

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЫ  
 $\alpha,\beta$ -НЕНАСЫЩЕННЫХ АЛЬДЕГИДОВ НА ОСМИИ,  
МОДИФИЦИРОВАННОМ ОКИСЛАМИ

Д.В.Сокольский, Н.В.Анисимова и А.К.Жармагамбетова

Институт органического катализа и электрохимии  
АН КазССР, Алма-Ата.

Поступила в редакцию 26 сентября 1980

Принята к печати 19 декабря 1980

Найден способ увеличения селективности осмиевого катализатора реакции гидрирования карбонильной группы  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов путём модифицирования окислами ( $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $ThO_2$ ,  $MgO$ ,  $HfO_2$ ).

The selectivity of an osmium catalyst for hydrogenation of carbonyl groups in  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes can be increased by modification with oxides ( $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $ThO_2$ ,  $MgO$ ,  $HfO_2$ ).

Ненасыщенные спирты широко применяются в производстве синтетического каучука в качестве пластификаторов, а также в парфюмерной промышленности. Селективное гидрирование карбонильной группы  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов для получения ненасыщенных спиртов задача довольно сложная. Известно /1/, что в качестве катализаторов для такого процесса употребляются главным образом металлы платиновой группы, модифицированные различными катионами, сплавные катализаторы типа Ренея, катализаторы на основе окислов кадмия, цинка, алюминия, магния, меди и хрома. На осмиевых катализаторах ( $Os/C$  и  $Os/Al_2O_3$ ) выход ненасыщенных спиртов при повышенном давлении и температуре составляет 68-96% в зависимости от строения исходного альдегида /2,3/.

В данной работе исследовалось селективное гидрирование карбонильной группы кротонового и коричневого альдегидов на осмиевой черни, модифицированной окислами ( $ZnO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ThO_2$ ,  $MgO$ ,  $HfO_2$ ) в различных растворителях при 293 К. Осмиевая чернь готовилась по методу Баландина /4/ восстановлением четырехоксида осмия борогидридом натрия.

Реакция гидрогенизации осуществлялась по известной методике /5/ с измерением потенциала катализатора во время реакции относительно каломельного электрода. Продукты реакции анализировались методом газовой хроматографии. (Хром-31, 15% ПЭГ-4000/целит 545, длина колонки 3,2 м, температура колонки - 343 К для кротонового альдегида и 423 К для коричневого альдегида). Селективность процесса относительно карбонильной группы рассчитывалась по формуле:

$$S_{C=O} = \frac{\text{выход ненасыщенного спирта}}{\text{выход ненасыщенного спирта} + \text{выход насыщенного альдегида} + \text{выход насыщенного спирта}} \cdot 100\%$$

На рисунке 1 представлены кинетические и потенциометрические кривые гидрирования кротонового альдегида на осмиевом катализаторе, модифицированном различными окислами в воде при 293 К. Во всех случаях после поглощения 1 моля водорода скорость реакции резко уменьшается. Начальная скорость процесса при добавлении окисла (табл.1) замедляется в сравнении с Os-чернью, что приводит к значительному возрастанию выхода кротилового спирта,

По данным хроматографического анализа продуктов реакции до поглощения 1 моля водорода (рис.2) происходит, в основном, восстановление карбонильной группы кротонового альдегида, образующийся кротиловый спирт без десорбции в объем гидрируется до бутанола. Максимальный выход ненасыщенного спирта достигается на Os-черни с добавкой окиси цинка (рис.2 а). В ряде работ отмечается высокая каталитическая активность индивидуальной окиси цинка при гидрировании карбонилсодержащих соединений /6,7/.

