

ОБЩАЯ ХИМИЯ

УДК 541.124.7 : 547.415

ГЕТЕРОГЕННОЕ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ
АМИНОВ В ПРИСУТСТВИИ НАНЕСЕННЫХ РОДИЙ-
ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В. А. АРУТЮНЯН

Ереванский политехнический институт, Ереван

Поступило 22 II 1982

Исследовано диспропорционирование дибутиламина в присутствии родиевых, платиновых и родий-платиновых на окиси алюминия катализаторов. Установлено, что в отдельности нанесенные на окись алюминия родиевые и платиновые катализаторы неактивны. Заранее не восстановленные катализаторы, содержащие $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ и H_2PtCl_6 на окиси алюминия, также не имеют активности. При совместном же нанесении родия и платины на Al_2O_3 появляется каталитическая активность.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 5.

Потенциальные возможности использования металлических катализаторов на носителях раскрыты далеко не полностью. Особо актуальными становятся поиск и расширение применения их для осуществления ряда органических реакций. В связи с этим представлялось интересным использовать катализаторы для диспропорционирования аминов $2R_2NH \rightarrow R_3N + RNH_2$. Данная реакция представляет также практический интерес. По существу открывается возможность нового каталитического синтеза самых разнообразных аминов, в том числе и труднодоступных. Относительно получения аминов с помощью металлических катализаторов на носителях в литературе имеются немногочисленные данные.

В ранее опубликованных работах [1—3] было установлено, что хслаты рутения и другие комплексы металлов платиновой группы в сочетании с трифенилфосфинном являются активными катализаторами гомогенного диспропорционирования вторичных аминов.

По представлению авторов [2], промежуточно образовавшийся комплекс амина с катализатором претерпевает внутримолекулярную перегруппировку, включающую стадию переноса водорода на металл с образованием гидридного комплекса. На третьей стадии происходит обменный переход водорода с алкильного фрагмента одного из аминов к другому и образование соответственно первичного и третичного аминов. Образование гидридного комплекса при взаимодействии аминов с переходными металлами описано в [4], где методом изотопного обмена показано, что CH_3COOH , C_2H_5OH и морфолин в присутствии некоторых комплексов Ru'' , OS'' , Rh' и Ir' образуют соответствующие гидридные комплексы. Недавно [3] экспериментально было доказано образование гидридного комплекса при взаимодействии дибутиламина с $(Ph_3P)_2Ir(Co)Cl$.

Можно было ожидать, что металлические катализаторы на носителях, проявляющие высокую активность в процессе гидрирования бензола и других ненасыщенных соединений, могут также оказаться активными в реакции каталитического диспропорционирования различных аминов, отрывая водород от различных органических соединений и перенося на непредельные субстраты, на что в работе [3] есть указание. С другой стороны, было известно, что реакции диалкиламинов с солями переходных металлов, например, RuOHCl_3 , $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, приводит к очень быстрому восстановлению последних до соответствующих металлов [2, 3].

Учитывая вышесказанное, представляло интерес изучение реакции диспропорционирования дибутиламина в присутствии родиевых, платиновых и родий-платиновых на Al_2O_3 катализаторов, как заранее восстановленных, так и невосстановленных. Количества соединений $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и H_2PtCl_6 в восстановленных и невосстановленных образцах одинаковы.

Экспериментальная часть

$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Rh}-\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы, как заранее восстановленные, так и невосстановленные, были приготовлены следующим образом. Определенная навеска носителя (0,5 г) смачивалась рассчитанным количеством соединений $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и H_2PtCl_6 , при непрерывном смешивании выпаривалась на водяной бане, затем просушивалась при 105° . Некоторые катализаторы после этого были сразу испытаны, другие же сначала восстанавливались электролитическим водородом.

Диспропорционирование дибутиламина проводили следующим образом. В колбу емкостью 25—30 мл, снабженную дефлегматором и нижесходящим холодильником, в токе азота заливали 5 мл дибутиламина и 0,5 г катализатора. Реакционную смесь кипятили 4—5 ч, осторожно собирая дистиллят в интервале $65--78^\circ$.

Полученный дистиллят повторно перегоняли. Анализ дистиллята проводили методом ГЖХ, используя 4-октен в качестве внутреннего стандарта [2].

Результаты и обсуждение

Были исследованы следующие катализаторы:

1. Rh (0,96%) + 0,48% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$,
2. Rh (0,96%) + 0,2% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$,
3. Rh (0,96%)/ Al_2O_3 ,
4. Pt (0,48%)/ Al_2O_3 ,
5. Pt (0,2%)/ Al_2O_3 ,
6. невосстановленный катализатор состава 1,
7. невосстановленный катализатор состава 2.

Результаты опытов показывают, что из 7 изученных образцов только первые два родий-платиновые на Al_2O_3 катализаторы проявляют активность аналогично палладиевому на SiO_2 катализатору. На указанных катализаторах выход монобутиламина от теоретического составляет 10 и 8%. Отдельно ни $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, ни $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ неактивны. Аналогичное явление было обнаружено при гидрировании бензола.

Таким образом, родий-платиновые на окиси алюминия катализаторы в отличие от родиевого и платинового, способны отрывать водород от молекулы дибутиламина и переносить их на непредельный субстрат.

