

Академик АН КазССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ, В. Ф. ВОЗДВИЖЕНСКИЙ
А. Ш. КУАНЫШЕВ, А. И. ЛЯШЕНКО

АКТИВАЦИЯ КАРБОНИЛЬНОЙ СВЯЗИ КЕТОНОВ В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ

Кинетика гетерогенной гидрогенизации кетонов на различных катализаторах достаточно изучена (¹⁻⁵). Показано, что лимитирующей стадией реакции является активация С—О-связи. Для выяснения механизма названной реакции весьма важно исследование поверхностных соединений, образующихся при адсорбции кетонов на катализаторах. По этому вопросу в литературе мало данных. Показано (⁶⁻⁸), что ацетон адсорбируется на оксидах кремния и алюминия как физически, так и с образованием координационных соединений (^{9, 10}) и карбонатно-карбоксилатных структур (¹⁶⁻¹⁴). В присутствии Ni на SiO₂ Янг и Шеппард (¹²) наблюдали хемосорбированную форму, представляющую собой полупродукт гидрирования ацетона.

Нами исследована адсорбция ацетона на Ru/Al₂O₃-катализаторе, который, согласно теории Баландина, должен быть весьма активен в реакции гидрирования карбонилсодержащих соединений.

Катализатор (5,0 вес.% Ru/Al₂O₃), приготовленный, как описано ранее (¹), подвергался дополнительной термообработке в кювете металлической вакуумной адсорбционной установки с остаточным давлением 2 · 10⁻⁷ тор в динамическом режиме при температуре исследуемого объекта 500—600° С. Образцы отжигались при температуре 550° в вакууме или в атмосфере водорода с последующим вакуумированием охлажденного в этой атмосфере образца. Напуск ацетона осуществлялся при комнатной температуре из системы напуска с контролируемым давлением адсорбата. Вследствие малого оптического хода кюветы (~7 мм) при регистрации спектров адсорбции газовая фаза не мешала.

Спектр отожженного образца типичен для подобных катализаторов (рис. 1) и не зависит от условий обработки объекта. Адсорбция ацетона при давлении адсорбата 10⁻¹ тор на обработанном в вакууме при 550° Ru/Al₂O₃ сопровождается появлением в и.-к. спектре полос поглощения у 1070, 1140, 1270, 1380, 1470, 1600, 1700 и 2700—1980 см⁻¹. В области валентных колебаний гидроксила появляется широкая полоса у 3600 см⁻¹. Повышение давления ацетона при адсорбции вплоть до давления насыщенного при 22° пара влияет лишь на скорость прироста интенсивности названных полос, но не приводит к существенным изменениям в и.-к. спектре. Равновесие адсорбции устанавливается в течение нескольких минут. Увеличение времени контакта реагентов до 24 час. также не оказывает влияния на общий характер спектра. В дополнение к ранее названным полосам в спектре появляется лишь слабое поглощение у 1960 см⁻¹.

Вакуумирование образца сразу после напуска или по истечении нескольких часов контакта реагентов приводит к снижению интенсивности наблюдаемых полос и к исчезновению плеча у 1700 см⁻¹.

Нагревание объекта до 150° не приводит к десорбции поверхностного соединения. В этом случае наблюдается смещение полосы у 1600 см⁻¹ в длинноволновую сторону с одновременным ее сужением.

Адсорбция ацетона на Ru/Al₂O₃-катализаторе, предварительно отожженном в кювете в атмосфере водорода при 550°, а затем вакуумирован-

ном, сопровождается лишь увеличением в п.-к. спектре интенсивности поглощения у 1930 см^{-1} . Остальной набор полос и распределение их интенсивностей остается практически неизменным. Однако при напуске ацетона на исследуемую поверхность, находящуюся в атмосфере водорода ($P=10\text{ тор}$), общая картина спектра резко изменяется. В п.-к. спектре исчезает ранее наблюдавшееся самое интенсивное поглощение у 1600 см^{-1} и

