5–15, 6–100;

в — $T = 40^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 0.07$ МПа, $q(\text{г/г})$: 1–250, 2–250, 3–250, 4–200, 5–175, 6–125, 7–100, 8–88.5, 9–50.0

обобщить экспериментальные данные по гидрированию ацетиленовых спиртов в метаноле (рис. 3).

По данным ИК-спектроскопии изученные ацетиленовые и этиленовые спирты удалось расположить в следующий ряд по возрастанию адсорбционной способности: $\text{C}_{20} > \text{C}_{15} > \text{C}_5$; селективность изменялась антибатно.

На обобщенных кривых (рис. 3) необходимо отметить наличие «индукционного» периода при $0 \leq \theta \leq \theta_n$, длительность которого зависит от природы спирта. Предложенное выше уравнение (9) для этой области неприменимо. В этой области экспериментальные данные хорошо описываются зависимостью

$$\frac{dx_1}{d\theta} = -\frac{B}{x_1^n}, \quad (11)$$

где B — параметр.

Таблица 3. Влияние природы спирта на характеристики индукционного периода и селективность (*S*) процесса (*T* = 40°C, *P*_{H₂} = 0.07 МПа)

Ацетиленовый спирт	<i>n</i> + 1	θ_n	<i>S</i> , %
C ₅	1.50	82.8	98.6
C ₁₅	1.22	20.0	97.6
C ₂₀	1.16	5.0	85.3

Результаты обработки экспериментальных данных по ацетиленовым спиртам C₅, C₁₅ и C₂₀ представлены в табл. 3. «Индукционный» период связывался с формированием на поверхности контакта разнолигандного реакционного комплекса, который ответствен за селективность процесса. Чем выше молекулярная масса спирта (*M*), тем сильнее его координация с контактом, тем меньше θ_n и селективность процесса *S*. Из анализа индукционного периода для ацетиленовых спиртов следует соотношение

$$\theta_n = \frac{126764}{M^{1.65}} \quad (M^{n+1} = \text{Const}) \quad (12)$$

На основании этих зависимостей для дегидролиналоола были рассчитаны величины θ_n и *n*. Найденные значения $\theta_n = 28$ (г/г) · с и (*n* + 1) = 1.32 совпадают с экспериментальными.¹⁶

Благодаря конкурентному характеру адсорбции из растворов, большое влияние на адсорбцию субстратов может оказать способность растворителя к сольватации реагентов, координации с катализатором. При рассмотрении многокомпонентных, многофазных систем необходимо учитывать интенсивность взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды и явление оттекания¹⁷⁷ дисперсионной среды из зазора (поры), создаваемого лиофильной дисперсной фазой. На основании этого становятся понятными большие энергетические «затруднения» при гидрировании A₁₃ в изопропанол (45 кДж · моль⁻¹), чем в метаноле (25 кДж · моль⁻¹), и оптимальная селективность в образовании этиленовых спиртов в метаноле из всех изученных растворителей.

В результате адсорбционных исследований и по данным ИК-спектроскопии было уточнено «место» координации H₂ и ацетиленового спирта с молекулой РсМ.¹⁶ Оказалось, что спирт координирует с атомами азота азотных мостиков, а H₂ при низких *P*_{H₂} — преимущественно с центральным атомом металла, а при повышенных *P*_{H₂} (10.1 МПа) — с металлом, и с органическим лигандом.

Анализ литературных данных по селективному гидрированию ацетиленовых спиртов на РсМ, закрепленных на неорганических носителях, Рd-содержащих полимерных и модифицированных Рd-катализаторах, позволил выявить некоторые общие закономерности: протекание процесса через реакционный разнолигандный комплекс (растворитель, субстрат, водород, катализатор, модификатор, носитель), представляющий собой многоэтажную конструкцию; взаимное влияние (природы и количества) всех участников комплекса на каталитическую активность и селективность процесса; активация реагентов на разных активных центрах («металлических», «металлоорганических»). Те же закономерности были обнаружены при гидрировании ненасыщенных кетонов. Каталитическую систему следует рассматривать как «гомогенно-гетерогенную», реальность которой подтверждается обнаруженными нелинейными зависимостями между скоростями реакций и соотношением концентраций участников реакции.

