ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXI, № 7, 1968

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.941.7+547.333

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

V. ГИДРИРОВАНИЕ АМИНОВ АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА НА ПАЛЛАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Г. В. МОВСИСЯН и Л. С. АВАКЯН

В каталитической „утке" с замером потенциала катализатора при 685 *мм* рт. ст. и 20° изучена кинетика гидрирования на $Pd/CaCO_3$ (5% Pd) 1-диметиламинобутина-2, 1-диметиламинобутин-2-ола-4 и 3-метил-3-диметиламинобутина-1. В чистом этаноле или его водных растворах указанные амины превращаются в соответствующие предельные соединения, в растворах КОН или ацетата цинка—в этиленовые производные. Во всех случаях тройная связь гидрируется со значительно большей скоростью, чем двойная.

Известно, что палладиевые катализаторы проявляют большую селективность при гидрировании различных классов ацетиленовых соединений [1]. Интересно было это свойство палладиевых катализаторов использовать при гидрировании некоторых аминопроизводных ацетиленового ряда.

В настоящей работе приводятся результаты исследований по гидрированию некоторых аминов ацетиленового ряда на катализаторе $Pd/CaCO_3$ (5% Pd).

Имеется всего лишь несколько публикаций по каталитическому гидрированию аминопроизводных ацетиленового ряда на различных катализаторах. При гидрировании аминоэфиров, у которых эфирная группа находится в α-положении по отношению к тройной связи, на катализаторе Ni-Ренея происходит полный гидрогенолиз по эфирной связи [2]. Гидрогенолиз $-C\equiv N$ связи происходит при гидрировании на платиновом катализаторе [3]. При гидрировании аминов ацетиленового ряда на $Pd/CaCO_3$ или Pd/C удается получить соответствующие этиленовые амины и избежать гидрогенолиза [4].

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В статических условиях (в „утке") при 20° изучалось гидрирование следующих аминосоединений ацетиленового ряда: 1-диметиламинобутин-2 (I), 1-диметиламинобутин-2-ол-4 (II), 3-метил-3-диметиламинобутин-1 (III), по гидрированию которых в литературе нет данных.

$(CH_3)_2NCH_2C{\equiv}CCH_3$ I [5], $(CH_3)_2NCH_2C{\equiv}CCH_2OH$ II [6],
$(CH_3)_2NCH(CH_3)C{\equiv}CH$ III [7].

Эти соединения подобраны таким образом, чтобы найти связь между строением аминоацетиленов и их поведением при гидрировании (положение тройной связи и функциональных групп по отношению к ацетиленовой и др.).

Конструкция „утки" позволяла наряду с изучением кинетики процесса по скорости поглощения водорода проводить также потенциометрическое исследование состояния катализатора [8]. Методика проведения экспериментов подробно описана ранее [1].

Опыты проводились в воде, 96%-ном и 50%-ном этаноле, в водных и спиртовых растворах едкого кали. Условия гидрирования были подобраны так, чтобы реакция протекала в кинетической области; независимость скорости реакции от интенсивности перемешивания и прямо пропорциональная зависимость ее от количества катализатора являются доказательством протекания реакции в кинетической области.

Исследования показали, что скорость гидрирования вышеперечисленных аминов при 800 кач/мин и выше становится постоянной, не зависящей от интенсивности перемешивания. При этом, с увеличением количества катализатора скорость гидрирования растет прямо пропорционально (рис. 1), а с уменьшением его уменьшается количество поглощенного водорода (рис. 2). Так, если при гидрировании 1-диметиламинобутина-2 на 0,20 г катализатора поглощается 1,95 моля водорода, то на 0,10 и 0,05 г катализатора поглощается 1,12 и 0,48 моля, соответственно. Последнее, по-видимому, объясняется отравлением катализатора гидрируемым и промежуточным соединениями, а также продуктом реакции. Это предположение подтверждается данными рисунков 3 и 4; при меньших количествах аминов их можно гидрировать до предельного соединения даже на 0,10 г катализатора.

Таким образом, из полученных результатов видно, что при правильном подборе количества катализатора $Pd/CaCO_3$ вышеперечисленные амины можно гидрировать до соответствующих предельных аминов, без каких-либо побочных реакций.

