

УДК 541.128

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

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

ГИДРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПЛАТИНЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ВОДОРОДА

Влияние давления водорода на восстановление нитробензола, ацетофенона и бензальдегида на платиновой черни в широком диапазоне P_{H_2} не изучено. Имеющиеся в литературе данные касаются проведения процесса при одном заданном давлении с целью достижения оптимального выхода того или другого продукта, а также для изучения механизма реакции (^{1, 2}).

Мы проводили реакцию гидрогенизации нитробензола, ацетофенона и бензальдегида, количество которых, в водородном эквиваленте (A_{H_2} — для нитробензола и A_{H_2} — для бензальдегида и ацетофенона), равнялось 800 мл,

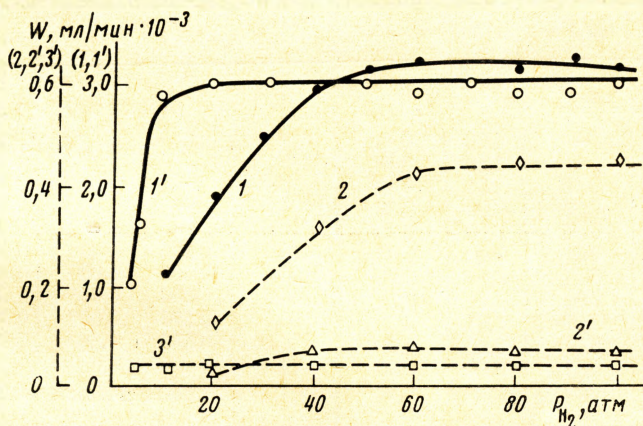


Рис. 1. Зависимость удельной скорости реакции (на 1 г) от давления водорода при гидрировании ароматических соединений. Нитробензол в воде (1) и этаноле (1') бензальдегид в воде (2) и этаноле (2'), ацетофенон в этаноле (3'). Условия опыта: Pt-чернь (по Зелинскому); 25 мл растворителя; 30°

на Pt-черни, приготовленной по методу Зелинского (³), в воде и 96% этаноле (25 мл), в интервале давлений водорода 2,5–100 атм и температур 10–90°, применяя аппарат, схема которого дана в работе (⁴).

В выбранных нами условиях нитробензол восстанавливается до анилина (хроматографический и полярографический анализы), бензальдегид насыщается до бензилового спирта; продуктов гидрирования ароматического кольца не обнаружено, в атмосфере водорода ацетофенон превращается в смесь продуктов; в катализате полугидрирования обнаружены: метилфенилкарбинол, этилбензол, метилциклогексилкетон, метилциклогексилкарбинол и этилциклогексан.

Как известно, во всех трех случаях бензольное ядро заряжено положительно, за счет оттягивания группами CO и NO₂ на себя как электронов σ-связей, так и π-электронного облака бензольного ядра; ядро дезактивировано в целом. Поэтому кольцо при нитробензоле и бензальдегиде не насыщается. Замещение атома водорода в бензальдегиде метильной группой (ацетофенон) приводит к активации ядра, при этом, вероятно, изменяется суммарное влияние —C-эффекта и —I-эффекта карбонильной

группы, за счет большей компенсации последнего $+I$ -эффектом группы CH_3 , вследствие чего в ацетофеноне кольцо менее дезактивировано, чем в бензальдегиде.

Удельные скорости гидрирования нитробензола в области первого порядка по водороду (до 20–40 атм) примерно на порядок выше, чем W бензальдегида, что, вероятно, связано с большим значением $-C$ -эффекта нитрогруппы по сравнению с карбонильной.

