

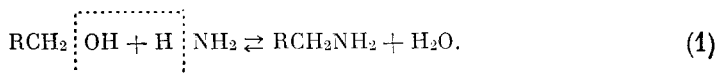
УДК 547.26

ХИМИЯ

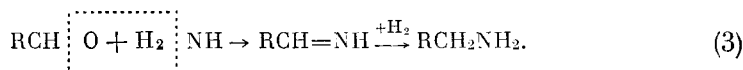
Член-корреспондент АН СССР А. Н. БАШКИРОВ, Р. А. ФРИДМАН,
Е. П. БОГОЛЕПОВА, Р. М. СМЕРНОВА, Ю. Б. КРЮКОВ

О РОЛИ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРИ АМИНИРОВАНИИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА НА ЖЕЛЕЗНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Синтез алкиламинов из спиртов и аммиака на окисных и металлических катализаторах является предметом большого числа исследований (¹⁻⁴). В частности, детально разработаны процессы получения аминов различного строения на плавленных железных катализаторах (⁵⁻⁹). Вместе с тем механизм аминирования спиртов изучен весьма слабо и остается неясным. Было предположено протекание аминирования путем межмолекулярной дегидратации (¹⁰).



Другими исследователями (^{11, 12}) принимается наличие стадии дегидрирования спирта с последующим взаимодействием образовавшегося альдегида с аммиаком и гидрированием промежуточно образующегося имина в амин



По-видимому, механизм реакции в значительной мере зависит от типа катализатора. В частности, можно предположить, что для железных катализаторов, являющихся активными в реакциях дегидрирования спиртов — гидрирования альдегидов (^{13, 14}), справедлива дегидрогенизационная схема.

Для проверки этого предположения проведено сравнение степеней превращения немеченого и α - и β -дейтерированных этиловых спиртов в реакциях дегидрирования и аминирования. Исследован также дейтерообмен спиртов с водородом газовой фазы в присутствии и в отсутствие аммиака.

Таблица 1

Кинетический изотопный эффект при аминировании и дегидрировании этиловых спиртов

Условия проведения реакции	Т-ра, °С	Отношение степеней превращения	
		$\frac{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}}$	$\frac{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}{\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}}$
Аминирование			
Спирт : водород : аммиак = 1 : 87 : 29; V = 8,2 мл/г·кат·час	145	3,34	—
	165	2,22	1,09
Дегидрирование			
Спирт : гелий = 1 : 65,6; V = 12,9 мл/г·кат·час	170	1,75	—
	180	1,55	1,09

Опыты проводились на установке проточного типа при атмосферном давлении на одном образце восстановленного плавленного железного катализатора, промотированного 5% V_2O_5 . Продукты реакции анализировались хроматографическим методом, а их изотопный состав определялся на масс-спектрометре МИ-1305.

В табл. 1 приведены сравнительные данные по степени аминирования и дегидрирования немеченного и меченых этиловых спиртов. Из данных табл. 1 видно, что при аминировании спирта CH_3CD_2OH наблюдается значительный кинетический изотопный эффект (к.и.э.).

Таблица 2
Изотопный состав этиламина, полученного при аминировании дейтерированных спиртов

Исходный спирт	Изотопные разновидности этиламинов	Состав, %	
		при 145°	при 165°
CH_3CD_2OH	$CH_3CD_2NH_2$	0	0
	CH_3CDHNH_2	59,5	59,0
	$CH_3CH_2NH_2$	40,5	41,0
CD_3CH_2OH	$CD_3CH_2NH_2$	—	29,2
	$CD_3HCH_2NH_2$	—	24,6
	$CDH_2CH_2NH_2$	—	17,6
	$CH_3CH_2NH_2$	—	28,6

При аминировании спирта CD_3CH_2OH к.и.э. либо полностью отсутствует, либо величина его крайне мала. Наличие к.и.э. можно рассматривать как указание на то, что в процессе аминирования спирта протекает его дегидрирование, причем лимитирующей стадией процесса является отщепление атомов водорода из α -положения в молекуле спирта. В согласии с этим находятся масс-спектрометрические данные для этиламина, приведенные в табл. 2, из которых видно, что в спектре этиламина отсутствует изотопная разновидность $CH_3CD_2NH_2$, соответствующая исходному спирту. Незначительная величина к.и.э. при аминировании спирта CD_3CH_2OH указывает на то, что β -водородные атомы спирта не принимают участия в лимитирующей стадии. В то же время рассмотрение масс-спектра этиламина показывает наличие значительного изотопного обмена водорода в образовавшемся амине.

Масс-спектрометрический анализ спиртов после опытов показал, что в условиях аминирования атомы водорода из α - и β -положений в молекуле спирта подвергаются весьма слабому обмену с водородом газовой фазы, но в отсутствие аммиака обмен протекает со значительной скоростью, что подтверждает обнаруженный ранее интенсивный дейтерообмен этиловых спиртов в токе водорода (¹³).

Совокупность полученных данных — наличие к.и.э., низкие скорости изотопного обмена спирта при аминировании, изотопный состав продуктов реакции — находится в согласии с представлениями о дегидрировании спирта как начальной стадии процесса аминирования.