Вторая серия опытов проведена с целью подбора условий избирательного гидрирования указанных аминов до соответствующих аминов этиленового ряда. К решению этого вопроса мы подошли двумя путями: а) изменением pH среды (известно, что с ростом pH среды увеличивается энергия связи Pd—H [9], и, соответственно, селективность действия катализатора); б) модификацией палладиевого катализатора ацетатом цинка (ранее, на примере гидрирования диметилэтинилкарбинола было показано, что специфическая адсорбция ионов цинка на $Pd/CaCO_3$ приводит к резкому увеличению селективности катализатора [10]).

Результаты гидрирования 1-диметиламинобутина-2 (I) приведены на рисунках 1, 2, 3. На кинетических кривых после поглощения одного моля водорода во всех случаях наблюдается перелом. При этом скорость гидрирования уменьшается в ряду: 96%-ный этанол > 20%-ный этанол > 0,11 *н* KOH в 20%-ном этаноле > 0,0044 *н* $Zn(CH_3COO)_2$ в 20%-ном этаноле. Это, по-видимому, объясняется тем, что по мере разбавления спирта водой или добавлением KOH увеличивается адсорбция амина на поверхности катализатора, что нарушает соотношение между реагирующими компонентами. Из рисунка 3 видно, что с увеличением концентрации KOH, и, следовательно, pH среды, происходит уменьшение количества поглощенного водорода (кривые 2—6). В 0,11 *н* KOH в 20%-ном этаноле после поглощения одного моля водорода реакция самопроизвольно останавливается (кривые 4 и 5). Незначительное повышение концентрации KOH от вышеуказанной (до 0,14 *н*) приводит к подавлению гидрирования даже тройной связи; поглощается всего лишь 0,63 моля водорода (кривая 6).

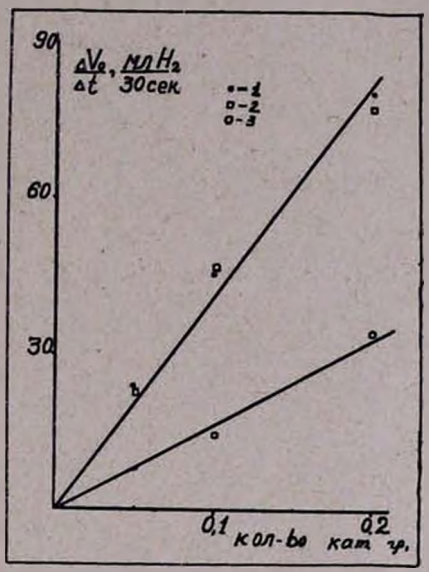

Рис. 1. Влияние количества катализатора на скорость гидрирования аминов при 20°. Условия: амин — 0,40 *г*, растворитель 96%-ный этанол—25 *мл*. *1* — 1-диметиламинобутин-2; *2* — 3-метил-3-диметиламинобутин-1; *3* — 1-диметиламинобутин-2-ол-4.

Полученные данные свидетельствуют о том, что энергия связи Pd—H для избирательного гидрирования тройной связи до двойной принимает оптимальное значение при pH-среды, создаваемым 0,11 *н* KOH.

Из рисунка 3 (кривая 7) видно, что (I) селективно гидрируется также в 0,0044 *н* растворе ацетата цинка. Однако, в этом случае скорость гидрирования сильно падает, составляя в среднем всего лишь 2 *мл* H_2/мин. Это объясняется затруднением возобновления водорода через стадию $H_{абс} \rightarrow H_{адс}$ вследствие специфической адсорбции цинка на палладии [10].

Замер потенциала катализатора показал, что в 50%-ном этаноле тройная связь в (I) гидрируется при минимальном смещении потенциала в катодную сторону на 230 *мв*. Затем потенциал по ходу процесса медленно повышается и после присоединения двух молей водорода становится значительно выше обратимого. Последнее, по-видимому, объясняется увеличением pH среды, создаваемым аминосоединением.