Литература

- О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **34**, 250 (1993)
- С.Л.Киперман. *Основы химической кинетики в гетерогенном катализе*. Химия, Москва, 1979. С.349
- С.Л.Киперман. *Кинетика и катализ*, **22**, 30 (1981)
- К.И.Замараев. *Успехи химии*, **62**, 1051 (1993)
- J.W.Kern, R.L.Shrinen, S.K.Adams. *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 1147 (1925)
- R.Cornubert, H.G.Eggert. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **21**, 522 (1954)
- А.М.Сокольская, Л.Я.Ирискина. *Уч. зап. КазГУ. Сер. хим.*, **22**, 66, (1956)
- Пат. 2247445 Франция; *Chem. Abstr.*, **83**, 198573k (1975)
- E.Ucciani, L.Tanguy. *C. r. Acad. Sci.*, **284**, 577 (1977); *РЖХим.*, 18Ж125 (1977)
- Л.Х.Фрейдлин, Л.И.Гвинтер, В.А.Замуренко, А.Н.Суворова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 817 (1976)
- Д.В.Сокольский, А.И.Ержанов. *Докл. АН СССР*, **93**, 503 (1953)
- P.Four, F.Guibe. *Tetrahedron Lett.*, **23**, 1825 (1982)
- М.Е.Веселова, Э.М.Сильман. В кн. *Расчетные методы в физической химии: Межвузовский тематический сб. науч. тр.* КГУ, Калинин, 1988, С.106
- Е.М.Сильман, М.Е.Веселова. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **37**, 211 (1988)
- М.Е.Веселова. Дис. канд.хим.наук. ИОКЭ АН КазССР, Алма-Ата. 1983
- Э.М.Сильман. Дис. д-ра хим.наук. ИОХ РАН, Москва. 1989
- Г.Д.Закумбаева, Д.В.Сокольский. *Изв. АН КазССР. Сер. хим.*, (1), 75 (1962)
- С.А.Вайн, Н.С.Вайн. *J. Org. Chem.*, **31**, 3989 (1966)
- Y.Nitta, T.Imanaka, S.Teranisi. *J. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 2363 (1969)
- J.Endrysova, M.Kraus. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **35**, 62 (1970)
- I.Jardin, F.J.McQuillin. *J. Chem. Soc., C*, 458 (1966)
- K.Brietner, E.Roginsky, P.N.Eylander. *J. Org. Chem.*, **24**, 1855 (1959)
- V.Macho. *Chem. Prum.*, **21**, 9 (1971)
- G.Minmin, Z.Shengyong, W.Lifen. *Org. Chem. (China)*, (6), 454 (1984); *РЖХим.*, 11Б4367 (1985)
- Г.Л.Джапаридзе, Э.Ш.Кенчадзе, Т.П.Гегенава, Н.В.Некрасов, М.М.Костюковский, С.Л.Киперман. *Кинетика и катализ*, **26**, 673 (1985)
- I.A.Cabello, J.M.Campelo, A.Garcia, D.Huna, J.M.Matians. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **26**, 447 (1984)
- А.Г.Сармурзина, Д.В.Сокольский. В кн. *Прикладная и теоретическая химия. Вып.6*. Наука, Алма-Ата, 1975. С.246
- А.Г.Сармурзина, А.Ф.Разумков, Д.В.Сокольский. В кн. *Прикладная и теоретическая химия. Вып.6*. Наука, Алма-Ата, 1975. С.241
- Н.В.Борунова, Л.Х.Фрейдлин, М.Л.Хидекель, С.С.Даниэлова, В.А.Авилов, П.С.Чекрый. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 434 (1968)
- J.Bo, Z.Huanpei, J.Zilin. *Fenzi Chuilhua*, **7** (1), 73 (1993)
- Л.Х.Фрейдлин, Л.И.Гвинтер, В.А.Замуренко. *Журн. орг. химии*, **9**, 3 (1973)
- Г.Д.Закумбаева. *Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы*. Наука, Алма-Ата, 1978
- Пат. 5226 Япония; *РЖХим.*, 18Н48 (1964)
- J.Hines, H.F.O'Driscoll, G.L.Rempel. *J. Catal.*, **38**, 435 (1975)
- H.Fukawa, V.Izumi, S.Kanatsu, S.Akabori. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **35**, 1703 (1962)
- V.Izumi, S.Akabori, H.Fukawa, S.Tatumi, M.Imaida, T.Fukuda, S.Komatu. In *3d Int. Congr. Catalysis. V.2*. Amsterdam, 1965. P.1364
- Пат. 1196632 ФРГ; *РЖХим.*, 9Н47 (1967)
- J.Wisniak, M.Herskowitz, D.Roffe, S.Smilovitz. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **15**, 163 (1976)
- Bourdiol, Calcagni, Ducasse. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **8**, 375 (1941)
- S.Kishida, S.Teranishi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **41**, 2528 (1968)
- Г.М.Жаброва. *Успехи химии*, **20**, 456 (1951)
- Л.Х.Фрейдлин, Н.В.Борунова, А.С.Некрасов, С.С.Даниэлова, Л.Г.Емельянов, Н.А.Неволина. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 135 (1968)
- Пат. 22058 Япония; *РЖХим.*, 16Н47 (1967)

