

при бесконечном разведении являются характеристикой поведения компонентов в разбавленных сплавах.

Для всех приведенных систем ΔH , $\Delta \bar{H}^{\infty}_{3d-Me}$ — величины отрицательные, что свидетельствует о наличии межатомного взаимодействия в жидком состоянии. Это взаимодействие вероятнее всего имеет донорно-акцепторный характер, обусловленный переходом внешних переходов кремния на $3d$ -орбитали переходного металла. Энергия межчастичного взаимодействия изменяется при замене одного $3d$ -металла другим. В тех случаях, в которых одним из компонентов является элемент с наполовину или полностью застроенной $3d$ -оболочкой, энергия взаимодействия меньше, чем в других системах типа Si — $3d$ -металл. Из таблицы видно, что расплавы системы Si — $3d$ -металл можно разделить на три группы: с сильным межчастичным взаимодействием [Si — (Sc, Ti, V, Fe, Co, Ni)], менее сильным — [Si — (Cr, Mn)] и слабым.

1. Chart T. G. A critical assessment of the thermodynamic properties of the system iron-silicon.— High Temperatures — High Pressures, 1970, N 2, p. 461—470.
2. Судавцова В. С., Баталин Г. И., Ульянов В. И. Термодинамические свойства жидких сплавов Fe с Si.— Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1975, № 1, с. 66—71.
3. Гертман Ю. М., Гельд П. В. К термодинамике силикомарганца.— Изв. вузов. Черная металлургия, 1975, № 9, с. 15.
4. Энтальпии образования жидких сплавов марганца с кремнием / Ю. О. Есин, Ю. В. Горбунов, М. С. Петрушковский, П. В. Гельд.— Там же, № 2, с. 8—11.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко
Институт электросварки АН УССР, Киев

Поступила 25.03.83

УДК 547.39:542.941.7:541.124

ГИДРИРОВАНИЕ α -БРОМКРОТОНОВОЙ КИСЛОТЫ НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ

И. А. Легенченко, С. Г. Дырикова, Н. Н. Паламарчук

Известно, что наиболее активными катализаторами в реакции низкотемпературного гидрирования из благородных металлов является Pd, из неблагородных — скелетный никель (NiR) [1].

Ранее при исследовании процесса гидрирования α -бромкротоновой кислоты на палладии [2—4] было показано, что он осуществляется в две стадии по цепному механизму, проходящему с участием поверхностно-адсорбированных частиц (ПАЧ) типа радикалов и, в частности, с участием $H_{адс}$.

Ni и Pd обладают рядом общих свойств, но отличаются друг от друга адсорбционной способностью в отношении водорода и способностью ионизировать водород на своей поверхности [1]. Учитывая, что никель является дешевым и наиболее распространенным промышленным катализатором, интересно было провести сравнительное исследование механизма гидрирования α -бромкротоновой кислоты на скелетном никеле.

Гидрирование осуществляли в статической системе на установке и по методике, описанной в работе [5]. Исследования проводили в щелочном растворе абсолютного этанола (рН 13). Концентрация раствора по субстрату составляла 0,0378 М. Опыты осуществляли в интервале температур 17—37°. Скелетный никель получали по методике, приведенной в [6]. Для опытов брали 0,5 г катализатора. Ход процесса контролировали волюмометрическим (по поглощению водорода навеской исследуемого вещества) и аргентометрическим (по накоплению бромистоводородной кислоты в растворе) методами. Для УФ-облучения системы применяли ртутно-кварцевую лампу СВД-120А.

Предварительными опытами (по изучению зависимости скорости реакции от количества катализатора в системе, интенсивности перемешивания реакционной смеси, влияния остановки процесса) были определены условия, в которых реакция не осложнялась бы диффузионными явлениями. Во всех случаях полученные данные приводили к нормальным условиям.