Вероятно, при совместном нанесении родия и платины на носитель увеличивается их адсорбционная способность по водороду. С целью подтверждения этого предположения была исследована хемосорбция H_2 при низких давлениях на указанных катализаторах (рис.).

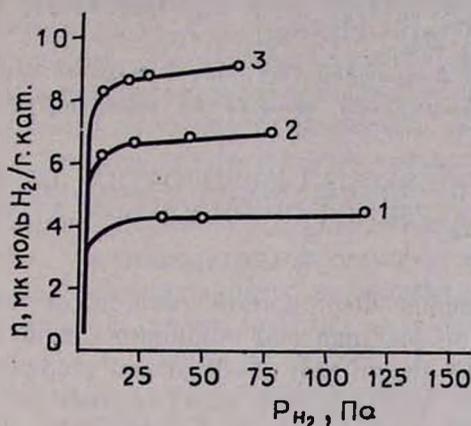


Рис. Зависимость адсорбции водорода от давления для следующих катализаторов: 1 — Pt (0,2%)/Al₂O₃; 2 — Rh (0,96%)/Al₂O₃; 3 — Rh (0,96%) + 0,2% Pt/Al₂O₃.

Как известно, довести изотермы до области насыщения при хемосорбции водорода на нанесенных или чистых металлах практически не удается. Изотермы имеют лишь тенденцию к насыщению. В работе [5] это явление объясняется внедрением атомов водорода в поверхностные слои решетки металла. Величины «предельных» значений сорбции водорода на катализаторах по, полученные из рисунка, приведены в таблице.

Таблица
Величины «предельной» сорбции и активность катализаторов

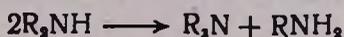
Состав катализаторов	«Предельная» сорбция водорода, мкмоль H_2 /г.кат	Выход монобутиламина, %
Pt (0,2%)/Al ₂ O ₃	4,14	—
Rh (0,96%)/Al ₂ O ₃	6,51	—
Rh (0,96%) + 0,2% Pt/Al ₂ O ₃	9,6	8

Таким образом, результаты хемосорбционных измерений показали, что максимальное значение сорбции водорода наблюдается на Rh—Pt/Al₂O₃ катализаторе, который является каталитически активным.

ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՀԵՏԵՐՈԳԵՆ ԴԻՍՊՐՈՊՈՐՑԻՈՆԱՑՈՒՄԸ
ՆՍՏԵՑՎԱԾ ՌԴԴՆԻՄ-ՊԼԱՏԻՆԱԿԱՆ ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒԹՅԱՄԸ

Վ. 2. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ

Ուսումնասիրված է դիրուտիլամինի դիսպրոպորցիոնացման ռեակցիան նստեցված ռոդիումական, պլատինական և ռոդիում-պլատինական կատալիզատորների ներկայությամբ:



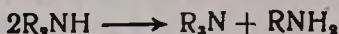
Պարզված է, որ ալյումինի օքսիդի վրա առանձին նստեցված ուղիղամական կատալիզատորներն ակտիվություն չեն ցուցաբերում դիբուտիլամինի ռիսպրոպորցիոնացման ռեակցիայի նկատմամբ: Ակտիվ չեն նաև չվերականգնված կատալիզատորները, որոնք ալյումինի օքսիդի վրա պարունակում են նստեցված $RhCl_3 \cdot 2H_2O$ և H_2PtCl_6 :

Միայն ուղիղամի և պլատինի համատեղ նստեցման դեպքում Al_2O_3 -ի վրա ստացված կատալիզատորներն օժտված են ակտիվությամբ:

THE HETEROGENEOUS DISPROPORTION OF SECONDARY AMINES IN THE PRESENCE OF RHODIUM-PLATINUM CATALYSTS

V. A. ARUTYUNIAN

The heterogeneous disproportion reaction of dibutylamine in the presence of rhodium, platinum and rhodium-platinum catalysts has been studied. It has been shown that rhodium and platinum deposited separately on aluminum oxide do not exhibit activity in the disproportion reaction of dibutylamine



Catalysts previously not reduced and impregnated on aluminum oxide with $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ and H_2PtCl_6 also do not display activity. Only those prepared by the deposition rhodium and platinum simultaneously on alumina reveal catalytic activity.

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. Г. А. Чухаджян, В. М. Куколев, Н. А. Геворкян, Р. А. Меликян, Арм. хим. ж., 30, 831 (1977).
4. G. G. Eberhart, M. E. Tardos, L. Vaska, Chem. Commun, 5, 290 (1975).
5. Г. К. Боресков, А. Л. Карнаухов, ЖФХ, 26, 1814 (1962).

Армянский химический журнал, т. 36, № 6, стр. 356—370 (1983 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 678.744 : 678.01 : 53

ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНЫ

Г. В. ВИНОГРАДОВ и А. А. МАТНИШЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 8 IX 1982

Большой интерес, проявляемый в последние годы к полимерам ацетиленового ряда, в основном связан с развитием области органических полимеров—преобразователей энергии полупроводниковых, высокопроводящих, сверхпроводящих, оптических материалов и органических металлов [1—4].