

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7:547.415

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АМИНОВ

III. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ
 ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, В. П. КУКОЛЕВ, Н. А. ГЕВОРКЯН и Р. А. МЕЛИКЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 15 VI 1977

Изучено превращение дибутиламина на гетерогенных катализаторах на основе металлических Pd, Rh и Ru, а также в гомогенных системах на основе Pd, Pt и Ir. Показано, что в обоих случаях наиболее активными оказались катализаторы на основе Pd.

Табл. 2, библиограф. ссылки 7.

В ранее опубликованных работах [1, 2] сообщалось, что хелатные соединения рутения и другие комплексы металлов платиновой группы являются активными катализаторами диспропорционирования вторичных аминов



В поисках эффективных катализаторов реакции представляло интерес исследовать другие катализаторы на основе металлов платиновой группы. Ввиду практического значения этой реакции особое внимание было обращено на подбор гетерогенных катализаторов, отличающихся дешевизной, большим сроком работы и удобством технологического оформления процесса. Одновременно с целью расширения круга катализаторов и изучения механизма реакции в исследование были вовлечены и некоторые гомогенные катализаторы.

Были исследованы катализаторы, содержащие металлы платиновой группы, нанесенные на различные носители: металлический родий, нанесенный на силикагель и окись алюминия, рутений, палладий на тех же носителях. Результаты по диспропорционированию дибутиламина в присутствии гетерогенных катализаторов приводятся в табл. 1.

* Предыдущие сообщения см. [1] и [2].

В отличие от ранее исследованных гомогенных катализаторов на основе рутения, оказавшихся активными в реакциях диспропорционирования вторичных аминов, гетерогенные катализаторы на основе рутения, исследованные в аналогичной реакции, оказались менее активными.

По результатам диспропорционирования на гетерогенных катализаторах наиболее активным оказался металлический Pd, нанесенный на силикагель. В дальнейшем оказалось целесообразным проверить активность палладиевых соединений в гомогенном катализе. С этой целью нами был проведен цикл работ по превращению Bu_2NH на PdCl_2 , PdCl_2 в присутствии окислителей и в хелатных соединениях палладия на основе салицилового альдегида (табл. 2).

Из табличных данных видно, что наиболее активным из катализаторов оказался PdCl_2 в сочетании с Ph_3P и PdCl_2 в присутствии CuCl_2 в качестве окислителя восстановленного палладия. Выходы образовавшегося в процессе реакции BuNH_2 достигали 60—70%. Было показано, что в 2 раза меньшее количество PdCl_2 (0,00005 моля) катализирует реакцию с тем же эффектом, не уменьшая выхода бутиламина. Катализатор работает без снижения активности долгое время.

В отсутствие фосфина PdCl_2 при нагревании с дибутиламином быстро восстанавливается в металлический Pd (палладиевое зеркало) и теряет каталитическую активность.

Добавка окислителя, такого как CuCl_2 , в реакционную смесь значительно ускоряет реакцию и стабилизирует каталитическую систему. Уже в течение часа (после начала реакции) превращение Bu_2NH достигает 70%. В реакцию было взято стехиометрическое с Bu_2NH количество CuCl_2 (по 0,016 моля того и другого) и каталитическое количество (0,0001 моля) PdCl_2 . Каталитические количества (0,0001 моля) CuCl_2 в той же реакции давали значительно худшие результаты. Выход бутиламина за то же время достигал 30%.

Хелатные соединения Pd: салицилальдегидат, N-бутилсалицилальдиминат, N-β-нафтилсалицилальдиминат в присутствии Ph_3P оказались, в отличие от хелатных соединений рутения [1], совершенно инертными в аналогичной реакции.

Из комплексов платины была исследована тетракис(трифенилфосфин)платина, которая также оказалась неактивной. Однако мы ее использовали, как и иридиевый комплекс $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$, в реакции диспропорционирования Bu_2NH для попытки подтвердить предполагаемый нами в работе [2] механизм реакции через образования промежуточного гидридного комплекса.

Реакционная смесь, выдержанная в присутствии катализатора $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ в течение трех дней, была исследована ИК спектроскопией; в спектре появилась полоса поглощения в области 2148 см^{-1} , что можно отнести к связи Ir-H.

Экспериментальная часть

Приготовление исходных катализаторов. Rh/BaSO_4 готовился по методу Зелинского [4], Pd/CaCO_3 —по [5]. Хелаты палладия получались при нагревании (50°) в течение 1—2 час. в спиртовом растворе смеси едкого кали (0,02 моля), тетрахлорпалладата калия (0,01 н) с салициловым альдегидом (0,02 моля) или шиффовыми основаниями (0,02 моля), полученными на его основе [3]. Выпавший осадок перекристаллизовывался из этанола или бензола. Тетракистрифенилфосфинплатина $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pt}$ была получена по известной методике [6] из K_2PtCl_4 и $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{PtCl}_2$. Карбонилгалогенидный комплекс иридия $(\text{Ph}_3)\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ готовился по [7].