44. Пат. 2825743 США; *Chem. Abstr.*, **52**, 11895d (1958)
45. T.Tsuda, T.Fujii, K.Kawasaki, T.Saegusa. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **21**, 1013 (1980)
46. М.А.Мирополюская, Н.И.Федотова, А.Я.Вейнберг. *Журн. общ. химии*, **32**, 2214 (1962)
47. Л.Х.Фрейдлин, Н.В.Борунова, Л.И.Гвинтер, С.С.Даниэлова. *Журн. физ. химии*, **42**, 98 (1968)
48. А.с. 163172 СССР; *Бюл. Изобрет.*, **12**, 21 (1964)
49. Л.Х.Фрейдлин, Л.И.Гвинтер, Н.В.Борунова. В кн. *Каталитические реакции в жидкой фазе: Матер. 2-й Всесоюз. конф. по каталитическим реакциям в жидкой фазе*. Наука, Алма-Ата. 1967. С.245
50. Пат. 2272122 США; *Chem. Abstr.*, **36**, 3514b (1942)
51. Пат. 2783257 США; *Chem. Abstr.*, **51**, 14787f (1957)
52. Пат. 788301 Англия; *Chem. Abstr.*, **52**, 12914h (1958)
53. Пат. 12914 Япония; *РЖХим.*, 4Р447П (1967)
54. P.Teisseire, V.Corbier. *Recherches*, **12**, 74 (1962)
55. Л.Х.Фрейдлин, Н.В.Борунова, Л.И.Гвинтер. *Докл. АН СССР*, **163**, 1173 (1965)
56. Н.В.Борунова, Л.Х.Фрейдлин, Л.И.Гвинтер. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1568 (1966)
57. Л.Х.Фрейдлин, Н.В.Борунова, Г.И.Самохвалов, М.А.Мирополюская, М.Ц.Янтоновский, Л.И.Гвинтер, Н.И.Федотова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 996 (1964)
58. Л.Х.Фрейдлин, Л.И.Гвинтер, Н.В.Борунова, С.Ф.Дымова, И.Н.Кустанович. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1052 (1972)
59. Н.В.Борунова, Л.Х.Фрейдлин, Л.И.Гвинтер, Т.А.Атабеков, В.А.Замуреенко, И.Н.Кустанович. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1299, (1972)
60. Л.Х.Фрейдлин, Н.В.Борунова, Л.И.Гвинтер. *Докл. АН СССР*, **207**, 1141 (1972)
61. Н.В.Борунова, А.А.Слинкин, Л.Х.Фрейдлин, Т.А.Атабеков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1056 (1972)
62. Н.В.Борунова, Т.Я.Рыбинская, Т.А.Атабеков, Л.Х.Фрейдлин, В.А.Замуреенко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 516 (1973)
63. О.Б.Санников, Э.М.Сульман, О.С.Попов, Т.В.Анкудинова, Г.И.Самохвалов, М.К.Шахова. В кн. *Вопросы кинетики и катализа*. Хим.-технол. ин-т, Иваново, 1979. С.53
64. Э.М.Сульман, О.Б.Санников, О.С.Попов, Т.В.Анкудинова, М.К.Шахова. В кн. *Вопросы кинетики и катализа*. Хим.-технол. ин-т, Иваново, 1980. С.108
65. Э.М.Сульман, О.С.Попов. *Хим.-фармацевт. журн.*, **21**, 1362 (1987)
66. Э.М.Сульман, О.С.Попов, Г.И.Самохвалов. *Хим.-фармацевт. журн.*, **22** (1), 70 (1988)
67. А.И.Гонтарь, О.С.Попов, Э.М.Сульман, Т.В.Анкудинова, О.Б.Санников, М.К.Шахова, Г.И.Самохвалов. *Хим.-фармацевт. журн.*, **17** (2), 69 (1983)
68. K.Ferich. *Chem.Tech.*, **45** (2), 67 (1993)
