

УДК 541.128

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

ГИДРИРОВАНИЕ СИММЕТРИЧНЫХ КЕТОНОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА НА РУТЕНИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

В ряде работ (¹⁻³) описываются каталитические свойства рутения в реакции восстановления кетонов. Ранее нами (⁴⁻⁶) было исследовано гидрирование алифатических кетонов (ацетона, метилэтилкетона и метилбутилкетона) под давлением водорода 20—100 атм. в интервале температур 10—40° С на 1% Ru/ γ -Al₂O₃ * и показано, что с увеличением радикала метилалкилкетона при всех давлениях водорода во всем интервале температур сохраняется закономерное уменьшение скорости восстановления С=О-связи при переходе от ацетона к метилбутилкетону. В литературе отсутствуют данные о гидрировании симметричных кетонов под давлением водорода.

В настоящей работе исследовано гидрирование диметилкетона, диэтилкетона ($A_{H_2}=1600$ мл) и дипропилкетона ($A_{H_2}=800$ мл) в 0,1 N водно-щелочном растворе КОН в интервале давлений 20—100 атм и температур 10—40° на 1% Ru/ γ -Al₂O₃. Наблюдаемая прямолинейная зависимость (рис. 1) между скоростью гидрирования (W) и количеством катализатора (q) (в пределах 0,1—2,0 г) свидетельствует о том, что реакция присоединения водорода к С=О-связи не осложняется внешнедиффузионными процессами как при 20, так и 80 атм. Но при гидрировании диэтилкетона (2, 2') зависимость ($W-q$) выражается прямой, имеющей перелом. Это, возможно, связано с блокировкой активной поверхности катализатора (⁷) молекулами гидрируемого соединения, поэтому мы выбирали навеску катализатора для опыта, которая укладывается на втором прямолинейном участке.

Форма кинетических кривых гидрирования симметричных кетонов и зависимость скорости от их концентрации ($A_{H_2}=800-1600$ мл для диметилкетона и диэтилкетона и $A_{H_2}=200-800$ мл для дипропилкетона) свидетельствуют о том, что порядок реакции по веществу близок к нулевому как при 20, так и при 80 атм. (рис. 2). Из рис. 2 видно также, что с увеличением радикала (от CH_3 до $-(CH_2)_2CH_3$) скорость восстановления С=О-связи уменьшается. Реакция гидрирования до поглощения 25—50% водорода протекает по нулевому порядку: дальнейшее падение скорости обусловлено накоплением продукта реакции. Отравляющее действие продукта реакции особенно заметно при гидрировании последовательных порций вещества (диэтилкетона и дипро-

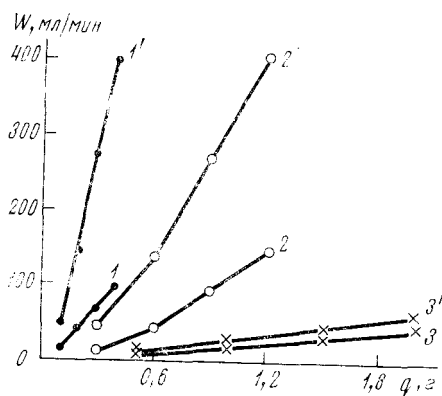


Рис. 1. Зависимость скорости реакции гидрирования диметилкетона (1, 1'), диэтилкетона (2, 2'), ($A_{H_2}=1600$ мл) и дипропилкетона ($A_{H_2}=800$ мл) (3, 3') от количества 1% Ru/ γ -Al₂O₃ катализатора при 20° в 0,1 N КОН (25 мл) при P_{H_2} 20 (1'-3') и 80 атм (1-3)

* Весовые проценты.

пилкетона) (рис. 2). При гидрировании двух порций диметилкетона отравляющего эффекта продуктом реакции не наблюдается (рис. 2, 2, 3).

Скорости гидрирования симметричных кетонов в 0,1 *N* растворе КОН при 20° под давлением водорода 20 и 80 атм. приведены в табл. 1.