В литературе имеется весьма мало данных о зависимости скорости реакции гидрирования аминов ацетиленового ряда в жидкой фазе от их химического строения, а по условиям селективного гидрирования данные вообще отсутствуют.

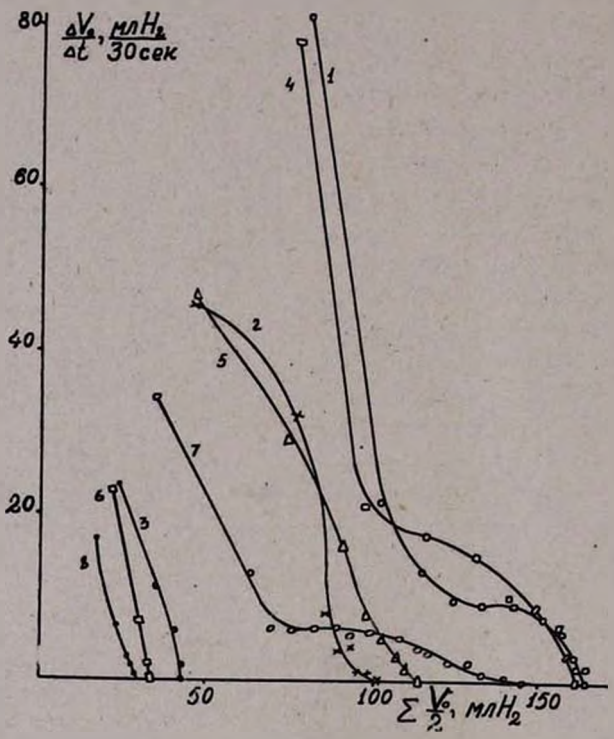

Рис. 2. Влияние количества катализатора на скорость реакции и количество поглощенного водорода при 20°. Условия: амин — 0,40 *г*, растворитель — 96°/₀-ный этанол—25 *мл*. *1*, *2*, *3* — гидрирование 1-диметиламинобутина-2. $Pd/CaCO_3$: *1* — 0,20 *г*, *2* — 0,10 *г*, *3* — 0,05 *г*. *4*, *5*, *6* — гидрирование 3-метил-3-диметиламинобутина-1. $Pd/CaCO_3$: *4* — 0,20 *г*, *5* — 0,10 *г*, *6* — 0,05 *г*, *7*, *8* — гидрирование 1-диметиламинобутин-2-ола-4. $Pd/CaCO_3$: *7* — 0,20 *г*, *8* — 0,10 *г*.

Изучение реакции гидрирования 1-диметиламинобутин-2-ола-4 в различных средах (рис. 1, 2, 4) показало, что замена атома водорода в молекуле 1-диметиламинобутина-2 группой OH практически не влияет на скорость реакции гидрирования. Если I в 96°/₀-ном этиловом спирте гидрируется с максимальной скоростью 102 *мл* H_2/мин (тройная связь), то II гидрируется со скоростью 50,5 *мл* H_2/мин, т. е. скорость реакции падает в 2 раза. Приблизительно такая же разница наблюдается в скоростях гидрирования образовавшихся этиленовых соединений.

Замена одного атома водорода OH-группой в одинаковых условиях влияет также на общее количество поглощенного водорода.

При гидрировании 0,40 *г* I на 0,10 *г* катализатора поглощается 1,12 моля водорода, в то время как при гидрировании такого же количества II поглощается всего лишь 0,34 моля.

Введение в молекулу OH-группы сильно сказывается и на условиях селективного гидрирования. Из рисунка 4 (кривые 5 и 6) видно, что при гидрировании II в 0,84 *н* спиртовом растворе после поглощения одного моля водорода реакция самопроизвольно останавливается, а в 0,0022 *н* растворе ацетата цинка поглощается всего 11 *мл* водорода. Из этих данных ясно видно, что при гидрировании ацетиленового аминоспирта требуются более жесткие условия.

