

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, А. М. СОКОЛЬСКАЯ,  
А. И. ЛЯШЕНКО, С. А. РЯБИНИНА

### ГИДРИРОВАНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ НА РУТЕНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Высокую каталитическую активность рутения в реакции восстановления С=О-связи впервые предсказал А. А. Баландин (1). Позже это подтвердилось в ряде работ (2-6). Данные о систематическом исследовании процесса гидрирования алифатических кетонов на рутении в широком диапазоне давлений в открытой печати отсутствуют.

Мы гидрировали ацетон, метилэтилкетон, и метилбутилкетон \* в 0,1 N водно-щелочном растворе КОН в интервале давлений от 20 до 100 атм. и температур 10-40° на Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1 вес. % Ru) с поверхностью 100 м<sup>2</sup>/г (БЭТ), приготовленном адсорбционным методом (7).

Наблюдаемая прямолинейная зависимость (рис. 1) между скоростью гидрирования и количеством катализатора (в пределах 0,1-1,2 г) свидетельствует о том, что реакция присоединения водорода к С=О-связи не осложняется внешне диффузионными процессами как при относительно высоком давлении водорода (80 атм.), так и при низком (20 атм.). Кажущаяся энергия активации реакции восстановления карбонильной группы в интервале температур 10-40° составляет при 20 атм. около 6 ккал/моль для ацетона, 7,5 ккал/моль для метилэтилкетона и 4,5 ккал/моль для метилбутилкетона и при 80 атм. — около 6,5 ккал/моль для ацетона, 5,5 ккал/моль для метилэтилкетона и 3,0 ккал/моль для метилбутилкетона.

Форма кинетических кривых гидрирования кетонов и зависимость скорости от их концентрации (A<sub>H<sub>2</sub></sub>=800-1600 мл для ацетона

и метилэтилкетона и 200-800 мл для метилбутилкетона) свидетельствует о близком к нулевому порядку реакции по веществу как при низком давлении водорода (20 атм), так и при относительно высоком (80 атм) (рис. 2). Из рисунка видно также, что чем больше радикал метилэтилкетона, тем с меньшей скоростью гидрируется С=О-связь в сравнимых условиях. Скорость поглощения водорода не остается постоянной в течение процесса и начинает снижаться тем раньше, чем больше радикал алкилкетона. Отравляющее действие продукта реакции заметно при гидрировании последовательных порций вещества (рис. 2): вторая навеска метилэтилкетона восстанавливается со скоростью в 1,5 раза, а метилбутилкетона — в 2 раза меньшей, чем первая; с меньшей скоростью гидрируются последующие порции. Вычисленное из этих данных отношение адсорбционных коэффициентов кетона и продукта реакции — вторичного спирта, близко

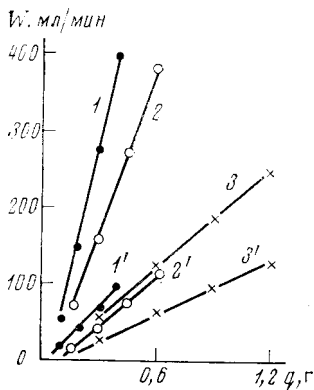


Рис. 1. Зависимость скорости гидрирования ацетона (1, 1'), метилэтилкетона (2, 2') (A<sub>H<sub>2</sub></sub>=1600 мл) и метилбутилкетона (3, 3') (A<sub>H<sub>2</sub></sub>=800 мл) от количества катализатора при 20°С P<sub>H<sub>2</sub></sub>=20 (1', 2', 3') и 80 атм (1, 2, 3)

\* Хроматографически чистые.

к единице, что свидетельствует о примерно равной их адсорбционной способности. При гидрировании трех порций ацетона отравляющего эффекта продукт реакции не наблюдается (кривые 3, 4).

С увеличением давления водорода растет скорость процесса (рис. 3). На участке линейной зависимости между этими величинами порядок ре-

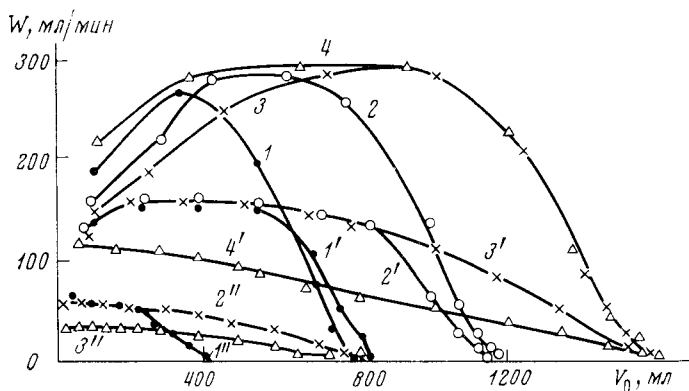


Рис. 2. Зависимость скорости гидрирования ацетона, метилэтилкетона, метилбутилкетона от количества субстрата при  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2}=80$  атм. Ацетон и метилэтилкетон: 1, 1' - 800; 2, 2' - 1200; 3, 3' - 1600 (мл  $\text{H}_2$ ), метилбутилкетон: 1'' - 400; 2'' - 800 (мл  $\text{H}_2$ ). 3'', 4', 4 - повторные навески кетон