Скорость гидрирования нитробензола и бензальдегида пропорциональна давлению водорода до определенного предела (рис. 1), причем этот «предел» в этаноле достигается раньше, чем в воде. При насыщении нитробензола в этаноле начиная с 10 до 100 атм W реакции не изменяется, для бензальдегида «предел» наступает при 40 атм в этаноле и при 60 атм в воде. Эти данные показывают, что переход порядка реакции по водороду от первого к нулевому зависит как от природы гидрируемого соединения,

Таблица 1

Величины удельных скоростей гидрирования ароматических соединений на Рт-черни в растворителе (25 мл) при 30° под давлением водорода. Скорость (W , мл/мин·10⁻³) к поглощению 160 мл H_2

p_{H_2} , атм	Вода		96% этанол		p_{H_2} , атм	Вода		96% этанол	
	на 1 г	на 1 м ²	на 1 г	на 1 м ²		на 1 г	на 1 м ²	на 1 г	на 1 м ²
Нитробензол					Ацетофенон				
2,5	—	—	1,00	0,11	карбонильная группа				
5,0	—	—	1,66	0,18	2,5	—	—	0,040	0,004
10,0	1,16	0,12	2,91	0,32	5,0	—	—	0,040	0,004
20,0	1,83	0,20	3,00	0,33	10,0	—	—	0,040	0,004
30,0	2,50	0,26	3,00	0,33	20,0	0,240	0,024	0,040	0,004
40,0	3,00	0,33	3,00	0,33	40,0	0,600	0,060	0,040	0,004
50,0	3,33	0,37	2,91	0,32	60,0	0,650	0,065	0,040	0,004
60,0	3,50	0,39	3,00	0,33	80,0	0,570	0,057	0,040	0,004
70,0	3,50	0,39	2,91	0,32	100,0	0,480	0,048	0,040	0,004
90,0	3,33	0,37	3,00	0,33	ароматическое кольцо				
90,0	3,75	0,41	3,00	0,33	2,5	—	—	0,020	0,002
100,0	3,33	0,37	2,91	0,32	5,0	—	—	0,020	0,002
Бензальдегид					10,0	—	—	0,020	0,002
20,0	0,120	0,013	0,030	0,003	20,0	0,100	0,010	0,020	0,002
40,0	0,320	0,035	0,070	0,007	40,0	0,200	0,020	0,020	0,002
60,0	0,420	0,046	0,070	0,007	60,0	0,210	0,020	0,020	0,002
80,0	0,450	0,050	0,070	0,007	80,0	0,320	0,032	0,020	0,002
100,0	0,450	0,050	0,070	0,007	100,0	0,440	0,050	0,020	0,002

так и растворителя. Ацетофенон в этаноле в интервале 2,5–100 атм восстанавливается с постоянной скоростью (рис. 1, 3'). Изученные ароматические оксосоединения в воде насыщаются со скоростью примерно в 5 раз большей, чем в этаноле,— вероятно, влияет конкурентная адсорбция первичного спирта. Интересно отметить, что при высоких значениях давления (40–100 атм.) скорость гидрирования нитробензола в этаноле несколько меньше, чем в воде, хотя в последней субстрат нерастворим.

При гидрировании ацетофенона в воде получена сложная зависимость W реакции от давления водорода (табл. 1), видимо, с повышением давления водорода изменяется соотношение между скоростями различных реакций: восстановления кетогруппы в спиртовую, восстановления оксигруппы с образованием углеводорода и гидрирования бензольного ядра.

Бензальдегид и ацетофенон в изученном диапазоне давлений гидрируются по нулевому порядку по веществу, нитробензол — по дробному.

Кажущиеся энергии активации в интервале 10–90° гидрирования нитробензола равны 2,0–3,0 ккал/моль, бензальдегида 5,5–6,5, карбонильной группы ацетофенона 5,0–5,5 и ароматического ядра ацетофенона 7,0–8,0 ккал/моль.

Институт органического катализа и электрохимии
Академии наук КазССР
Алма-Ата

Поступило
2 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. А. Баландин, Н. С. Баринов и др., В сб.: Каталитические реакции в жидкой фазе, Алма-Ата, 1967. ² Э. Г. Лебедева, А. А. Баландин, ДАН, т. 172, 1109 (1967).
³ Н. Д. Зелинский, Собр. тр., т. 3, Изд-во АН СССР, 1955, стр. 271. ⁴ А. М. Сокольская, Т. Омаркулов и др., ДАН, т. 194, 983 (1970).