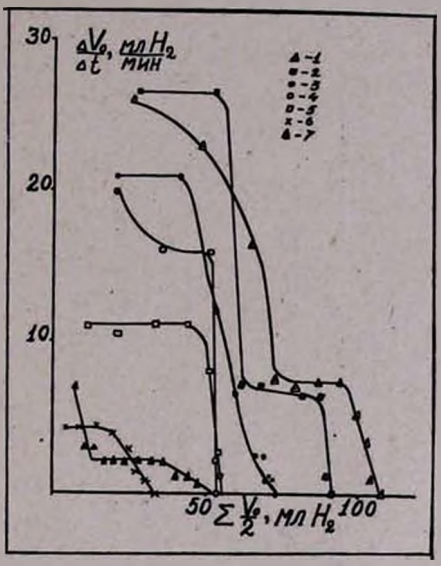

Рис. 3. Гидрирование 1-диметиламинобутина-2 на $Pd/CaCO_3$ в различных средах при 20°. Условия: амин—0,269 *г*, растворитель — 25 *мл*, $Pd/CaCO_3$: *1*, *2*, *3*, *4* — 0,10 *г*, *5*, *6* — 0,05 *г*, *7* — 0,40 *г*. *1* — гидрирование в 20%-ном этаноле; *2*—0,028 *н* KOH в 20%-ном этаноле; *3* — 0,085 *н* KOH в 20%-ном этаноле; *4*, *5* — 0,11 *н* KOH в 20%-ном этаноле; *6* — 0,14 *н* KOH в 20%-ном этаноле; *7*—0,0044 *н* Zn $(CH_3COO)_2$ в 20%-ном этаноле.

Потенциометрический контроль состояния катализатора показал, что наличие в молекуле ацетиленового амина гидроксильной группы не влияет на величину смещения потенциала; II гидрируется при максимальном смещении потенциала на 240 *мв* в катодную сторону. По мере гидрирования двойной связи потенциал становится все более катодным. Это свидетельствует о том, что наличие в молекуле ацетиленового соединения OH-группы, наряду с аминной, не влияет на его адсорбцию на поверхности катализатора, и в обоих случаях лимитирующей стадией процесса является активация водорода.

Очень интересные результаты были получены при гидрировании 3-метил-3-диметиламинобутина-1. Результаты опытов приведены на рисунках 1, 2 и 5. Из этих данных видно, что тройная связь амина гидрируется со значительно большей скоростью, чем двойная. Если тройная связь в 50%-ном этаноле гидрируется со скоростью 28 *мл* H_2/мин, то двойная — 10,5 *мл* H_2/мин (рис. 5, кривая 1).

Сопоставляя полученные данные с данными по гидрированию диметилэтинилкарбинола, мы пришли к выводу, что замена OH-группы на $(CH_3)_2N$-группу практически не влияет на скорость гидрирования, но сильно влияет на характер кинетической кривой. При гидрировании диметилэтинилкарбинола после поглощения одного моля водорода скорость реакции увеличивается в 1,3 раза, а при гидрировании III, наоборот, двойная связь, по сравнению

с тройной, гидрируется почти в 3,0 раза медленнее. При этом в обоих случаях реакция имеет нулевой порядок по непредельному соединению. Замена группы OH на $(CH_3)_2N$-группу в диметилэтинилкарбиноле сильно сказывается также на условиях селективного гидрирования. Из рисунка 5 (кривая 4) видно, что при гидрировании III в 0,0033 *н* растворе ацетата цинка (в 50%-ном этаноле) после поглощения одного моля водорода реакция практически останавливается.

