

А. М. СОКОЛЬСКАЯ, академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ,
А. УАЛИХАНОВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ
НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПЛАТИНЕ
ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА**

Реакция гидрирования алкипов в растворителе на металлах VIII группы Периодической системы элементов в обычных условиях изучена и детально проанализирована А. М. Сокольской (1). Диметиэтилкарбинол (2-4), аллиловый спирт (5-7), фенилацетилен (8-10), стирол (11, 12), гексен-1 (13-15), гептен (16, 17) и эвгенол (11, 18) гидрировали в обычных условиях в жидкой фазе на разных катализаторах. Влияние давления водорода на ре-

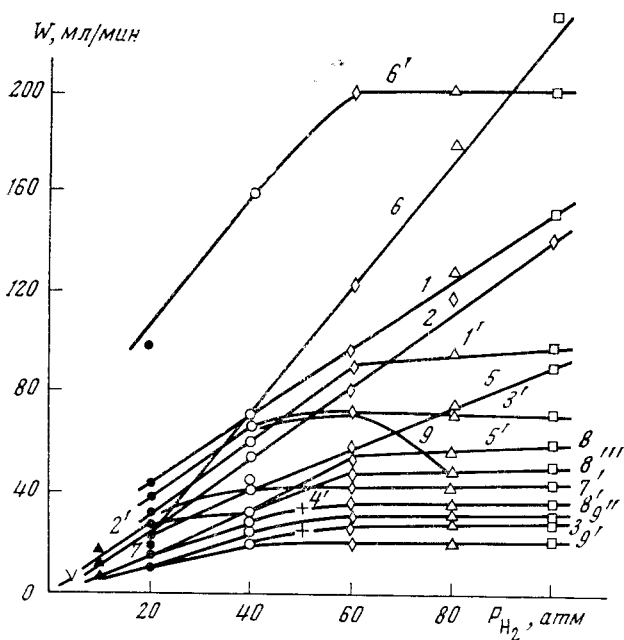


Рис. 1. Зависимость скорости реакции гидрирования непредельных соединений в воде (1-6) и в 96% этаноле (1'-7', 8, 8', 8'', 9, 9', 9'') от давления водорода. 1, 1' — гептен-1 (0,006 г Pt-черни); 2, 2' — гексен-1 (0,003 г Pt-черни); 3, 3' — эвгенол; 4' — фенилацетилен; 5, 5' — стирол; 6, 6' — аллиловый спирт; 7, 7' — диметиэтилкарбинол; 8 — гексин-1 ($-\text{C}=\text{C}-$); 9 — гексен-1 из гексина-1; 8' — гексин-2 ($-\text{C}=\text{C}-$); 9' — гексен-2 из гексина-2; 8'' — гексин-3 ($-\text{C}=\text{C}-$); 9'' — гексен-3 из гексина-3. 3, 3', 4', 5, 5', 6', 7, 7' — 0,012 г Pt-черни; 8, 8', 8'', 9, 9', 9'' — 0,05 г Pt-черни. Растворители — 25 мл, температура: 1-5, 7-9'' — 30° С и 6, 6' — 20° С

акции гидрирования диметиэтилкарбинола, аллилового спирта изучали на NiR (19) и гексена-1 на 5% Ni/SiO₂-Al₂O₃ (20).

В данной работе мы исследовали гидрирование изомерных гексинов: гексина-1, гексина-2, гексина-3; диметиэтилкарбинола (ДМЭК); аллилового спирта; фенилацетилена; стирола; гексена-1; гептена-1; эвгенола:

на Pt-черни, полученной формальдегидно-щелочным методом ⁽²¹⁾ в воде и 96% этаноле (25 мл) в интервале 10–70° и давлений 5–100 атм в специальном аппарате ⁽²²⁾. Гидрированию подвергалось вещество, марки «Х.ч.» или «ч.д.а.», предварительно очищенное, количество которого составляло, в водородном эквиваленте, 800 мл (A_{2H_2} — для $-C\equiv C-$ связи, A_{H_2} — для $-C=C-$). Значения скоростей (рис. 1) взяты к поглощению $1/3$ водородного эквивалента (для $-C\equiv C-$), $1/2$ — для $-C=C-$ и максимальные (для $-C=C-$ из $-C\equiv C-$).

Т а б л и ц а 1

Гидрирование непредельных соединений на Pt-черни в растворителе (25 мл) при 30° под давлением водорода

Соединение	P_{H_2} , атм	Вода		96% этанол	
		порядок реакции по субстрату	энергия активации, ккал/моль	порядок реакции по субстрату	энергия активации, ккал/моль
Гексин-1 ($-C\equiv C-$)	20	0,00	4,6	0,00	4,1
	80	0,00	4,6	0,00	3,0
	20	0,00	3,2	0,76	3,3
$-C=C-$	80	0,00	4,0	0,00	3,0
	20	0,00	6,0	0,00	6,8
	80	0,00	6,9	0,00	5,0
Фенилацетилен ($-C\equiv C-$)	20	0,00	6,0	0,00	6,8
	80	0,00	6,9	0,00	5,0
	20	0,00	6,0	0,00	6,8
$-C=C-$	80	0,00	6,9	0,00	5,0
	20	0,00	5,0	0,00	5,8
	80	0,00	7,8	0,00	7,3
ДМЭК ($-C\equiv C-$)	20	0,00	5,0	0,00	5,8
	80	0,00	7,8	0,00	7,3
	20	0,40	6,1	0,20	2,8
$-C=C-$	80	0,71	5,1	0,31	3,0
	20	0,00	4,5	0,00	4,5
	80	0,00	3,4	0,00	4,5
Стирол	20	0,00	3,4	0,00	4,6
	80	0,00	4,6	0,00	4,2
Гептен-1	20	0,25	5,5	0,40	6,0
	80	0,50	4,8	0,65	5,0
Эвгенол	20	0,00	4,2	0,23	6,0
	80	0,00	5,5	0,31	4,2