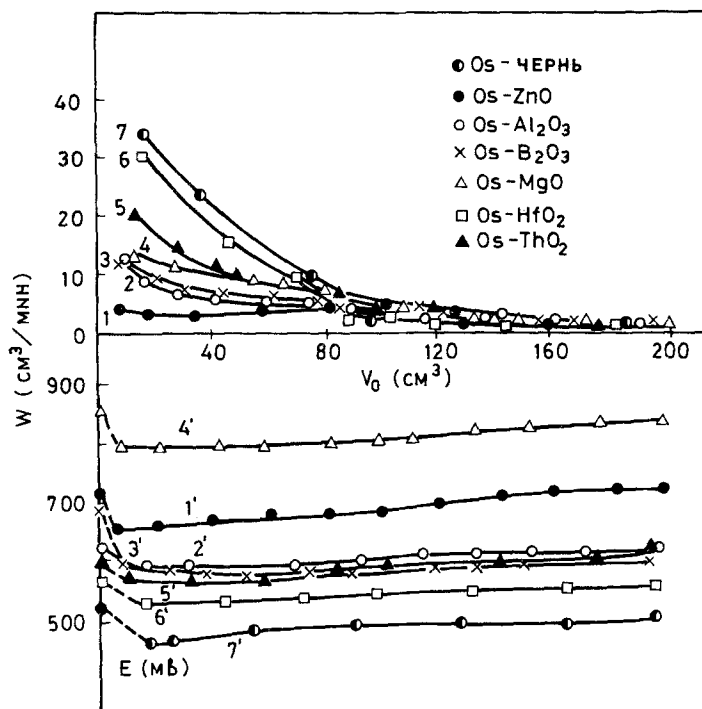


Рис. 1. Гидрирование кротонового альдегида ( $A_{2H_2} = 200 \text{ см}^3$ ) в воде ( $25 \text{ см}^3$ ) при 293 К на Os-черни (0,3 г) с различными окислами (0,1 г). 1,1' - (Os+ZnO); 2,2' - (Os+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); 3,3' - (Os+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); 4,4' - (Os+MgO); 5,5' - (Os+ThO<sub>2</sub>); 6,6' - (Os+HfO<sub>2</sub>); 7,7' - Os-чернь

По уменьшению селективности процесса окислы располагаются в ряд: ZnO > B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > MgO > HfO<sub>2</sub> > ThO<sub>2</sub>.

Из использованных растворителей (вода, метанол, гексан) наиболее пригодным оказалась вода.

При гидрировании коричневого альдегида избирательность процесса выше, выход коричневого спирта составляет 98-100%. Это объясняется наличием у коричневого альдегида фенольного радикала, который, оттягивая на себя π-электроны С=С-двойной связи, увеличивает реакционную способность карбонильной группы.