На рис. 1 представлены кинетические кривые гидрирования α -бромкотоновой кислоты. Как следует из рисунка, процесс гидрирования осуществляется в две стадии. Вначале происходит замещение атома

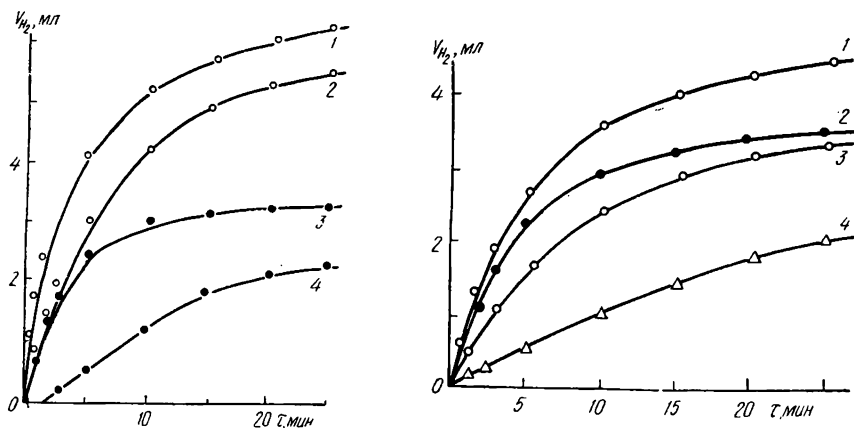
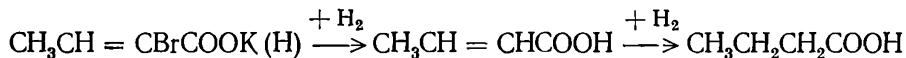


Рис. 1. Кинетические кривые гидрирования α -бромкотоновой кислоты: 1, 2 — общее поглощение водорода при УФ-облучении системы ртутно-кварцевой лампой и без облучения соответственно; 3 — накопление брома в растворе; 4 — гидрирование двойной связи.

Рис. 2. Кинетические кривые гидрирования α -бромкотоновой кислоты (1) в присутствии бромистоводородной (2, 4) и масляной кислоты (3) с различной концентрацией добавок, М: 1 — 0; 2 — 0,0378; 3 — 0,0378; 4 — 0,1134.

брома на водород (кривая общего поглощения водорода 2 и кривая гидрирования связи $C-Br$ 3 совпадают). Накапливаемую в растворе бромистоводородную кислоту пересчитывали на эквивалентные объемы водорода. Положение кривой гидрирования $C=C$ связи (кривая 4) находили путем вычитания ординат кривых 2 и 3. Поскольку вторая стадия процесса — насыщение двойной связи — начиналась после замещения 40—50 % брома, общую схему гидрирования α -бромкотоновой кислоты можно представить системой уравнений



(водород в скобках при исходной молекуле субстрата означает, что последний в спиртовом растворе находится частично в виде соли, частично в виде кислоты).

Насыщение двойной связи на никеле Ренея начинается после того, как связь $C-Br$ прореагирует меньше чем наполовину. Это значительно раньше, чем на палладии, где гидрирование $C=C$ связи начиналось после замещения приблизительно 90 % брома. Замещение атома брома на водород в самом начале процесса, так же как и на палладии, характеризовалось нулевым порядком реакции по субстрату. Величина энергии активации составляла 18,5 кДж/моль, что вдвое меньше этой же величины для палладия.

Введение в систему, содержащую α -бромкотоновую кислоту, одного из ее промежуточных продуктов гидрирования — бромистоводородной кислоты — в начале реакции незначительно тормозило процесс (рис. 2). Это влияние возрастало по мере прохождения реакции. В отличие от скелетного никеля на палладии скорость реакции в присутствии бромистоводородной кислоты значительно уменьшалась с самого

начала процесса. Сильный эффект торможения проявлялся на скелетном никеле лишь при увеличении концентрации бромистоводородной кислоты в растворе в три раза по сравнению с концентрацией α -бромкотоновой кислоты.

