

Действительный член АН Каз.ССР Д. В. СОКОЛЬСКИЙ и А. И. ЕРЖАНОВ

ГИДРИРОВАНИЕ СОПРЯЖЕННЫХ ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ БЕНЗАЛЬАЦЕТОНА

Скорость каталитической гидрогенизации, помимо гидродинамических факторов, природы катализатора и гидрируемого соединения, в очень сильной степени зависит от растворителя, введения в реакционную среду тех или иных добавок. В зависимости от природы растворителя можно подавить или повысить активацию реагирующих компонентов (1).

Нами изучалась кинетика гидрогенизации сопряженных двойных связей бензальацетона в этиловом спирте с добавками воды и едкого натра. Гидрирование проводилось по ранее описанной методике (2). В ходе исследования применялся потенциометрический метод изучения катализаторов, разработанный и описанный Д. В. Сокольским и В. А. Друзь (3). В качестве катализатора применялся никель скелетный (0,56 г). Опыты проводились в интервале температур от 0 до 60°.

Результаты опытов

Гидрирование бензальацетона протекает селективно: сначала водород присоединяется с большой скоростью к этиленовой связи, а затем идет гидрирование карбонильной связи с малой скоростью. Перелом кинетической кривой соответствует моменту окончания гидрирования этиленовой связи (см. рис. 1). По присоединении одного моля водорода спит прерывался и проводился анализ на двойные связи. Наличие этиленовой связи определялось по иодному числу, а карбонильной связи — методом оксимирования. Оказалось, что реакционная среда не содержит исходного вещества: весь бензальацетон прогидрировался до бензилацетона. Селективность процесса позволила нам говорить отдельно о гидрировании этиленовой и карбонильной связи.

Гидрирование бензальацетона при различных температурах (0—60°). На рис. 2 показано влияние температуры на скорость гидрирования этиленовой и карбонильной связи в 96 и 40% спирте.

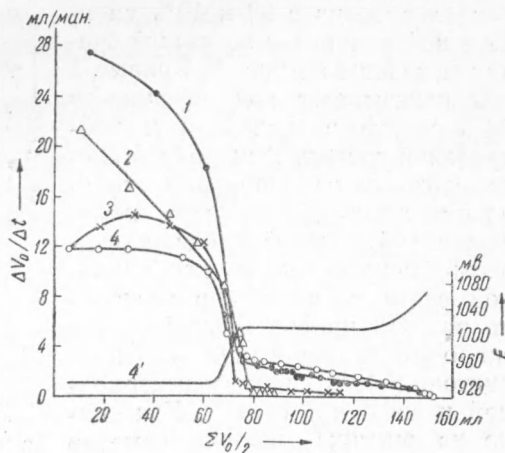


Рис. 1. Гидрирование бензальацетона при 25°. В 96% спирте: 1 — в щелочной среде (0,5 мл NaOH), 2 — в нейтральной среде; в 40% спирте, 3 — в нейтральной среде, 4 — в щелочной среде (0,5 мл NaOH), 4' — изменение потенциала катализатора в ходе реакции

Как видно, скорость гидрирования этиленовой связи в 96% спирте возрастает с повышением температуры от 0 до 50°, а при 60° скорость реакции резко падает. В 40% спирте скорость реакции медленно повышается до 60°. Было замечено, что в 96% спирте при 60° наблюдается десорбция водорода (около 12 мл), а в 40% спирте подобного явления не наблюдается. Следовательно, в 96% спирте при 60° скорость реакции понизилась из-за нехватки водорода на поверхности катализатора. В 40%

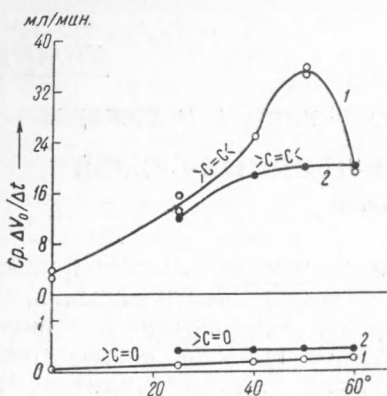


Рис. 2. Влияние температуры на гидрирование бензальацетона. 1 — в 96% этиловом спирте, 2 — в 40% этиловом спирте

водно-спиртовой раствор едкого натра, в 1 мл которого содержалось 0,1380 г едкого натра. При прибавлении щелочи в реакционную среду скорость присоединения водорода к двойным связям бензальацетона возрастает. Влияние щелочи на скорость гидрирования бензальацетона в значительной степени зависит от состава растворителя. Кинетические кривые гидрирования бензальацетона в 96 и 40% спирте в нейтральной и щелочной средах показаны на рис. 1. Кривые 1 и 2 показывают ход реакции в 96% спирте в щелочной и нейтральной средах. В щелочной среде скорость гидрирования этиленовой связи значительно выше, чем в нейтральной среде, а скорость гидрирования карбонильной связи возрастает в несколько раз. На кривых 3 и 4 видна скорость гидрирования бензальацетона в 40% спирте в нейтральной и щелочной средах. Как видно из рисунка, щелочь заметно снижает скорость присоединения водорода к этиленовой связи, в то время как скорость гидрирования карбонильной связи возросла в несколько раз.