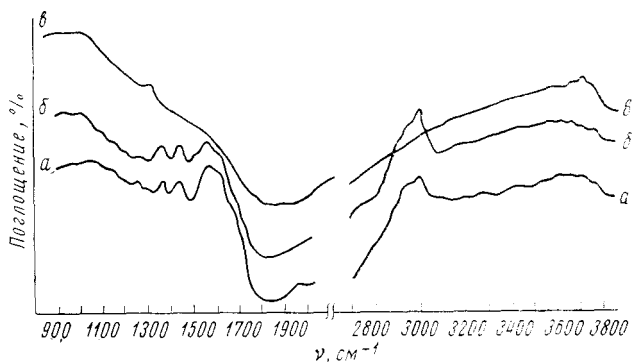


Рис. 1. Спектры ацетона, адсорбированного на $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$. а — напуск паров ацетона, $P=10^{-1}\text{ тор}$; прогрев при температурах 60° (б) и 550° (в), $P=3\cdot 10^{-7}\text{ тор}$

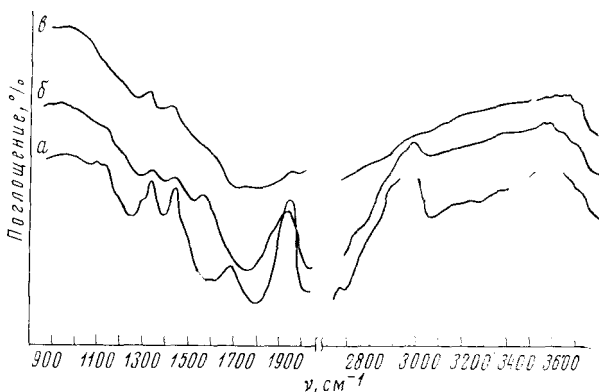


Рис. 2. Спектры ацетона, адсорбированного на восстановленном $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$. а — напуск паров ацетона в смеси с водородом, $P_{\text{H}_2}=10\text{ тор}$; откачивание при температурах 20° (б) и 300° (в), $P=5\cdot 10^{-7}\text{ тор}$

появляется полоса средней интенсивности в области колебаний карбонила у 1700 см^{-1} . Наряду с этим существенно увеличивается поглощение у 1960 см^{-1} . Остальные полосы изменяются мало (рис. 2).

Последующее вакуумирование в этом случае приводит к исчезновению в спектре полосы у 1700 см^{-1} , и вместо нее появляется поглощение у 1580 см^{-1} с плечом у 1630 см^{-1} . Интенсивность остальных полос резко снижается, особенно сильно в области валентных колебаний C-H — и OH -связей. Последующий прогрев образца в условиях вакуума приводит к исчезновению полос поглощения в области валентных колебаний C-H -связей, снижению интенсивности и уширению полос поглощения в интервале $1300\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ и 1960 см^{-1} . При температуре отжига 550° спектр возвращается к исходному.

Анализируя изложенное, можно полагать, что в данном случае мы имеем дело с несколькими стадиями адсорбции и взаимодействия ацетона с поверхностью, стабилизированными изменением условий.

А. Н. Сидоров показал, что при адсорбции альдегидов и кетонов на по-

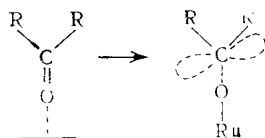
ристом стекле в и.к. спектре появляются широкие полосы в области колебаний поверхностных гидроксидов. Наблюдающийся в нашем случае аналогичный эффект сопровождается появлением поглощения у 1380 см^{-1} . Интенсивность этой полосы всегда выше, чем других полос, за исключением 1600 см^{-1} . В области колебаний карбонила появляется плечо у 1700 см^{-1} .

В присутствии водорода это плечо разрешается в полосу, которая, как и названное плечо, исчезает при вакуумировании образца. При вакуумировании также снижается интенсивность поглощения в области колебаний поверхностных гидроксидов. Таким образом, в присутствии водорода мы имеем дело с молекулами ацетона, связанными с гидроксильным покровом катализатора и слабо возмущенными этим взаимодействием. Данное состояние представляет собой физическую адсорбцию, которая, вероятно, предшествует другим типам взаимодействия с поверхностью с образованием более прочно связанных продуктов.

В отсутствие водорода по истечении нескольких минут контакта паров ацетона с $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ вне зависимости от предварительных условий обработки поверхности наблюдается спектр, характеризующийся полосами у $1070, 1140, 1270, 1380, 1470, 1600$ и $2700\text{--}2900\text{ см}^{-1}$.