Смешение α -бромкотоновой кислоты со вторым промежуточным продуктом — кротоновой кислотой — показано на рис. 3. Скорость суммарного поглощения водорода оказалась примерно равной сумме скоростей гидрирования индивидуальных соединений. Последнее указыва-

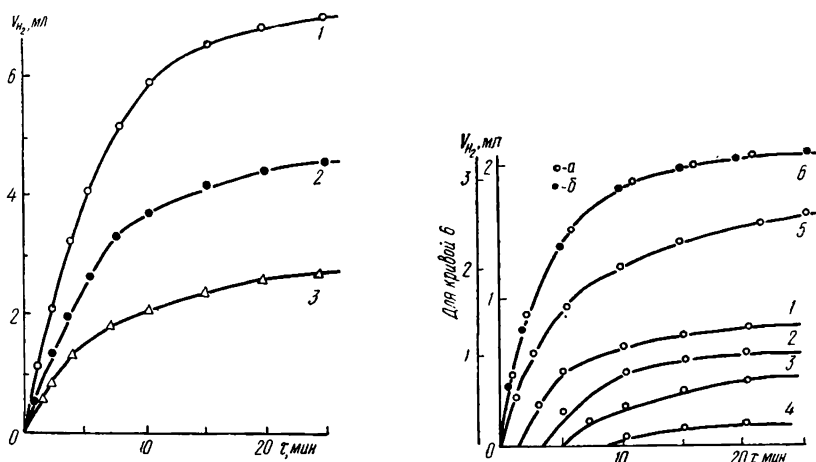


Рис. 3. Кинетические кривые гидрирования: 1 — смесь кротоновой (0,0378 М) и α -бромкотоновой (0,0378 М) кислот; 2, 3 — гидрирование $C=C$ и $C-Br$ связи соответственно.

Рис. 4. Кинетические кривые гидрирования кротоновой кислоты (6, а) в присутствии бромистоводородной (1—5) и масляной кислоты (6, б) с различной концентрацией добавок, М: 1 — 0,0189; 2 — 0,0378; 3 — 0,0756; 4 — 0,013; 5 — 0,0378 (при облучении системы ртутно-кварцевой лампой); 6, а — 0; б, б — 0,0378.

ет на то, что гидрирование кротоновой и α -бромкотоновой кислот на скелетном никеле проходит на разных участках поверхности катализатора. Этот результат резко отличается от данных, полученных при гидрировании этой же смеси на палладии, где было обнаружено наличие периода индукции.

Подтверждением независимости гидрирования кротоновой и α -бромкотоновой кислот друг от друга на никеле Ренея могут служить результаты, полученные при гидрировании этих соединений в присутствии масляной кислоты (рис. 2, 4). Добавка эквимольного количества масляной кислоты к кротоновой не изменила вида кинетической кривой гидрирования, тогда как введение этого вещества в систему, содержащую α -бромкотоновую кислоту, приводило к значительному торможению реакции. Следовательно, масляная кислота блокирует поверхность катализатора, ответственную за гидрирование α -бромкотоновой кислоты, и не взаимодействует с поверхностью, на которой осуществляется гидрирование кротоновой кислоты. На палладиевом катализаторе эффект торможения реакции со стороны масляной кислоты отсутствовал в обоих случаях.

При гидрировании кротоновой кислоты в смеси с бромистоводородной (модель второй стадии процесса) на кинетической кривой обнаружен период индукции, величина которого зависела от количества HBr в системе (см. рис. 4). Аналогичный этому эффект наблюдался и на палладии. Следует отметить, что гидрирование индивидуальной кротоновой кислоты на обоих катализаторах описывается уравнением нулевого порядка. Величина энергии активации составляла 26 кДж/моль.