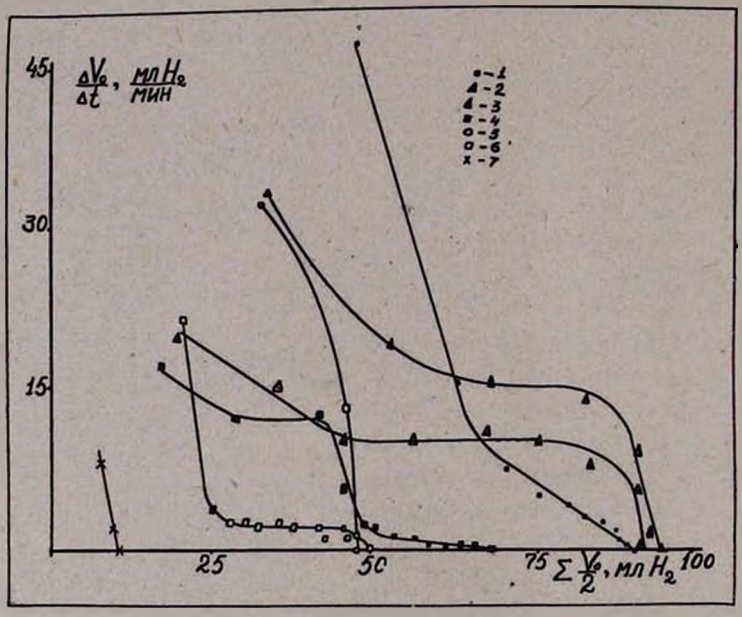

Рис. 4. Гидрирование 1-диметиламинобутин-2-ола-4 на $Pd/CaCO_3$ в различных средах при 20°. Условия: амин—0,246 *г*, растворитель — 25 *мл*, $Pd/CaCO_3$ — 0,20 (2—0,30 *г*). *1* — 96%-ный этанол; *2, 3* — 20%-ный этанол; *4* — 0,28 *н* KOH в 20%-ном этаноле; *5* — 0,84 *н* KOH в 80%-ном этаноле; *6* — 0,84 *н* KOH в 20%-ном этаноле; *7* — 0,0022 *н* $Zn(CH_3COO)_2$ в 20%-ном этаноле.

При этом скорость реакции составляет 8,0 *мл* H_2/мин, против 27,5 в 50%-ном этаноле. Как показали Сокольский и Закумбаева [10], диметилэтинилкарбинол гидрируется селективно в 0,01—1 *н* растворе сульфата цинка; следовательно, замена группы OH на $—N(CH_3)_2$-группу приводит к селективному гидрированию в более разбавленных растворах, причем увеличение концентраций $ZnSO_4$ в интервале 0,01—1 *н* увеличивает скорость гидрирования тройной связи диметилэтинилкарбинола, а в случае III самое незначительное увеличение ацетата цинка сверх оптимального приводит к резкому снижению скорости реакции. При концентрации ацетата цинка 0,0035 *н*, взамен 0,0033 *н*, реакция почти полностью подавляется (рис. 5, кривая 5). Расход водорода составляет всего 0,5 моля.

Сильное падение активности катализатора в случае замены OH-группы на $(CH_3)_2N$-группу объясняется повышением pH среды и,

следовательно, увеличением энергии связи Pd—H. Об этом свидетельствует замер потенциала катализатора: в первой половине процесса потенциал смещается в анодную сторону на 70—80 *мв* (против 220 *мв*

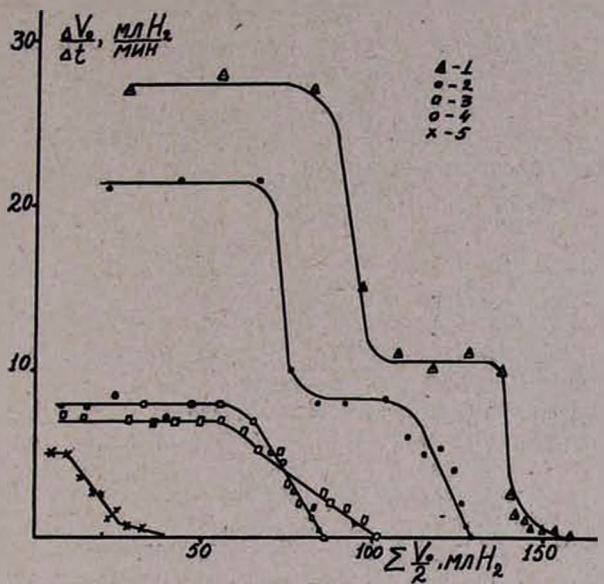

Рис. 5. Гидрирование 3-метил-3-диметиламинобутина-1 на $Pd/CaCO_3$ в различных средах при 20°. Условия: амин — 0,40 *г*, растворитель — 25 *мл*, $Pd/CaCO_3$—0,20 *г*. *1* — 50%-ный этанол; *2* — 0,085 *н* KOH в 20%-ном этаноле; *3* — 0,0027 *н* $Zn(CH_3COO)_2$ в 50%-ном этаноле; *4* — 0,0033 *н* $Zn(CH_3COO)_2$ в 50%-ном этаноле; *5* — 0,0035 *н* $Zn(CH_3COO)_2$ в 50%-ном этаноле.