Таблица 1

Удельная скорость, мл/мин·м ²		
Кетоны	20 атм	80 атм
CH ₃ COSCH ₃ —ацетон (диметилкетон)	2,47	9,07
CH ₃ CH ₂ COSCH ₂ CH ₃ —диэтилкетон	0,83	2,94
CH ₃ (CH ₂) ₂ CO(CH ₂) ₂ CH ₃ —дипропилкетон	0,19	0,25

Общей закономерностью для этих кетонов является рост скорости гидрирования с увеличением давления водорода от 20 до 80 атм. При переходе от диметилкетона к дипропилкетону скорость очень резко уменьшается как при 20, так и 80 атм (в 13—36 раз). Таким образом, резкое изменение скорости гидрирования симметричных кетонов объясняется химическим строением кетона.

Как правило, при увеличении давления водорода (рис. 3) растет скорость восстановления С=О-связи кетона. На участке линейной зависимости между скоростью гидрирования *W* и давлением *P*_{H₂} (рис. 3а, б) порядок реакции по водороду близок к единице и в интервале температур 10—40° изменяется в пределах 0,7—1,2 и для диметилкетона, и для диэтилкетона.

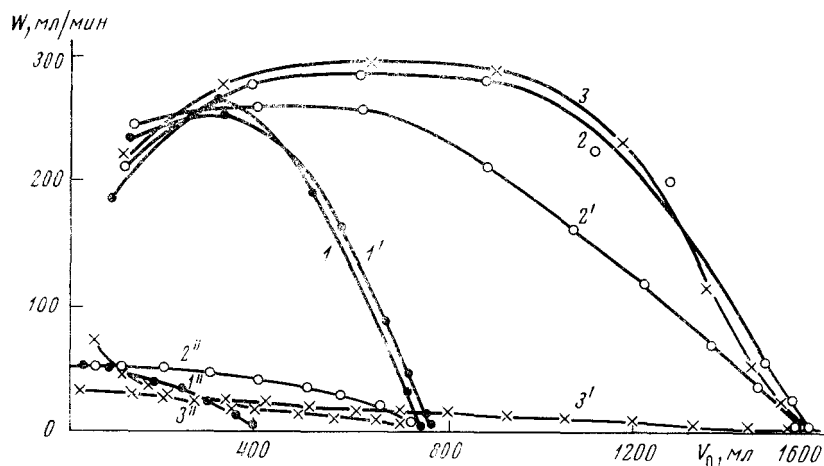


Рис. 2. Гидрирование диметилкетона (1–3), диэтилкетона (1'–3') и дипропилкетона (1''–3'') в 0,1 *N* КОН (25 мл) при 20°. 80 атм на 1% Ru/γ-Al₂O₃ (диметилкетон 0,3 г; диэтилкетон 0,9 г; дипропилкетон 1,0 г) в водородном эквиваленте: 800 (1, 1'), 1600 (2, 2') мл H₂ и дипропилкетона 400 (1'') и 800 (2'') мл H₂; 3, 3', 3'' гидрирование второй навески соответственно

При повышении давления от 80 до 100 атм. для диметилкетона (рис. 3, 3, 4) порядок реакции по водороду приближается к нулевому (0,1–0,3), а для диэтилкетона при этих же условиях достигается «предельное давление», при увеличении давления до 100 атм скорость не изменяется, порядок по водороду нулевой. Так, для дипропилкетона (рис. 3в) при всех температурах уже при 40 атм. достигается «предельное давление» и порядок реак-

ции по водороду нулевой. В интервале температур 30, 40° скорость восстановления С=О-связи для дипропилкетона мало изменяется (рис. 3, 3, 4).

Из полученных данных следует, что в изученных интервалах давлений водорода и температур (табл. 2) сохраняется закономерное уменьшение

Таблица 1

Удельная активность, мл/мин·м²

P_{H_2} атм	Ацетон (диметилкетон)				Диэтилкетон				Дипропилкетон			
	10°	20°	30°	40°	10°	20°	30°	40°	10°	20°	30°	40°
20	1,58	2,47	3,30	4,29	0,33	0,83	1,17	1,44	0,08	0,19	0,33	0,34
40	2,48	4,62	5,77	7,42	1,00	1,71	1,89	2,33	0,14	0,25	0,33	0,34
60	3,86	6,60	10,23	13,53	1,17	2,39	2,67	3,11	0,14	0,25	0,33	0,34
80	4,85	9,07	13,53	16,72	1,72	2,94	3,17	3,44	0,14	0,25	0,33	0,34
100	5,74	11,38	14,02	16,99	2,39	3,06	3,17	3,44	0,14	0,25	0,33	0,34

