

Д. П. Янсон, В. В. Стонкус, Л. Я. Лейтис,  
М. Б. Флейшер, М. Шиманска

### РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ИЗОМЕРНЫХ ПИРИДИНАЛЬДЕГИДОВ В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ

Для реакции парофазного гидрирования 2-, 3- и 4-пиридинальдегидов в присутствии медно-хромового катализатора при 180...300 °С квантово-химическим методом (ППДП/2) установлена возможность реализации двух механизмов. Один из них включает донорно-акцепторное взаимодействие альдегида с катализатором и присоединение на первой стадии водорода к атому углерода карбонильной группы. Второй возможный механизм — синхронное присоединение водорода к углероду и кислороду карбонильной группы слабосвязанной молекулы альдегида с неизменной электронной структурой.

Парофазное гидрирование альдегидов в присутствии металлов используется в промышленности для получения спиртов. Одним из наиболее распространенных катализаторов данной реакции является медно-хромовая система. Парофазное гидрирование 2-, 3- и 4-пиридинальдегидов (I—III) на промышленном медно-хромовом катализаторе ГИПХ-105 в интервале температур 180...300 °С приводит к оксиметилпиридинам, метилпиридинам и газообразным продуктам гидрогенолиза (табл. 1).

Для производных гетероциклических соединений характерна различная реакционная способность заместителей, различающихся расположением в кольце относительно гетероатома. Как следует из данных, приведенных в табл. 1, при 180 °С, когда побочные процессы (например, гидрогенолиз кольца) незначительны, общее превращение уменьшается в ряду 2- > 4- > 3-изомер. Эта последовательность фактически характеризует реакционную способность карбонильной группы. Выход оксиметилпиридина, близкий к количественному (93%), удается получить только в случае альдегида II. Максимальные выходы 2- и 4-изомерных оксиметилпиридинов составляют 66 и 74% соответственно. Селективность образования 2- и 4-оксиметилпиридинов гораздо ниже, поскольку эти соединения в изученных условиях реакции с высокой скоростью гидрируются до соответствующих метилпиридинов. 3-Метилпиридин образуется с высоким выходом (81%) только при увеличении времени контакта с катализатором в ~3 раза. Такой характер зависимости состава продуктов реакции от времени контакта свидетельствует о последовательном механизме восстановления пиридинальдегидов. Различие в реакционной способности изомерных оксиметилпиридинов проявляется также в особенностях температурной зависимости скорости восстановления. Так, выходы 2- и 4-метилпиридинов растут с температурой, а выход 3-метилпиридина от температуры практически не зависит. При температуре выше 300 °С начинается интенсивный гидрогенолиз кольца. Выход продуктов крекинга альдегида II в процессе гидрирования при 300 °С достигает 66%.

Известно, что медно-хромовый катализатор ГИПХ-105 после активации и дальнейшего формирования активных центров в процессе гидрирования имеет сложный состав. Методом рентгено-структурного анализа показано, что катализатор содержит медь, оксиды меди и хрома, хромит меди [1, 2]. По данным Хабера и соавторов, в условиях гидрирования на медно-хромовых катализаторах алифатические альдегиды адсорбируются на ионах хрома  $Cr^{3+}$  и не взаимодействуют с медью и ее солями [3].

Таблица 1

Гидрирование пиридинальдегидов в присутствии медно-хромового катализатора, молярное отношение  $H_2$  : альдегид 24 : 1

Температура, °С	Объемная скорость, ч <sup>-1</sup>	Конверсия, %	Выход, %		
			оксиметил-пиридин	метилпиридин	продукты гидрогенолиза
2-Пиридинальдегид					
180	3700	84	60	19	7
200	3900	92	66	14	12
200	4800	93	58	31	4
225	4000	93	62	28	3
250	4200	96	53	36	7
3-Пиридинальдегид					
180	3700	57	50	5	2
180*	1100	100	26	74	—
180* <sup>2</sup>	1100	100	17	81	2
200	3800	70	41	16	13
220	4000	67	47	3	17
230	4000	100	93	5	2
230	4100	84	74	10	—
270	4400	95	26	7	62
300	4700	100	22	12	66
4-Пиридинальдегид					
180	3700	78	42	28	8
200	5100	78	74	4	—
200	3900	85	49	33	3
230	4100	85	36	40	9
250	4200	90	27	50	13

\*  $H_2$  : альдегид, 4 : 1.

\*2  $H_2$  : альдегид, 7 : 1.

Предполагается, что медь активирует только водород. Согласно результатам изучения термодесорбции, для катализатора ГИПХ-105 характерна молекулярная адсорбция  $H_2$  [4]. Вывод сделан на основании первого порядка по водороду для процесса десорбции. Далее возбужденные в результате дативного и донорно-акцепторного взаимодействия молекулы водорода диссоциируют и в зоне реакции появляются активированные частицы  $H$ ,  $H^+$ ,  $H^-$  [5].