69. Л.И.Гвинтер, Л.Х.Фрейдлин, Н.В.Борунова, Г.Я.Стародубская. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2318 (1972)
70. Л.И.Гвинтер, Л.Х.Фрейдлин, Л.Н.Суворова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2808 (1977)
71. Э.М.Сульман, О.Б.Санников, Т.В.Анкудинова, М.К.Шахова, Г.И.Самохвалов. В кн. *Вопросы кинетики и катализа*. Хим.-технол. ин-т, Иваново, 1978. С.44
72. Э.М.Сульман, О.С.Попов, О.Б.Санников, Т.В.Анкудинова, М.К.Шахова, Г.И.Самохвалов. В кн. *Каталитические реакции в жидкой фазе: Тез. докл. 5-й Всесоюз. конф.* Наука, Алма-Ата, 1978. С.124
73. О.Б.Санников, Э.М.Сульман, Г.И.Самохвалов, Т.В.Анкудинова, М.К.Шахова. В кн. *Вопросы кинетики и катализа*. Хим.-технол. ин-т, Иваново, 1978. С.51
74. А.Ермакова, О.Б.Санников, Э.М.Сульман. *Кинетика и катализ*, **23**, 178 (1982)
75. О.Н.Темкин, Л.Г.Брук, А.В.Зейгарник. *Кинетика и катализ*, **34**, 445 (1993)
76. Л.И.Гвинтер, А.В.Аблов, Л.Х.Фрейдлин, Л.Н.Суворова, В.М.Игнатов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 191 (1980)
77. А.с. 701990 СССР; *Бюл. Изобрет.*, **45**, 100 (1979)
78. Заявка 58-19656 Япония; *Изобрет. стран мира*, **3**, 492 (1983)
79. Т.О.Омаркулов, У.С.Суюнбаев, С.В.Гончарова, Д.В.Сокольский. *Журн. физ. химии*, **59**, 215 (1985)
80. Д.В.Сокольский, Т.О.Омаркулов, С.В.Гончарова, У.С.Суюнбаев. *Докл. АН СССР*, **289**, 913 (1986)
81. Пат. 2640026 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **87**, 38884a (1977)
82. Заявка 3006867 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **5**, 168554u (1981)
83. Заявка 0034804 Европа; *Изобрет. стран мира*, **35** (1981)
84. A.Yermakova, E.M.Sulman, O.S.Popov, O.B.Sannikov, A.I.Gontar, L.B.Dolzhenko. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **29**, 409 (1985)
85. Э.М.Сульман. В кн. *Вопросы кинетики и катализа*. Хим.-технол. ин-т, Иваново, 1985. С.12
86. E.M.Sulman, A.Yermakova, O.S.Popov. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **33**, 339 (1987)
87. Э.М.Сульман, О.С.Попов, А.Ермакова. *Кинетика и катализ*, **29**, 509 (1988)
88. Д.И.Кочубей, Т.Г.Старостина, П.Г.Цырульников, К.И.Замараев. *Кинетика и катализ*, **34**, 716 (1993)
89. A.M.Efstathiou, T.Chafik, D.Bianchi, C.O.Benneti. In *New Frontier Catalysis: Proc. 10th Int. Congr. Catal.* Budapest, 1993. С.1563
90. В.В.Розанов, Цао Ямин, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **34**, 131 (1993)
91. Э.М.Сульман, О.С.Попов, О.Б.Санников, Г.И.Самохвалов, Т.В.Анкудинова, М.К.Шахова, А.И.Гонтарь. *Хим.-фармацевт. журн.*, **20** (6), 727 (1986)
