

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, А. УАЛИХАНОВА

ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ БУТАНОНА-2 И БУТАНАЛЯ НА ПЛАТИНЕ В РАСТВОРЕ

В настоящее время в литературе отсутствуют данные по гидрированию бутанона-2 и бутаналь на Pt-черни в растворе под давлением водорода.

Мы гидрировали оксосоединения, содержащие одинаковое количество углеродных атомов: бутанон-2 (метилэтилкетон) и бутаналь (масляный альдегид) на Pt-черни, приготовленной формальдегидно-щелочным методом ⁽¹⁾ в воде и 96% этаноле (25 мл) при атмосферном давлении и повышенном давлении водорода в интервале 20–100 атм. и температурах 10–70° с помощью установки, схема которой дана в работе ⁽²⁾.

Изученные оксосоединения в 96%-этанол не восстанавливаются; вероятно, влияет конкурентная адсорбция растворителя. В воде бутанон-2 и бутаналь насыщаются до образования вторичного и первичного спиртов соответственно, углеводороды не обнаружены (хроматографический анализ).

При гидрировании бутанона-2 скорость реакции пропорциональна давлению водорода до 100 атм: порядок реакции по водороду равен 0,6 (рис. 1, 1). В интервале 20–100 атм. порядок реакции по метилэтилкетону нулевой (рис. 2).

Скорость реакции масляного альдегида в воде увеличивается с ростом давления водорода в каталитической системе до 60 атм, от 60 до 100 атм она практически постоянна (рис. 1, 2). Порядок реакции по субстрату как в области первого порядка по водороду (20 атм), так и нулевого порядка по водороду (80 атм) в воде близок к первому (рис. 2).

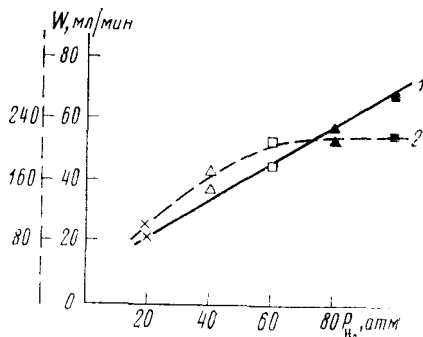


Рис. 1. Зависимость скорости реакции от давления водорода при гидрировании оксосоединений ($A_{H_2} = 800$ мл) на Pt-черни (0,2 г) в воде (25 мл) при 30°: 1 – бутанон-2, 2 – бутаналь

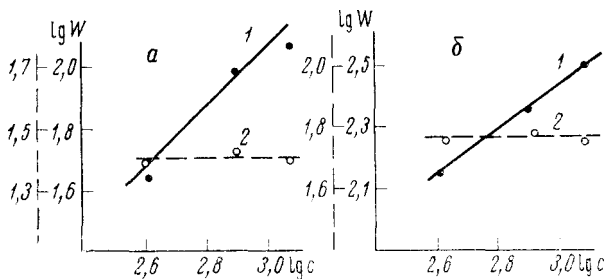
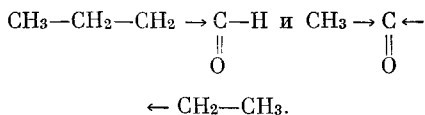


Рис. 2. Зависимость $\lg W$ от $\lg C$ при гидрировании оксосоединений ($A_{H_2} = 800$ мл) на Pt-черни (0,2 г) в воде (25 мл) при 30°, 20 (а) и 80 (б) атм: 1 – бутаналь, 2 – бутанон-2

Удельные скорости гидрирования бутанала в области первого порядка по водороду (20–60 атм) в 5 раз превосходят таковую для бутанона-2. Вероятно, это связано с тем, что алкильные группы в большей степени, чем водородный атом, способны компенсировать положительный заряд карбонильного углерода вследствие того, что к нему оттягиваются электронные пары связи (+J-эффект кетона больше, чем у альдегида), поэтому альдегид обладает большей реакционной способностью, чем кетон (табл. 1):

Таблица 1

Величины удельных скоростей гидрирования оксосоединений ($A_{H_2}=800$ мл) на Pt-черни (0,2 г) в воде (25 мл) при 30° под давлением водорода (W , мл/мин·10⁻³)



P_{H_2} , атм.	К поглощению 400 мл H_2			
	на 1 г	на 1 м ²	на 1 г	на 1 м ²
	бутаналь		бутанон-2	
20	0,480	0,053	0,130	0,014
40	0,880	0,097	0,180	0,020
60	1,080	0,120	0,220	0,024
80	1,120	0,124	0,270	0,030
100	1,100	0,122	0,350	0,038

Кажущаяся энергия активации, определенная по прямолинейной зависимости $\lg K$ от $1/T$, составляет для бутанала 6,9 ккал/моль (20 атм) и 8,3 ккал/моль (80 атм); для бутанона-2 около 4 ккал/моль при 20 и 80 атм.

Опыты по восстановлению этих оксосоединений в обычных условиях

с измерением потенциала показали, что бутанон-2 насыщается при смещении потенциала катализатора от обратимого водородного на 30–40 мв, а бутаналь — при ΔE 100–120 мв. Это говорит о том, что для активации бутанала необходима более прочно связанная форма водорода. С повышением давления водорода увеличивается доля слабо связанного водорода, что способствует росту скорости восстановления бутанона-2, но не благоприятствует увеличению W гидрирования бутанала. По-видимому, поэтому в случае бутанала скорость реакции не изменяется начиная с 60 атм с дальнейшим возрастанием давления водорода.

Институт органического катализа
и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
11 V 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Д. Зелинский, Избр. тр., Изд-во АН СССР, т. 3, 1955, стр. 271. ² А. М. Сокольская, Т. Омаркулов и др., ДАН, т. 194, 893 (1970).