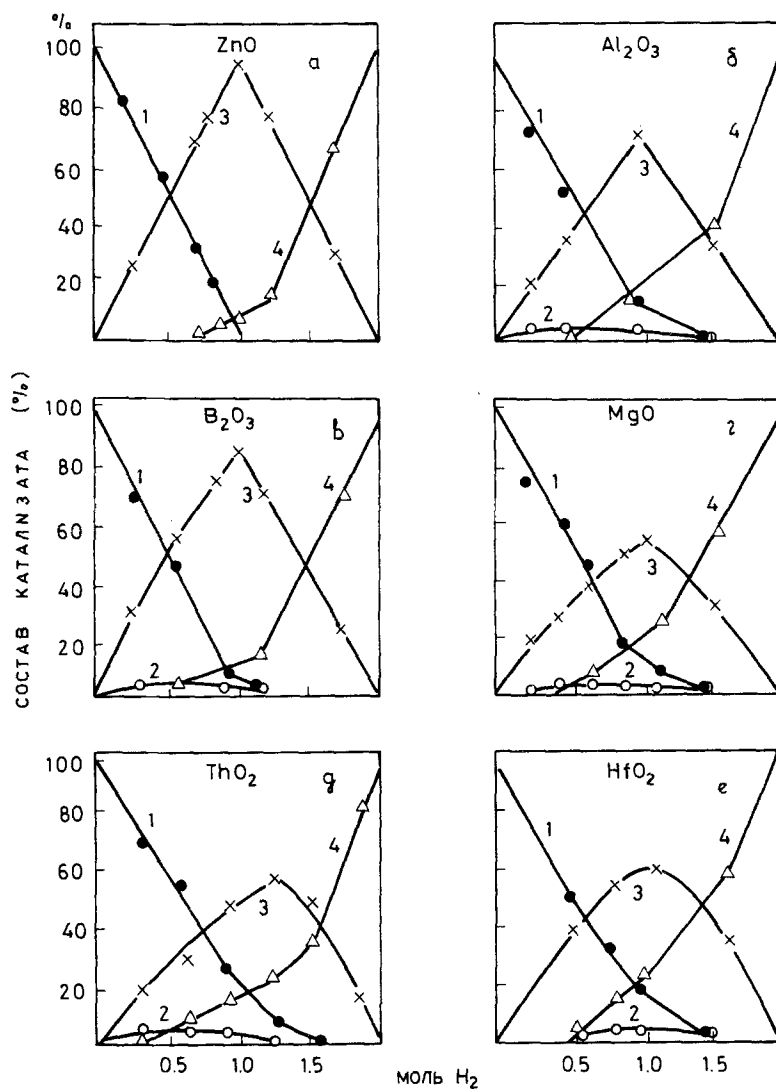


Рис.2. Диаграммы состава катализатора гидрирования кротонового альдегида ( $A_2H_2 = 200 \text{ см}^3$ ) в воде ( $25 \text{ см}^3$ ) при 293 К на Os-черни (0,3 г) с различными окислами (0,1 г); а - (Os+ZnO); б - (Os+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); в - (Os+В<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); г - (Os+MgO); д - (Os+ThO<sub>2</sub>); е - (Os+HfO<sub>2</sub>)

Таблица 1

Результаты реакции гидрогенизации кротонового альдегида на Os-черни (0,3 г) с различными окислами (0,1 г)

| Катализатор                       | $\varphi_{\text{насыщ.}}$<br>(мВ) | $\Delta\varphi$<br>(мВ) | $w_{\text{нач.}}$<br>(см <sup>3</sup> /мин) | $S_{C=O}$<br>(%) | Максимальный<br>выход<br>кротилового<br>спирта (%) |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------|---|------------------|--|
| Os-чернь                          | 535                               | 80                      | 32,0  | 56,1             | 49   |
| Os-ZnO                            | 710                               | 60                      | 9,0   | 96,7             | 96   |
| Os-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 630                               | 80                      | 10,0  | 91,4             | 84   |
| Os-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 650                               | 80                      | 11,0  | 80,3             | 78   |
| Os-MgO                            | 740                               | 60                      | 12,0  | 71,2             | 58   |
| Os-HfO <sub>2</sub>               | 580                               | 40                      | 30,0  | 69,6             | 58   |
| Os-ThO <sub>2</sub>               | 640                               | 40                      | 20  | 68,4             | 60   |

При введении в реакционную среду окислов-модификаторов резко изменяется механизм взаимодействия в сравнении с Os-чернью. Допустимо, что происходит частичное окисление Os за счет подвижного кислорода решетки окисла, и в катализе принимает участие система Os-OsO<sub>2</sub>-модификатор. Введение окислов изменяет pH среды - во всех случаях потенциал насыщения выше, чем для Os-черни (табл.1). Прямой корреляции между величинами потенциалов, скоростью и селективностью процесса нет, что объяснимо индивидуальными свойствами самих окислов. Все окислы способствуют повышению доли возбужденных состояний реагирующих молекул по карбонильной группе /8/, о чем говорят изменения величин селективности процесса в их присутствии /8-10/. Не исключается положительное действие окислов в активации водорода /11,12/.

Таким образом, показано, что для повышения избирательности гидрирования карбонильной группы  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов необходимо осмиевую чернь модифицировать окислами (ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Выход ненасыщенных спиртов в этих условиях возрастает до 96-100%.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.М.Сокольская: Каталитическое гидрирование и окисление, с.3-45, Наука, Алма-Ата 1969
2. P.H.Rylander, N.Himmelstein, M.Kirloy: Engelhard Ind.Tech. Bull., 4, 2, 49 (1969).
3. Патент США, 3655777, (1972).
4. Б.Д.Полковников, А.А.Баландин, А.М.Табер: в кн. Каталитические реакции в жидкой фазе, с.25, Наука, Алма-Ата 1963.
5. Д.В.Сокольский: Гидрирование в растворах, Издательство Акад. наук КазССР, Алма-Ата 1962.
6. Н.В.Близняк, В.Г.Черкаев: в кн. Каталитические реакции в жидкой фазе, с. 161, Наука, Алма-Ата 1963.
7. Е.Хабер, Х.Садовска: Тезисы докладов Всесоюзной конференции по механизму каталитических реакций, с. 215-221, Наука, Москва 1978.
8. А.Н.Орлов, С.С.Гагарин, И.К.Колчин, В.И.Лыгин: Кинет. катал., 14, 5, 1228 (1973).
9. Л.Я.Марголис, М.Ю.Кутырев, А.А.Фирсова, О.С.Морозова, А.А.Кадущин, Дж.Келкс: Кинет. катал., 20, 3, 74 (1979).
10. О.В.Крылов: Катализ неметаллами, Закономерности подбора катализаторов, Химия, Ленинград 1967.
11. R.J.Kokes, A.L.Dent, Adv.Catal., 22, 1, (1972).
12. F.Vocuzzi: J.Catal., 51, 160 (1978).