В 40% спирте в щелочной среде гидрирование проводилось с измерением потенциала катализатора (см. рис. 1). Оказалось, что этиленовая связь гидрируется при эдс, равной 920 мв, конец реакции характеризуется резким понижением скорости реакции и не менее резким повышением потенциала катализатора. Карбонильная связь гидрируется при эдс, рав-

спирте водород более прочно связан с поверхностью (1) и при низких температурах скорость гидрирования меньше. Карбонильная связь бензальацетона в 96% спирте гидрируется с очень малой скоростью — за 100 мин. встряхивания при 0° в реакцию вступает 5 мл водорода. С повышением температуры от 0 до 60° скорость реакции возрастает от 0,05 до 0,21 мл/мин.

В 40% спирте скорость гидрирования карбонильной связи значительно выше (0,40 мл/мин) и не зависит от температуры.

Влияние щелочи на гидрирование бензальацетона. Известно, что щелочь благоприятно влияет на гидрирование карбонильной связи (4). В работе мы использовали

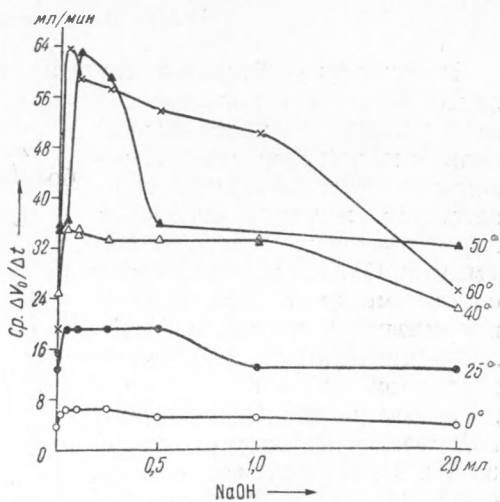


Рис. 3. Влияние NaOH на скорость гидрирования этиленовой связи бензальацетона в 96% спирте при различных температурах

ном 1030 мв, и только в конце реакции потенциал катализатора возрастает до обратимого водородного потенциала, равного 1070 мв. Падение потенциала при гидрировании этиленовой связи $E_{обр} - E_{гидр. C=C} = 150$ мв, а при гидрировании карбонильной связи $E_{обр} - E_{гидр. C=O} = 40$ мв.

Падение потенциала идет за счет снятия с поверхности адсорбированного водорода. При гидрировании карбонильной связи падение потенциала составляет 40 мв при скорости реакции всего 1,3 мл/мин. Сравнительно большое изменение потенциала катализатора при гидрировании карбонильной связи следует отнести за счет лучшей ориентированной адсорбции бензилацетона.

Влияние щелочи на гидрирование бензилацетона при температурах 0—60°. На рис. 3 показано изменение скорости гидрирования этиленовой связи с повышением щелочности реакционной среды в интервале температур от 0 до 60°.

Из рисунка видно, что едкий натр благоприятно влияет на гидрирование этиленовой связи в малых концентрациях. С повышением количества щелочи скорость реакции понижается. Особенно заметно положительное влияние щелочи при высоких температурах. Следовательно, на поверхности достаточно активного водорода и щелочь повышает прочность связи водорода с поверхностью. При значительных количествах

Таблица 1

NaOH в мл	0°	25°	40°	50°	60°
	Средняя скорость гидрирования в мл/мин				
—	0,05	0,10	0,15	0,20	0,21
0,04	0,51	0,60	0,65	0,93	0,72
0,10	0,64	1,20	1,35	1,20	1,20
			1,33		
0,25	0,64	1,30	1,35	2,30	1,56
0,50	0,68	1,10	1,35	1,40	1,50
1,0	0,42	0,70	0,79	1,20	0,90
2,0	0,24	0,50	0,55	0,54	0,40

щелочи связь водорода с поверхностью настолько увеличивается, что скорость реакции начинает уменьшаться. Влияние щелочи на скорость гидрирования карбонильной связи показано в табл. 1.

Из таблицы видно, что щелочь ускоряет гидрирование карбонильной связи более чем в 10 раз при 0—25° и в 7—9 раз при 40—60°.

По мере увеличения щелочности реакционной среды скорость реакции проходит через максимум, положение которого зависит от температуры и который лежит при значительно больших концентрациях, чем при гидрировании этиленовой связи.

Таким образом, для гидрирования этиленовой связи необходим водород, слабее связанный с поверхностью, чем для гидрирования карбонильной связи. Незначительная скорость присоединения водорода к карбонильной связи, очевидно, зависит от трудности активации последней вследствие ее несимметричности. Действие щелочи заключается, помимо активации водорода, и в увеличении адсорбции карбонильной связи на поверхности катализатора.

Поступило
2 IX 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. В. Сокольский, Вестн. АН Каз.ССР, № 11 (1951). ² Д. В. Сокольский, Л. А. Бувалкина, ЖФХ, 25, 4 (1951). ³ Д. В. Сокольский, В. А. Друзь, ДАН, 73, 503 (1950). ⁴ M. Deleripe, A. Nogueau, C. R., 201, 1301 (1935); 202, 995 (1935); Bull. Soc. Chim. (5) 4, 41 (1937).