В большинстве случаев, скорость реакции гидрирования W изученных непредельных соединений в выбранных нами условиях на платине увеличивается с повышением давления водорода в системе до определенного предела, затем она остается постоянной с дальнейшим ростом давления (P_{H_2}) (рис. 1, кривые 1', 2', 3, 3', 4'; 6'÷9''). Значение давления водорода, при котором перестает изменяться W с повышением P_{H_2} , мы условно назвали «предельным» давлением ($P_{H_2}^0$). Вероятно, рост скорости с увеличением давления связан как с увеличением концентрации водорода, так и с изменением числа активных центров на поверхности катализатора, принимающих участие в реакции. Увеличение давления способствует диффузии водорода к поверхности контакта и увеличивает скорость воспроизводства последнего.

Второй случай указывает на то, что в диапазоне 5–100 атм. $P_{H_2}^0$ не достигается (рис. 1, кривые 1, 2, 5, 6). Следует отметить, что такая зависимость наблюдается при гидрировании однозамещенных этиленовых производных в воде.

В наших условиях гидрирование изученных непредельных соединений (за некоторыми исключениями) протекает по нулевому порядку по субстрату (см. табл. 1). Исключения составляют некоторые этиленовые соединения: диметилвинилкарбинол (ДМВК из ДМЭК), гептен-1, эвгенол. Гексен-1 из гексина-1 в воде гидрируется по нулевому порядку, а в этаноле имеет дробный показатель в степенях концентраций исходных веществ, а

гидрогенизация ДМВК и гептена-1 в обоих растворителях протекает по дробному порядку по веществу. Почти во всех случаях порядок реакции увеличивается с ростом давления водорода. Сопоставить же изменение порядка реакции с давлением водорода в случае гидрирования $-C=C-$ связи образовавшегося гексена-1 в этаноле не представляется возможным, так как с повышением давления меняется механизм реакции, о чем свидетельствует изменение формы кинетической кривой, по нашему мнению, именно поэтому зависимость W от P_{H_2} в этом случае проходит через максимум (рис. 1, кривая 15). Кажущиеся энергии активации, определенные по прямой зависимости $\lg K$ от $1/T$, составляют 3–8 ккал/моль.

Гидрирование пяти последовательных павесок показало, что почти во всех реакциях W не тормозится продуктом гидрирования, небольшое уменьшение скорости реакции наблюдается при гидрировании образовавшегося гексена-1.

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
7 VI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Сокольская, Докт. дисс., Алма-Ата, 1973. ² Д. В. Сокольский, О. А. Тюренкова, Е. И. Селиверстова, ЖФХ, т. 41, 1404 (1967). ³ С. Т. Безверхова, Б. А. Ермакова, Д. В. Сокольский, В сб. Химия и хим. технол., Алма-Ата, в. 1, 1970. ⁴ Д. В. Сокольский, Т. М. Духовная, К. К. Джардамалиева, ЖФХ, т. 47, 1164 (1973). ⁵ Л. И. Антропов, Т. И. Почекаева, ЖФХ, т. 27, 1710 (1953). ⁶ Ю. А. Подвязкин, А. И. Шлыгин, ЖФХ, т. 30, 7 (1956). ⁷ А. Сейтжанов, С. Р. Омарова, Вест. АН КазССР, № 8, 66 (1972). ⁸ Ю. С. Залькинд, ЖРФ-ХО, т. 52, 191 (1920). ⁹ Х. В. Бальян, И. А. Боровикова, ЖФХ, т. 29, 8, 2557 (1959). ¹⁰ Sh. Matsumoto, H. Fukui et al., РЖХим., 2Б1077 (1973). ¹¹ С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, А. И. Якубчик, ЖРФ-ХО, т. 56, 265 (1924). ¹² Л. Х. Фрейдлин, Н. М. Назарова и др., Нефтехимия, т. 13, 5, 635 (1973). ¹³ А. Е. Агранов, Г. В. Лисичкин, Вестн. Московск. унив., Химия, т. 13, 5, 582 (1972). ¹⁴ В. В. Лукин, Г. В. Лисичкин и др., 210, 392 (1973). ¹⁵ P. N. Rylander, Platinum Group Metals and Compounds Symp., 158th Meet. Am. Chem. Soc., N. Y., 1969, Washington, 1971, p. 150. ¹⁶ Л. А. Соколова, А. Д. Дембицкий и др., Нефтехимия, т. 13, 174 (1973). ¹⁷ V. Zapletal, I. Šokur et al., Coll. Czechoslov. Chem. Commun., v. 37, 2282 (1972). ¹⁸ С. А. Рябинина, Канд. дисс., Алма-Ата, 1967. ¹⁹ Т. Омаркулов, Канд. дисс., Алма-Ата, 1972. ²⁰ Е. В. Лебедев, Г. А. Анистратенко, П. А. Холченко, Нефтехимия, т. 12, 506 (1972). ²¹ П. Д. Зелинский, Собр. тр., т. 3, Изд. АН СССР, 1955, стр. 274. ²² А. М. Сокольская, Т. Омаркулов и др., ДАН т. 194, 893 (1970).