Методом индексов реакционной способности Н. Д. Чувылкин с соавторами [6] при использовании приближения INDO показали, что при гидрировании на поверхности металлов возможно образование положительно и отрицательно заряженных форм алифатических и ароматических альдегидов, а также триплетно-возбужденной молекулярной формы [7]. Наибольшая степень активации связи  $C=O$  карбонильной группы достигается при адсорбции в форме катион-радикала или при появлении триплетно-возбужденной молекулы.

В настоящей работе метод индексов реакционной способности применен для выяснения особенностей механизма гидрирования пиридинальдегидов. В качестве индексов реакционной способности были

Теоретические электронные характеристики пиридинальдегидов I—III

Атом	Изолированная молекула	Анион		Катион	
	заряд	заряд	спиновая плотность	заряд	спиновая плотность
2-Пиридинальдегид					
N	-0,132	-0,281	-0,237	-0,039	-0,001
C*	0,210	0,019	-0,020	0,347	0,041
O	-0,231	-0,380	-0,545	0,031	-0,899
3-Пиридинальдегид					
N	-0,145	-0,170	0,075	0,116	-0,790
C*	0,233	0,042	-0,056	0,214	-0,006
O	-0,244	-0,400	-0,501	-0,147	-0,007
4-Пиридинальдегид					
N	-0,118	-0,296	-0,278	-0,125	-0,706
C*	0,216	0,054	0,012	0,194	-0,007
O	-0,228	-0,378	-0,534	-0,115	0,0

\* Углерод карбонильной группы.

использованы характеристики, описывающие свойства основного электронного состояния (прочность связи, атомные заряды, спиновые заселенности, дипольный момент, энергия стабилизации промежуточных комплексов и энергия ВЗМО), показывающие наиболее вероятный способ взаимодействия с катализатором, а также наиболее благоприятные реакционные центры для атаки водорода.

Многокомпонентность катализатора и неоднородность его поверхности создают условия для одновременного осуществления нескольких типов взаимодействия пиридинальдегидов с катализатором и водородом.

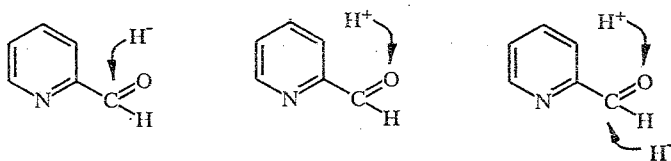
Качественная корреляция реакционной способности альдегидов I—III и энергии ВЗМО (-12,87; -13,27 и -13,14 эВ) может свидетельствовать о том, что из двух возможных видов взаимодействия альдегидов с медно-хромовым катализатором — дативного и электроно-акцепторного [8] — для пиридинальдегидов, по-видимому, осуществляется второй вид, сопровождающийся переносом электронной плотности на катализатор и образованием положительно заряженной формы гетероцикла. Сравнение расчетных зарядов на атомах карбонильной группы образовавшегося катиона (табл. 2) показывает, что при атаке этой группы водородом прежде всего присоединяется протон к атому кислорода, который имеет более высокий отрицательный заряд, а затем гидрид-ион — к атому углерода. При гидрировании алифатических и ароматических альдегидов на первой стадии к альдегид-катиону присоединяется  $H^-$ , а затем протон [7].

Образование на поверхности катализатора альдегид-анионов нежелательно, так как при этом происходит максимальное (на 11...16%) разрыхление связей кольца с карбонильной группой и связи  $C=O$ , что облегчает осуществление побочной реакции — декарбонилирования. Возможно, что промотирование медно-хромового катализатора оксидами

металлов с более электроотрицательными свойствами (увеличивающие работу выхода электронов) способствует повышению селективности процесса.

Для катионной формы пиридинальдегидов была рассчитана спиновая заселенность. Оказалось, что наибольшая спиновая плотность сосредоточена у альдегида I на атоме кислорода, а у альдегидов II и III — на атоме азота (табл. 2). Это означает, что указанные атомы являются наиболее благоприятными реакционными центрами при взаимодействии реагирующих молекул с парамагнитными центрами поверхности катализатора. Интересно отметить, что по данным, полученным методом ИК спектроскопии, именно карбонильная группа соединения I и атомы азота альдегидов II и III участвуют в комплексообразовании с солями металлов и в том числе меди [9—11].