в случае диметилэтинилкарбинола), по мере гидрирования двойной связи потенциал отклоняется в катодную сторону и в конце процесса становится значительно катоднее от обратимого водородного потенциала.

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт полимерных продуктов

Поступило 30 VI 1967

ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԻԴՐՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ:

V. ԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈՒՄ ՊԱԼԱԴԻՈՒՄԱՅԻՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՕԳՆՈՒԹՅԱՄԲ

Գ. Ա. ՉՈՒԽԱՋՅԱՆ, Հ. Վ. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ և Լ. Ս. ԱՎԱԳՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո ւ մ

Ստատիկ պայմաններում ուսումնասիրվել է 1-դիմեթիլամինաբուտին-2-ի, 1-դիմեթիլամինաբուտին-2-օլ-4-ի և 3-մեթիլ-3-դիմեթիլամինաբուտին-1-ի

հիդրումը $Pd/CaCO_3$ *կատալիզատորի վրա, 20°-ում և մթնոլորտային ճնշման պայմաններում։ Իբրև լուծիչ օգտագործվել են 20—96%-անոց էթիլային ալկոհոլ, կալիումի հիդրօքսիդի և ցինկի ացետատի լուծույթներ։*

Ցույց է տրված, որ էթիլային ալկոհոլում վերը նշված ամինները հիդրվում են մինչև համապատասխան հագեցած ամիններ, իսկ կալիումի հիդրօքսիդի և ցինկի ացետատի լուծույթներում՝ մինչև էթիլենային միացություն։ Վերջին դեպքում ռեակցիայի արագությունը խիստ փոքր է։

Հիդրման պրոցեսի կինետիկայի ուսումնասիրմանը զուգընթաց պոտենցիոմետրիկ եղանակով կատարվել է նաև հիդրման ընթացքում կատալիզատորի վիճակի ուսումնասիրություն։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ю. С. Залькинд*, ЖРФХО, 45, 1875 (1913); 47, 2045 (1915); 50, 23 (1918). *И. Н. Назаров, В. Н. Ракчеева, В. Я. Райгородская, И. Н. Азербаев*, Изв. АН СССР, ОХН, 1946, 305. *Г. В. Мовсисян, Н. Ф. Носкова, Г. А. Чухаджян, Н. Г. Карапетян*, Арм. хим. ж., 20, 613 (1967). *Д. В. Сокольский*, Гидрирование в растворах, Алма-Ата, Изд-во АН КазССР, 1962.
2. *J. Marszak, A. Marszak-Fleury*, C. r., 226, 1289 (1948).
3. *J. Marszak*, Bull. Soc. Chim. France, 20, 386 (1953).
4. *H. P. W. Hugill, J. D. Rose*, J. Chem. Soc., 1950, 335.
5. *А. Т. Бабаян, А. Г. Терзян*, ДАН АрмССР, 9, 105 (1948).
6. *L. Jennine, A. Marszak-Fleury*, C. r., 250, 1086 (1960).
7. *G. F. Hennion, K. W. Nelson*, J. Am. Chem. Soc., 79, 2142 (1957).
8. *Д. В. Сокольский, В. А. Друзь*, ДАН СССР, 73, 949 (1950).
9. *С. М. Решетников, А. М. Сокольская, Д. В. Сокольский*, ДАН СССР, 168, 629 (1966); *С. М. Решетников, А. М. Сокольская*, Кин. и кат., 7, 279 (1966); *B. Foresti*, Gazz. chim. Ital., 66, 455 (1936).
10. *Г. Д. Закумбаева, Д. В. Сокольский*, Труды Ин-та хим. наук АН КазССР, 17, 22 (1967).