Гетерогенное диспропорционирование аминов. В колбе с дефлегматором и насаженным на нем обратным холодильником в течение 2 час. кипятилась смесь 10 мл (0,06 моля) дибутиламина и 4 г нанесенного 2% металлического катализатора. Обратный холодильник был заменен исходящим и через дефлегматор медленно отгонялся дибутиламин. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1'
Превращение Bu_2NH на гетерогенных катализаторах

Катализатор	Выход дибутиламина, %
$\text{Pd}/\text{KCK}^* (2\% \text{ Pd})$	70
$\text{Rh}/\text{KCK} (2\% \text{ Rh})$	—
$\text{Ru}/\text{KCK} (2\% \text{ Ru})$	—
$\text{Rh}/\text{BaSO}_4 (2\% \text{ Rh})$	—
$\text{Pd}/\text{CaCO}_3 (5\% \text{ Pd})$	65
$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3 (2\% \text{ Rh})$	—

* Марка силикагеля.

К остатку в колбе после охлаждения добавлялся эфир, раствор отфильтровывался от катализатора и после удаления эфира перегонялся в вакууме. Получились одна фракция, кипящая при $52\text{—}54^\circ/6 \text{ мм}$ ост. рт. столба, представляющая собой смесь аминов, и основная фракция, кипящая при $65^\circ/3 \text{ мм}$ —трибутиламин. Пикрат последнего плавился при $104\text{—}105^\circ$ и не давал депрессии точки плавления с заведомым образцом.

Гомогенное диспропорционирование. Во всех опытах диспропорционированию подвергали 5 мл (0,03 моля) дибутиламина в присутствии 0,0002 моля катализатора с добавкой 3-кратного количества (0,0006 молей) трифенилфосфина. Реакцию проводили в атмосфере азота при температуре кипения дибутиламина (160°) в колбе с обратным холодильником. Через 2 часа обратный холодильник заменялся

на нисходящий для отгонки образующегося в процессе реакции бутамина. Собиралась фракция с температурой кипения 75—90°. Идентификация продуктов реакции производилась аналогично [2]. Результаты опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2
Превращение Bu_2NH на гомогенных катализаторах

Катализатор, <i>моли</i>	Выход бутамина, %
PdCl_2 (0,0002) + Ph_3P (0,0006)	68
PdCl_2 (0,001) + Ph_3P (0,0006)	65
PdCl_2 (0,0001) + CuCl_2 (0,016)	80
PdCl_2 (0,0001) + CuCl_2 (0,0001)	30
Pd -салицилальдегидат (0,0002) + Ph_3P (0,0006)	—
Pd -N- β -нафтилсалицилальдиминат (0,0002) + Ph_3P (0,0006)	—
Pd -N-бутилсалицилальдиминат (0,0002) + Ph_3P (0,0006)	—
$(\text{Ph}_3\text{P})\text{Pt}$ (0,0002)	—
$(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Ir}(\text{Co})\text{Cl}$ (0,001)	—

ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԴԻՍՊՐՈՊՈՐՏԻԱՆԱՑՈՒՄԸ. III.

Գ. Ա. ՉՈՒԽԱԶՅԱՆ, Վ. Պ. ԿՈՒԿՈԼԵՎ, Ն. Ա. ԳՅՎՈՐԳՅԱՆ և Ռ. Ա. ՄԵԼԻԿՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիբուտիլամինի փոխարկումը հետերոգեն կատալիզատորների վրա, որոնք իրենցից ներկայացնում են պլատինի շարքի մետաղներ (ռոդիում, ռուտենիում և պալադիում) նստեցրած տարբեր ակտիվ մակերեսների վրա՝ ալյումինի օքսիդ և սիլիկազել։ Ուսումնասիրվել են նաև այնպիսի հումքեր կատալիզատորներ, ինչպիսիք են PdCl_2 տարբեր միացությունների ներկայությամբ պլատինի և իռիդիումի կոմպլեքսները և Pd -ի խեղատները։ Ցույց է տրվել, որ ինչպես հետերոգեն, այնպես էլ հումքեր կատալիզի ժամանակ ամենից ակտիվ են Pd -ի միացությունները։

THE CATALYTIC DISPROPORTIONATION OF SECONDARY AMINES. III.

G. A. CHUKHAJIAN, V. P. KUKOLEV, N. A. GUEVORKIAN and R. A. MELIKIAN

The conversion of dibutylamino on heterogeneous catalysts consisting of metals of the platinum group (rhodium, ruthenium and palladium) supported on various carriers: silica gel and alumina has been studied.

Some homogeneous catalysts such as PdCl_2 in the presence of various compounds, palladium chelates and complexes of platinum and iridium have been investigated also.

It was shown that in both heterogeneous and homogeneous catalysis Pd compounds were proved to be the most active ones.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. А. Чухаджян, Н. А. Геворкян, ЖОХ, 45, 1193 (1975).
2. Г. А. Чухаджян, В. П. Куколев, Р. А. Меликян, М. М. Чобанян, Н. А. Геворкян, Арм. хим. ж., 30, 301 (1977).
3. M. A. Bennet, D. L. Milner, J. Am. Chem. Soc., 91, 6983 (1969).
4. Н. Д. Зелинский, Избр. тр., т. 3, М., 1955, стр. 271.
5. R. Adams, R. H. Shriner, J. Am. Chem. Soc., 45, 1071 (1925).
6. Malatesta, J. Chem. Soc., 1958, 2322.
7. P. Colman, W. Kang, J. Am. Chem. Soc., 89, 849 (1967).