92. Ф.Хартли. *Закрепленные металлокомплексы — новое поколение катализаторов*. Мир, Москва. 1989
93. Е.Ш.Мирзоева. Дис. канд. хим. наук. ИНЭОС АН СССР, Москва. 1988.
94. Э.М.Сульман, Л.М.Бронштейн, Т.В.Анкудинова, Е.Ш.Мирзоева, А.И.Сидоров, П.М.Валецкий, С.В.Виноградова, Ю.Е.Автушенко. *Хим.-фармацевт. журн.*, **23** (12), 59 (1990)
95. A.I.Sidorov, E.M.Sulman, L.M.Bronshtein, T.V.Ankudinova, Yu.E.Avtushenko, E.Sh.Mirsoeva, E.Yu.Baukova, P.M.Valetskiy. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **44**, 57 (1991)
96. А.И.Сидоров, Э.М.Сульман, Л.М.Бронштейн, Т.В.Анкудинова, Ю.Е.Автушенко. *Кинетика и катализ*, **34**, 87 (1993)
97. А.И.Сидоров. Дис. канд. хим. наук. ИОХ РАН, Москва. 1992
98. Л.Х.Фрейдлин, Ю.А.Копытцев, Н.М.Назарова. *Журн. орг. химии*, **12**, 934 (1976)
99. M.A.Esteruelas, A.M.Lopez, L.A.Oro, A.Perez, M.Schulz, H.Werner. *Organometallics*, **12**, 1823 (1993)
100. Л.П.Шуйкина, А.И.Эльнатанова, Л.С.Ковалева, О.П.Паренаго, В.М.Фролов. *Кинетика и катализ*, **22**, 177 (1981)
101. В.М.Фролов, О.П.Паренаго, Г.Н.Бондаренко, Л.С.Ковалева, А.И.Эльнатанова, Л.П.Шуйкина, Г.М.Черкашин, Е.Я.Мирская. *Кинетика и катализ*, **22**, 1356 (1981)
102. Г.М.Черкашин, Л.П.Шуйкина, О.П.Паренаго, В.М.Фролов. *Кинетика и катализ*, **27**, 1509 (1986)
103. А.Д.Помогайло. *Катализ иммобилизованными комплексами*. Наука, Москва, 1991
104. Е.Я.Мирская, А.И.Эльнатанова, Л.С.Ковалева, О.П.Паренаго, В.М.Фролов. *Селективное гидрирование ацетиленовых соединений в олефины в присутствии нанесенных палладий-содержащих катализаторов с азотсодержащими лигандами*. Москва, 1983; Деп. в ВИНТИ № 5349 (1983)
105. A.N.Karavanov, I.G.Batirev. *Mendeleev Commun.*, **62** (1993)
106. А.Н.Караванов, В.М.Грязнов. *Кинетика и катализ*, **25**, 74 (1984)
107. В.М.Грязнов. *Кинетика и катализ*, **23**, 1358 (1982)
108. В.М.Грязнов. *Хим.-фармацевт. журн.*, **13** (7), 74 (1979)
109. Заявка 56-150022 Япония; *РЖХим.*, 6Н9П (1983)
110. М.А.Aramendia, V.Borau, C.Jimenez, J.M.Marin, M.E.Sempere, F.J.Urbano, L.Villar. In *New Frontier Catalysis: Proc. 10th Int. Congr. Catal.* Budapest, 1993. С.2435
111. Заявка 2311767 Франция; *РЖХим.*, 3Н275П (1978)
112. Заявка 53-133503 Япония; *РЖХим.*, 17Н4П (1981)
113. Заявка 53-160773 Япония; *РЖХим.*, 20Н9П (1981)
114. Заявка 55-47015 Япония; *РЖХим.*, 24Н13П (1981)
115. Заявка 57-185229 Япония; *РЖХим.*, 23Н11П (1983)
116. Пат. 2431929 ФРГ; *РЖХим.*, 8Л249П (1982)
117. Заявка 60-04139 Япония; *Chem. Abstr.*, **102**, 148862c (1985)
118. L.Cervený, V.Vostrý, V.Ruzicka. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **46**, 2676 (1981)