Основным экспериментальным подтверждением возможности превращения α -бромкотоновой кислоты на палладии по цепному механизму с участием ПАЧ [2, 3] являются: наличие периода индукции на кинетических кривых гидрирования кротоновой кислоты в смеси с бром-

котоновой и бромистоводородной кислотами, частичное или полное исчезновение этого периода в условиях УФ-облучения, а также увеличение скорости процесса при облучении. В связи с этим было изучено влияние УФ-облучения при гидрировании на скелетном никеле. Результаты исследований, проведенные в этом плане, представлены на рис. 1, 4. Так же, как и на палладии, УФ-облучение вызывало исчезновение периода индукции на кривой гидрирования смеси кротоновой и бромистоводородной кислот и увеличение скорости этого процесса. Увеличение скорости наблюдалось также при гидрировании индивидуальной α -бромкотоновой кислоты (см. рис. 1).

Различия в процессах гидрирования олефинов на разных металлах в работе [7] увязывается с содержанием различных форм хемосорбированного водорода на этих катализаторах. Такая точка зрения вполне подтверждается и нашими экспериментальными данными. Согласно [8], хемосорбированный на палладии водород может находиться на поверхности катализатора в двух формах: $H_{адс}^-$ и $H_{адс}^+$, в то время как на никеле — в трех: $H_{адс}^-$, $H_{адс}$, $H_{адс}^+$. Полученные данные позволяют предположить, что гидрирование α -бромкотоновой кислоты на скелетном никеле может идти на участках поверхности, где концентрируется $H_{адс}^-$. В последнем случае первая стадия скорее всего осуществляется по типу обычного нуклеофильного замещения [9, 10] согласно схеме



На палладии форма $H_{адс}^-$ отсутствует и гидрирование и атома брома и двойной связи идет с участием $H_{адс}$. Ионы водорода $H_{адс}^+$, по нашему мнению, не принимают участия в процессе ни на никеле, ни на палладии, так как на обоих катализаторах зафиксировано негативное влияние снижения pH раствора на процесс.

Наличие индукционного эффекта во второй стадии процесса, значительное влияние на этот эффект и на скорость реакции УФ-облучения указывают на то [2—4], что гидрирование двойной связи идет и на никеле Ренея по цепному механизму. В отличие от палладия убедительные доказательства осуществления первой стадии процесса по цепному механизму на никеле не были обнаружены.

1. Сокольский Д. В., Закумбаева Г. Д., Попова Н. М. Катализаторы гидрогенизации. — Алма-Ата: Наука, 1975.—304 с.
2. Легенченко И. А., Дырикова С. Г. О механизме каталитического гидрирования стереоизомерных α -бромкотоновых кислот. — Укр. хим. журн., 1980, 46, № 2, с. 197—199.
3. Легенченко И. А., Дырикова С. Г. Влияние облучения на гидрирование α -бромкотоновой кислоты. — Журн. физ. химии, 1980, 54, № 1, с. 112—113.
4. Легенченко И. А., Дырикова С. Г. О гидрировании кротоновых кислот и их производных на палладии. Гидрирование смесей. — Там же, 1982, 56, № 7, с. 1626—1629.
5. Журавлева И. М. Синтез и свойства геометрически изомерных α -бромкоричных кислот и их эфиров: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Одесса, 1966.—243 с.
6. Сокольский Д. В., Бувалкина Л., Бухман А. Кинетика гидрирования коричной кислоты. — Журн. орган. химии, 1952, 22, вып. 4, с. 558—563.
7. Влияние растворителя на селективность реакции перемещения двойной связи в олефинах в условиях каталитического гидрирования / И. Гостунская, Н. Фишбейн, Н. Добросердова, А. Леонова. — Нефтехимия, 1977, 17, № 3, с. 360—365.
8. Сокольский Д. В., Сокольская А. М. Металлы-катализаторы гидрогенизации. — Алма-Ата: Наука, 1970.—434 с.
9. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. — М.: Высш. школа, 1969.—300 с.
10. Хайош А. Комплексные гидриды в органической химии. — Л.: Химия, 1971.—255 с.

Одесский политехнический институт
Одесский инженерно-строительный институт

Поступила 21.02.83