скорости восстановления карбонильной группы при переходе от диметилкетона к дипропилкетону. Согласно литературным данным (^{7, 8}), с возрастанием числа заместителей в молекуле кетона адсорбция его увеличивается, а скорость гидрирования уменьшается, т. е. чем сильнее адсорбируется кетон, тем быстрее достигается «предельное давление» (⁹).

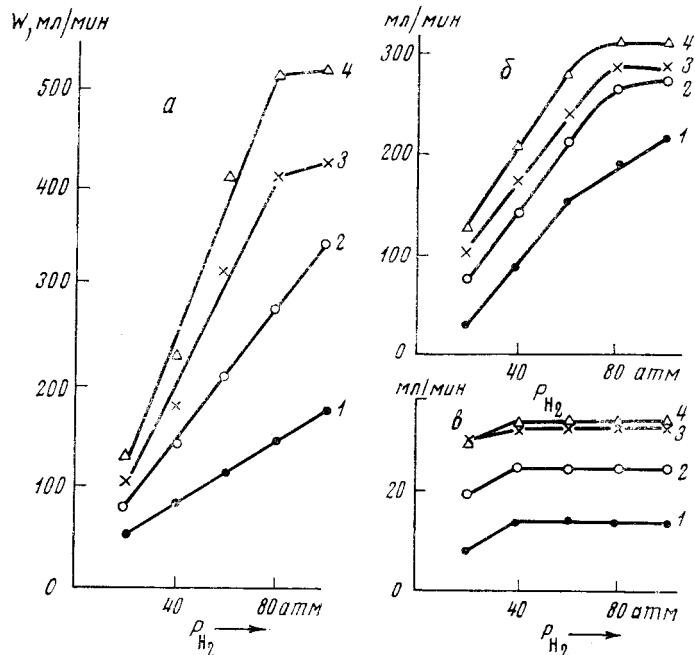


Рис. 3. Зависимость скорости гидрирования диметилкетона (а), диэтилкетона (б) ($A_{H_2}=1600$ мл), дипропилкетона (в) ($A_{H_2}=800$ мл) в 0,1 N KOH (25 мл) от давления водорода ($a = 0,3$ г; б - 0,9 г; в - 1,0 г; 1% Ru/ γ - Al_2O_3) при различных температурах: 1 - 10°, 2 - 20°, 3 - 30° и 4 - 40° С

Возможно, что при гидрировании симметричных кетонов в большей степени будет оказывать влияние стерический фактор, чем адсорбционный.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ *E. Breither, E. Roginski, P. N. Rulander, J. Org. Chem.*, v. 24, 1855 (1959). ² *А. А. Пономарев, А. С. Чеголя, ДАН*, т. 145, 612 (1962). ³ *В. А. Малых, Г. Н. Орлова, А. С. Чеголя, В сб.: Каталитические реакции в жидкой фазе, Алма-Ата, «Наука», 1967, стр. 174.* ⁴ *А. М. Сокольская, А. И. Ляшенко, Д. В. Сокольский, ДАН*, т. 215, 921 (1974). ⁵ *А. М. Сокольская, А. И. Ляшенко, А. Жармагамбетова, ЖФХ*, т. 48, 1216 (1974). ⁶ *Д. В. Сокольский, А. М. Сокольская и др., ДАН*, т. 218, 400 (1974). ⁷ *Д. В. Сокольский, Гидрирование в растворах, Алма-Ата, «Наука», 1962, стр. 324.* ⁸ *J. Simonikova, A. Rulkova, K. Kochloefl, J. Catal.*, v. 29, 412 (1973). ⁹ *Д. В. Сокольский, Тр. Ин-та органического катализа и электрохимии*, т. 9, Алма-Ата, «Наука», 1974, стр. 3.