119. L.Cerveny, N.Thi Thang, V.Ruzicka. *Chem. Prum.*, **33**, 192 (1983)
120. Заявка 3312252 ФРГ; *РЖХим.*, 18Л160П (1985)
121. Заявка 59-196828 Япония; *РЖХим.*, 18Н16П (1985)
122. Заявка 59-196829 Япония; *РЖХим.*, 18Н17П (1985)
123. Заявка 59-227829 Япония; *РЖХим.*, 24Н7П (1985)
124. Пат. 4484015 США; *РЖХим.*, 17Н15П (1985)
125. Н.Р.Аduriz, В.Соq, F.Figueras. *J. Catal.*, **129**, 47 (1991)
126. Заявка 2458524 Франция; *РЖХим.*, 8П247 (1982)
127. У.Мяэорг, Х.Тимотеус. *Изв. АН ЭССР. Химия*, 180 (1985)
128. Дж.Картуран, Р.Кампострини. В кн. *Катализ кластерами и дисперсными металлами: Междунар. симп. по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Т.3*. Наука, Новосибирск, 1986. С.146
129. В.А.Найдин. Дис.канд.хим.наук. Ин-т хим. наук, Алма-Ата. 1972
130. Пат. 6405225 Нидерланды; *Chem. Abstr.*, **62**, 9005h (1965)
131. Л.Н.Иванова, В.Ф.Кучеров. *Докл. АН СССР*, **178**, 852 (1968)
132. А.с. 417151 СССР; *РЖХим.*, 7Н197П (1975)
133. Г.Д.Закумбаева, Н.А.Закарина, Н.Ф.Токтабаева, А.В.Ермолаев, А.Н.Абрамов. *Журн. прикл. химии*, **54**, 1192 (1981)
134. Е.А.Казнышкин, И.В.Будний, Е.П.Степанов, Н.И.Бородин. *Осн. орг. синтез и нефтехимия*, **20**, 24 (1984)
135. Т.М.Духовная, К.К.Джардамалиева, Д.Т.Нигметова, Д.В.Сокольский. *Журн. физ. химии*, **57**, 617 (1983)
136. P.B.Wells. *Platinum Met. Rev.*, **7**, 18 (1963)
137. С.П.Мельников, А.Н.Воробьев, А.А.Петров. *Журн. орг. химии*, **9**, 1586 (1973)
138. А.М.Пак, Д.В.Сокольский. *Селективное гидрирование непредельных оксосоединений*. Наука, Алма-Ата, 1983
139. Пат.2516826 США; *Chem. Abstr.*, **45**, 5711h (1951)
140. L.Cerveny. *Chem. Eng. Commun.*, **83**, 31 (1989)
141. W.Palszewska. *Adv. Catal.*, **24**, 245 (1975)
142. A.Janko, W.Palczewska, I.Samerska. *J. Catal.*, **61**, 264 (1980)
143. А.М.Пак, О.И.Картоножкина, А.Ш.Куанышев. В кн. *Катализ и каталитические процессы хим.-фармацевт. производства: Тез. докл. 2-й Всесоюз. конф. Всесоюз. науч.-исслед. хим.-технол. ин-т медицинской и микробиологической пром-сти*, Москва, 1989. С.126
144. Н.Lindlar. *Helv. Chim. Acta*, **35**, 446 (1952)
145. А.с. 730674 СССР; *Бюл. Изобрет.*, **16**, 82 (1980)
146. L.Cerveny, M.Kuncova, V.Ruzicka. *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **46**, 1258 (1981)
147. Э.М.Сильман, В.Г.Матвеева, Т.В.Анкудинова. *Кинетика и катализ*, **35**, 385 (1994)
148. В.Г.Матвеева, Э.М.Сильман, Т.В.Анкудинова. *Хим.-фармацевт. журн.*, **28** (1), 46 (1994)
149. Э.М.Сильман, Л.М.Бронштейн, Т.В.Анкудинова. *Кинетика и катализ*, **34**, 61 (1993)
150. В.Г.Матвеева, Э.М.Сильман, Л.М.Бронштейн, Т.В.Анкудинова. *Хим.-фармацевт. журн.*, в печати
151. J.Rajaram, A.P.S.Narula, H.P.S.Chawla, Sukh Dev. *Tetrahedron*, **39**, 2315 (1983)
152. Заявка 56-120626 Япония; *Chem. Abstr.*, **96**, 8580S (1982)
153. Заявка 57-189578 Япония; *РЖХим.*, 13П11П (1985)
154. Ж.Мукатаев. Дис.канд.хим.наук. ИОКЭ АН КазССР, Алма-Ата. 1987
155. И.М.Жванецкий, Ф.Д.Клебанова, Е.А.Кацман, А.С.Беренблом. *Кинетика и катализ*, **31**, 888 (1990)