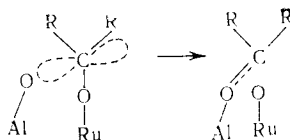
Первые две из них находятся в области поглощения одинарных C—O связей и, вероятно, обусловлены образованием соответствующих алкоксидов рутения. Аналогичные полосы для подобных соединений никеля и цинка наблюдали ранее (¹², ¹³). Интенсивность названных полос поглощения мала вследствие относительно небольшого количества ацетона, адсорбированного на активной фазе. Основная его масса находится в данном случае непосредственно на подложке, обуславливая наличие в спектре интенсивных полос поглощения в интервалах $1200\text{--}1600$ и $2700\text{--}2900\text{ см}^{-1}$. Нагревание образца до 200° приводит к образованию поверхностных ацетатов алюминия, характеризующихся в и.к. спектре полосами поглощения у 1470 и 1580 см^{-1} (¹⁴). Таким образом, формы адсорбированных состояний на рутении наблюдаются лишь в отсутствие водорода, по отношению к которому они обладают высокой реакционной способностью. В присутствии гидрирующего агента эти формы вступают в реакцию и десорбируются с поверхности.

Рассматривая вероятность реакции гидрирования кетонов с учетом стадии образования поверхностных алкоксидов рутения, можно представить механизм подобного взаимодействия следующим образом:



Высвобождающаяся при разрыве C—O-связи орбиталь способна вступить в реакцию либо с водородом, если он присутствует, либо с соседним атомом Ru, либо с соседними атомами подложки. Во всех случаях следует ожидать предварительного искажения конфигурации остова, которое появляется вследствие изменения гибридизации углеродного атома карбонила от sp^2 к sp^3 . Образующееся переходное состояние можно представить в виде равновесия конфигураций молекулы симметрии $C_{2v} \leftrightarrow C_s$. В случае взаимодействия с водородом или с соседним атомом Ru конфигурация C_s фиксируется и, таким образом, метильные группы оказываются удаленными от поверхности, что уменьшает отталкивание между протонами гидроксильного покрова поверхности и метильными группами.

В отсутствие подходящих агентов может происходить взаимодействие с соседними кислородными атомами подложки с миграцией ацетона с активной фазы на подложку.



Этот процесс может сопровождаться разрывом C—O-связи и окислением активной фазы. Таким образом, процесс миграции — это один из путей реакции, происходящей при взаимодействии образующейся вакантной орбитали с соседними атомами поверхностного покрова катализатора.

Институт органического катализа и
электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
10 VI 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. М. Сокольская, А. И. Ляшенко, Д. В. Сокольский, ДАН, т. 215, 927 (1974).
- ² А. М. Сокольская, В сб.: Катализ и методы изучения катализаторов, Алма-Ата, 1967, стр. 32. ³ В. А. Малых, Г. Н. Орлова, А. С. Чеголя, В сб.: Каталитические реакции в жидкой фазе, Алма-Ата, 1967, стр. 174. ⁴ А. М. Сокольская, Т. Омаркулов, ДАН, т. 194, 893 (1970). ⁵ А. Д. Семенова, Н. В. Кропотова, Г. Д. Вовченко, ЖФХ, т. 47, 2909 (1973). ⁶ А. Н. Сидоров, ЖФХ, т. 30, 995 (1956). ⁷ А. Н. Сидоров, ДАН, т. 95, 1235 (1954). ⁸ R. P. Young, N. Sheppard, J. Catal., v. 7, 223 (1967). ⁹ A. V. Kiselev, A. V. Uvarov, Surf. Sci., v. 6, 399 (1967). ¹⁰ В. А. Давыдовский, Л. Н. Лафер и др., Изв. АН СССР, сер. химич., 1972, 2151. ¹¹ P. R. Fink, Rev. roumaine chim., v. 14, 811 (1969). ¹² R. P. Young, N. Sheppard, J. Catal., v. 20, 333 (1971). ¹³ Л. А. Давыдов, Ю. М. Щекочихин, Кинетика и катализ, т. 12, 383 (1971).