Сопоставление закономерностей аминирования и дегидрирования спирта, изученного в настоящей работе и ранее (¹³), дополнительно подтверждает взаимосвязь этих процессов. При дегидрировании, как и при аминировании α -дидейтерированного спирта обнаружен значительный к.и.э., а в случае β -тридейтерированного спирта к.и.э. практически отсутствует.

Учитывая изложенное, можно принять, что процессы аминирования и дегидрирования (в отсутствие NH_3 и H_2) имеют общую лимитирующую стадию отрыва α -водородного атома спирта. Образующиеся при дегидрировании альдегидные формы в присутствии аммиака могут превращаться в соединение типа альдегидаммиаков. При дегидратации последних возможно получение соединений иминной структуры, при гидрировании которых образуются амины.

Процессы обратимого дегидрирования спирта с образованием альдегидных структур должны протекать также в атмосфере водорода и в отсутствие аммиака.

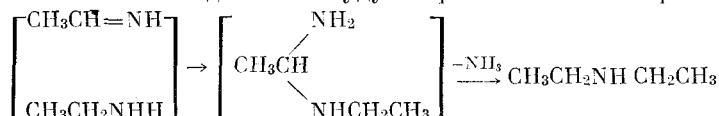
Обратимостью этого процесса, т. е. быстрым гидрированием промежуточно образовавшегося альдегида, объясняется изотопный обмен спирта

с водородом газовой фазы. В присутствии аммиака скорость гидрирования альдегида (обратная реакция лимитирующей стадии процесса аминирования), естественно, оказывается весьма низкой, что обуславливает слабый обмен алкильных атомов водорода спирта с водородом газовой фазы.

При замене аммиака на H_2O^{18} в этих условиях имеет место интенсивный кислородный обмен между водой и спиртом (в токе водорода) ⁽¹⁵⁾. Это естественно объясняется тем же обратимым процессом дегидрирования спирта — гидрирования альдегида: альдегиды, как известно, легко обменивают свой кислород с кислородом воды при промежуточном образовании и разложении гидратированных форм.

Во всех описанных случаях альдегиды выступают как реакционноспособные вещества, присоединяющие реагенты с подвижными атомами водорода (вода, аммиак, активированный на поверхности катализатора водород). Можно полагать, что альдегиды в условиях обратимого дегидрирования будут присоединять и другие реагенты с подвижными атомами водорода. В частности, если таким реагентом является сам спирт, то возможно образование полуацеталей и далее сложных эфиров, которые, как было обнаружено, получают при превращениях этилового спирта на железном катализаторе. Возникает, таким образом, новая трактовка механизма сложноэфирной конденсации спиртов на дегидрирующих катализаторах. По такому же механизму может протекать обнаруженная нами реакция окисления ацетальдегида водой в уксусную кислоту на железных катализаторах ⁽¹⁶⁾.

Следует отметить, что альдимины, образующиеся при получении аминов, можно рассматривать как азотсодержащие аналоги альдегидных форм, способных к гидрированию и присоединению по двойной связи реагентов с подвижными водородными атомами. Так, при присоединении первичных аминов к альдиминам будут образовываться вторичные амины



При повышении температуры и низком парциальном давлении водорода альдиминные формы могут дегидрироваться, что приведет к получению нитрилов.

На основе выдвинутых представлений можно объяснить механизм ряда каталитических превращений спиртов на железных катализаторах.

Следует полагать, что использование различных реагентов с подвижными водородными атомами даст возможность на основе альдегидных и иминных структур разработать новые методы каталитического синтеза разнообразных органических соединений.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 VI 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ R. Williams, J. R. Willner, Chem. Eng. News, **33**, 3982 (1955).
- ² R. Egly, E. Smith, Chem. Eng. Progr., **44**, 387 (1948).
- ³ Пат. США, 2 609 394, 1952; Industr. and Eng. Chem., **45**, 1915 (1953).
- ⁴ М. А. Попов, Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1992.
- ⁵ Ю. Б. Каган, А. Н. Башкиров и др., Нефтехимия, **1**, № 4, 555 (1961).
- ⁶ Г. А. Клигер, А. Н. Башкиров и др., Нефтехимия, **5**, № 4, 569 (1965).
- ⁷ Г. А. Клигер, А. Н. Башкиров и др., Нефтехимия, **6**, № 5, 769 (1966).
- ⁸ Ю. Б. Каган, А. Н. Башкиров, Г. А. Клигер, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 468.
- ⁹ Г. А. Клигер, А. Н. Башкиров и др., Нефтехимия, **10**, № 6, 907 (1970).
- ¹⁰ М. А. Попов, Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, ОХН, **1955**, 309.
- ¹¹ E. Schwoegler, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., **61**, 3499 (1939).
- ¹² Ю. Б. Крюков, Н. С. Закиров и др., Нефтехимия, **7**, № 1, 124 (1967).
- ¹³ Ю. Б. Крюков, А. Н. Башкиров и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 563.
- ¹⁴ А. Н. Башкиров, С. М. Локтев и др., Тр. Инст. нефти АН СССР, **13**, 180 (1959).
- ¹⁵ Р. М. Смирнова, Р. А. Фридман и др., Изв. АН СССР, сер. хим., **1971**, 662.
- ¹⁶ Ю. Б. Крюков, А. Н. Башкиров и др., Кинетика и катализ, **10**, 135 (1969).