156. Э.М.Сильман, Б.В.Романовский, Т.В.Анкудинова, И.Ю.Тямина, С.П.Дорожко, О.С.Попов. В кн. *5-я Всесоюз. конф. по координационной и физической химии порфиринов: Тез. докл.* Хим.-технол. ин-т, Иваново, 1988. С.207
157. M.S.Kharson, E.M.Davidov, S.L.Kiperman. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **5**, 125 (1976)
158. M.S.Kharson, S.L.Kiperman. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **8**, 383 (1978)
159. Д.В.Сокольский, Г.Д.Закумбаева. *Адсорбция и катализ на металлах VIII группы в растворах*. Наука, Алма-Ата, 1973
160. W.Sachtler. *Chem. Tech.*, **13**, 434 (1983)
161. А.А.Слинкин. *Кинетика и катализ. Т.10 (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1982. С.5
162. St. Karski, Y.Paryjczak. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **18**, 405 (1981)
163. A.B.McEwen, M.J.Guttieri, W.F.Maier, R.M.Laine, Y.Shvo. *J. Org. Chem.*, **48**, 4436 (1983)
164. J.P.Boitiaux, J.Cosyns, G.Martino. In *Metal-Support and Metal-Additive Effective Catalytic: Proc. Int. Symp.* Amsterdam, 1982. P.335
165. J.P.Boitiaux, J.Cosyns, S.Vasudevan. *Appl. Catal.*, **15**, 317 (1985)
166. С.С.Бацанов. *Электроотрицательность элементов и химическая связь*. Изд-во СО АН СССР, Новосибирск. 1962
167. *Справочник химика. Т.4*. Изд-во хим. лит., Москва, Ленинград, 1965. С.1919
168. Г.Д.Закумбаева, В.А.Найдин, Т.С.Дагиров. *Научные основы приготовления катализаторов: Тез. докл. Всесоюз. совещ.* Наука, Новосибирск, 1983. С.110
169. Е.М.Сильман, О.С.Попов, А.Ермакова, А.А.Беляев. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **36**, 59 (1988)
170. Э.М.Сильман, А.Ермакова, О.С.Попов. *Хим.-фармацевт. журн.*, **21**, 1124 (1987)
171. Е.М.Сильман, А.И.Сидоров, Т.В.Анкудинова, В.Н.Блинов. In *The 11th Int. Congr. «CHISA'93»*. Praha, 1993. С.42
172. S.D.Jackson, N.J.Casey. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **49**, 231 (1993)
173. Д.В.Сокольский, Л.В.Королев, А.У.Алиханова. В кн. *Механизм каталитических реакций: Матер. 3-й Всесоюз. конф. Ч.1*. Наука, Новосибирск, 1982. С.191
174. С.К.Ingold. *Structure and mechanism in organic chemistry* Cornell University Press, Ithaca, London, 1969; К.Ингольд. *Теоретические основы органической химии*. Мир, Москва, 1973
175. А.Д.Чувылкин, А.М.Пак, В.Б.Казанский. *Кинетика и катализ*, **25**, 1315 (1984)
176. А.Н.Караванов, В.Н.Грязнов, Н.Р.Роман, М.Г.Ботырев. *Кинетика и катализ*, **32**, 1162 (1991)
177. В.В.Яминский, В.С.Ющенко, Е.А.Амелина, Е.Д.Щукин. *Коллоид. журн.*, **44**, 956 (1982)

SELECTIVE HYDROGENATION OF UNSATURATED KETONES AND ACETYLENE ALCOHOLS

E.M.Sulman

Tver Politechnical Institute,

22, Nab. A.Nikitina, 170026 Tver, Russian Federation, Fax +7(082)221-6292

The data on unsaturated ketones and acetylene alcohols selective hydrogenation have been interpreted. The standards for the choice of selective catalytic systems have been generalized. The methods for reduction of oxygen-containing compounds and their regularities have been considered.

Bibliography — 177 references.

Received 12th May 1994