С другой стороны, так как приведенный выше ряд реакционной способности пиридинальдегидов в условиях парофазного гидрирования соответствует изменению рассчитанных дипольных моментов пиридинальдегидов I—III в основном состоянии (3,10; 1,45 и 1,72 Д), то не исключена возможность, что в реакции также принимают участие физически адсорбированные молекулы, в которых, благодаря слабому взаимодействию с катализатором, отсутствует заметный перенос электронной плотности. В таком случае катализатор активирует только водород. Абсолютные величины зарядов на атомах углерода и кислорода карбонильной группы нейтральной молекулы сравнимы, поэтому, чтобы установить последовательность присоединения водорода, оценивалась энергия стабилизации промежуточных комплексов, образующихся в результате взаимодействия двух форм активированного водорода с альдегидом I. Оказалось, что наиболее высокая энергия переходного состояния характерна для комплекса, возникающего при синхронной атаке карбонильной группы протоном и гидрид-ионом:



Энергия стабилизации,  
кДж/моль

761

1284

2987

Таким образом, гетероатом оказывает существенное влияние на реакционную способность карбонильной группы, участвуя в комплексообразовании с каталитической системой и изменяя распределение электронной плотности, прочность связей, последовательность элементарных стадий.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Парофазная реакция гидрирования пиридинальдегидов осуществлялась в трубчатом стальном реакторе (внутренний диаметр 4 мм) с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении. Объем катализатора 20 мл. Реакционная смесь анализировалась методом ГЖХ на колонке, заполненной Хромосорбом WAW (60...80 меш), на который нанесено 10% SE-30 и 2,5% Реорлех. Скорость газа-носителя гелия 40 мл/мин. Промышленный катализатор ГИПХ-105 активировался 2 ч при 180 °С в потоке смеси азота с водородом (1 : 5) и 6 ч в атмосфере H<sub>2</sub> при 280...350 °С. 2-, 3- и 4-Пиридинальдегиды получены парофазным каталитическим окислением соответствующих метилпиридинов [12] и по физико-химическим константам соответствовали литературным данным. Квантово-химические расчеты электронной структуры соединений проводили полуэмпирическим методом ППДП/2 в стандартной параметризации [13]. Оптимизация

ция геометрии осуществлялась с использованием процедуры, предложенной W. C. Davidson, модифицированной В. А. Murtagh и включенной в систему программ GEOMO [14].

Следует отметить, что при расчете дипольных моментов была использована более устойчивая *транс*-конфигурация пиридинальдегидов [15]. Теоретически найденные дипольные моменты находятся в качественном соответствии с экспериментально определенными величинами [16].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чистякова Г. А., Кондрашов Ю. Д., Пашкова Т. Л., Элькин В. М., Горельничева К. Н. // Катализаторы основного синтеза. — Л.: ГИПХ, 1973. — Вып. 68. — С. 56.
2. Юрьева Г. М., Боресков Г. К., Грувер В. Ш. // Кин. и кат. — 1969. — Т. 10. — С. 294.
3. Haber J., El-Khatib S. A. M., Piekarska-Sadowska H. // Bull. Acad. Polon. Sci. Ser. sci. chim. — 1977. — Vol. 25. — P. 729.
4. Павленко П. В., Трипольский А. И., Голодец Г. И. // Кин. и кат. — 1987. — Т. 2. — С. 437.
5. Сокольский Д. В., Дорфман Я. А. // Координация и гидрирование на металлах. — Алма-Ата: Наука, 1975. — С. 102.
6. Итоги науки и техники. Кинетика и катализ / Под ред. В. Б. Казанского. — М.: Химия, 1980. — Т. 8. — С. 80.
7. Чувылкин Н. Д., Пак А. М., Плеханов Ю. В., Казанский В. Б. // Кин. и кат. — 1986. — Т. 27. — С. 81.
8. Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. — М.: Наука, 1972.
9. El-Hilaly A. E., El-Ezaby M. S. // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1976. — Vol. 38. — P. 1533.
10. Харитонов Ю. Я., Цинцадзе Г. В., Ломтадзе Ц. Г., Чумакова Т. М. // Ж. неорганич. хим. — 1980. — Т. 25. — С. 857.
11. Харитонов Ю. Я., Цинцадзе Г. В., Ломтадзе Ц. Г., Стопте М. Г., Хачатурян О. Б. // Координационная химия. — 1980. — Т. 6. — С. 1874.
12. Лейтис Л. Я., Шиманская М. В. // ХГС. — 1967. — № 3. — С. 507.
13. Pople J. A., Reverige D. L. // Approximate Molecular Orbital Theory. — N. Y.: Mc Graw-Hill Book, 1970. — P. 236.
14. Rinaldi D. // GEOMO Program System N 290. Quantum Chemistry Program Exchange. — Bloomington: Indiana University, 1975.
15. Drakenberg T. // J. Chem. Soc. Perkin II. — 1976. — P. 147.
16. Bock E., Sutherland G. // Ber. — 1977. — Bd 81. — S. 615.

Латвийский институт органического синтеза,  
Рига LV-1006

Поступило в редакцию 28.07.94