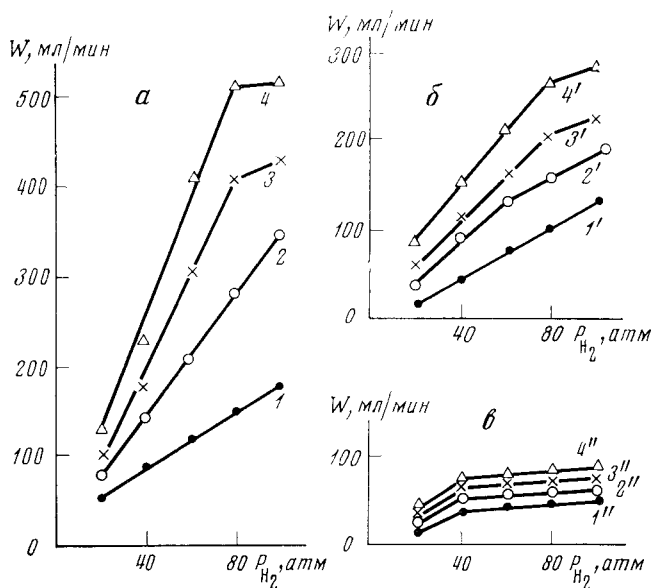


Рис. 3. Зависимость скорости гидрирования ацетона (а), метилэтилкетона (б), метилбутилкетона (в) ( $A_{\text{H}_2}=1600$  мл (а, б) и  $A_{\text{H}_2}=800$  мл (в)) от давления водорода при различных температурах: 1, 1', 1'' при  $10^{\circ}$ ; 2, 2', 2'' -  $20^{\circ}$ ; 3, 3', 3'' при  $30^{\circ}$ ; 4, 4', 4'' -  $40^{\circ}\text{C}$

акции по водороду близок к единице, в зависимости от температуры он меняется в пределах 0,8—1,2 для ацетона и метилэтилкетона. В исследуемом интервале давлений водорода не достигнуто «предельное давление», после которого скорость реакции не возрастает, но нарушение прямой пропорциональности наблюдается и тем раньше, чем выше температура проведения процесса и чем сложнее кетон. Для метилбутилкетона при всех тем-

пературах уже после 40 атм. скорость процесса растет медленно с увеличением давления, на этом участке порядок по водороду ближе к нулевому (0,1—0,3, в зависимости от температуры). Из данных рис. 3 видно, что при всех давлениях водорода во всем интервале температур сохраняется закономерное уменьшение скорости восстановления С=О-связи при переходе от ацетона к его гомологам: она уменьшается в 1,3—3 раза (10—40°) для метилэтилкетона и в 3—6,5 раз для метилбутилкетона (по сравнению с ацетоном).

Можно предположить, что с увеличением молекулы кетона отрицательный заряд на карбонильной группе возрастает с ростом электроположительности алкильной группы (<sup>8</sup>, <sup>9</sup>), следовательно, адсорбционная способность кетонов возрастает в ряду: метилбутилкетон > метилэтилкетон > ацетон, а скорость реакции уменьшается в обратном порядке. Это, возможно, обусловлено тем, что адсорбционные молекулы кетонов и формы адсорбированного водорода, определяющие скорость реакции, видимо, имеют электрические заряды одинаковой полярности. Не исключена возможность влияния стерических факторов.

Институт органического катализа и электрохимии  
Академии наук КазССР  
Алма-Ата

Поступило  
25 VI 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. А. Баландин, ДАН, т. 133, 1073 (1960). <sup>2</sup> П. А. Васюнина, А. А. Баландин и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1312. <sup>3</sup> А. А. Пономарев, А. С. Чеголя, ДАН, т. 145, 612 (1962). <sup>4</sup> Г. П. Хомченко, Т. И. Стояновская, Г. Д. Вовченко, ЖФХ, т. 38, 434 (1964). <sup>5</sup> А. С. Чеголя, Исследования в области гидрирования органических соединений на рутении, Докторская диссертация, Калинин, 1967. <sup>6</sup> В. А. Малых, Г. И. Орлова, А. С. Чеголя, Сборн.: Каталитические реакции в жидкой фазе, Алма-Ата, 1967, стр. 174. <sup>7</sup> А. М. Сокольская, А. И. Ляшенко, Д. В. Сокольский, ДАН т. 215, № 5, 921 (1974). <sup>8</sup> Д. В. Сокольский, Гидрирование в растворах, Алма-Ата, 1962, стр. 321. <sup>9</sup> J. Simonikova, A. Rulkova, K. Kochloefl, J. Catalysis, v. 29, 412 (1973).