

54
A87

СМ.И.

АКАДЕМИЯ НАУК КАЗАХСКОЙ ССР
ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

Р. С. ЕСКАЗИНА

**СИНТЕЗ ЭТИЛЕНОВЫХ АМИНОСПИРТОВ
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИЕЙ
АЦЕТИЛЕНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ**

(072 ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

АЛМА-АТА — 1968

18

СК

Работа выполнена в лаборатории электрохимического синтеза и катализа Химико-металлургического института Академии наук Казахской ССР.

Научные руководители:

Заслуженный деятель науки;
член-корреспондент АН КазССР,
доктор химических наук, профессор И.Н. АЗЕРБАЕВ

кандидат химических наук И.В. Кирилос

Официальные оппоненты: Академик АН КирССР,
доктор хим. наук В.И. Иванов

кандидат химических наук
Н.М. Попова

Ведущее предприятие: Чимкентский Химико-технологический институт.

Автореферат разослан " " " 1968 г.

Защита диссертации состоится " 4 " 1968 г.
на заседании Ученого Совета Института химических наук
АН КазССР, г. Алма-Ата, ул. Красина 106.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института химических наук АН КазССР.

Ученый секретарь Совета,
кандидат хим. наук

Ю. А. Кушников

Центральная научная
библиотека
Академии наук Казахской ССР

59
A87

Ацетилен, благодаря сильной реакционной способности, в настоящее время получил самое разностороннее применение как исходное вещество для синтеза многочисленных промышленных продуктов.

Среди многочисленных реакций ацетилена, широкое применение в промышленных масштабах нашли, например, гидратация ацетилена в ацетальдегид по методу М.Г. Кучерова, синтез ацетиленовых спиртов и гликолей по А.Е. Фаворскому, низкотемпературная полимеризация ацетилена в вириладетилен и т.д.

Амины ацетиленового ряда представляют собой чрезвычайно интересный и важный класс соединений, так как являются в большинстве случаев физиологически активными веществами. Кроме того, эти соединения и продукты их гидрирования, дают возможность перейти к ряду веществ, синтез которых другими путями затруднен.

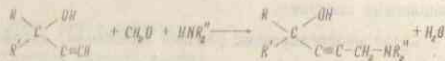
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

I. Синтез ацетиленовых аминоспиртов

Целью настоящей работы явились синтез ацетиленовых аминоспиртов, изучение кинетики гидрирования ацетиленовых аминопроводных в различных растворителях в интервале температур 20-60°C на катализаторах: никель скелетный, никель скелетный с добавками металлов III периода, палладий на углекислом кальции, платиновая чернь.

Для синтеза ацетиленовых аминоспиртов мы воспользовались известной методикой, основанной на реакции Манниха,

землячкащейся в конденсации аммиака или соответствующего амина с формальдегидом в соединении, содержащим реакционноспособный атом водорода.



В процессе реакции происходит замена атома водорода на аминотимильную или замещенную аминотимильную группу.

Аминотимильрование протекает в присутствии небольших количеств соединений меди. Количество катализатора не влияет на выход, если оно не меньше определенной величины. Наме были синтезированы не описанные в литературе ацетиленовые аминоспирты, представляющие собой слегка желтоватые, маслянистые жидкости с характерным для аминов запахом, легко растворяющиеся в органических растворителях. Физико-химические константы синтезированных аминоспиртов представлены в таблице I.

Строение вновь синтезированных ацетиленовых аминоспиртов подтверждено ИК-спектрами (рис. 1, 2). ИК-спектром ацетиленовых аминоспиртов обнаружены частоты колебаний 1220-1020 см⁻¹, которые соответствуют, по видимому, валентным колебаниям несопряженной связи C-N. Полосы в области 2820 см⁻¹ указывает также на наличие несопряженной связи C-H, так как отсутствие никаких-либо полос в области 2820-2760 см⁻¹ указывает на отсутствие

Таблица I.
АЦЕТИЛЕНОВЫЕ АМИНОСПИРТЫ

№ п/п	Соединение	Выход (%)	Т. кап. (р мм)	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	М _n , M _w		Формула		
						видео-анализ	элементный анализ			
						HO	HO	(%) N	(%) N	
I.	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{NH}_2 \end{array}$	81,2	100/2	0,9201	1,4870	61,58	61,08	7,21	7,13	C ₁₂ H ₁₃ ON
II.	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{NH}_2 \end{array}$	61,4	96/5	1,0132	1,4890	60,09	60,39	6,72	6,63	C ₁₄ H ₁₅ O ₂ N
III.	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	76,2	III/6	0,9242	1,4912	62,96	63,28	6,65	6,59	C ₁₆ H ₁₇ ON
IV.	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	74,0	109/6	0,9506	1,4896	70,04	70,31	6,31	6,22	C ₁₄ H ₁₅ ON
V.	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	60,0	152/23	1,0138	1,4985	69,14	69,64	5,76	5,81	C ₁₄ H ₁₅ O ₂ N
VI.	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	69,3	121/7	0,9510	1,4960	63,96	63,50	6,68	6,55	C ₁₄ H ₁₅ ON
VII.	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	54,1	101/6	1,0407	1,4935	62,60	62,81	6,19	6,27	C ₁₄ H ₁₅ ON

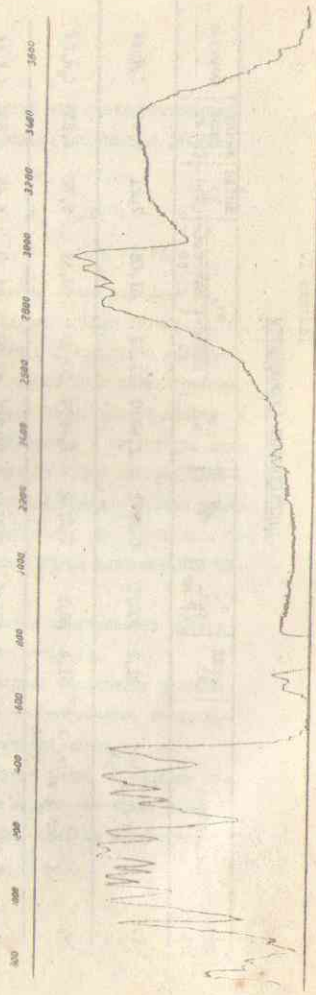


Рис.1. ИК-спектр 3-метил-6-диметиламинопиридина-3 (3).

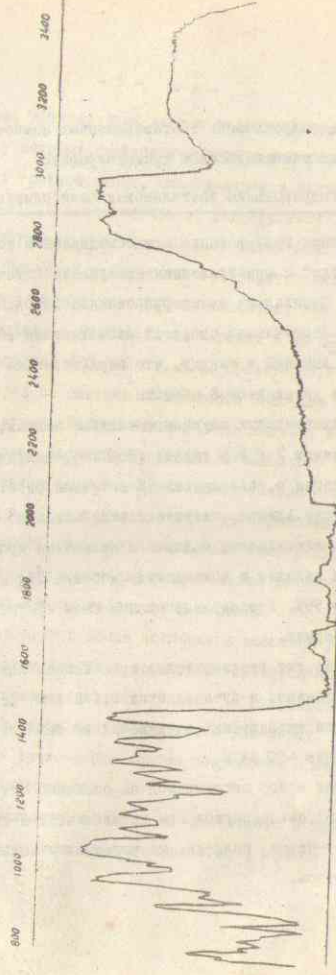


Рис.2. ИК-спектр 1-метилпирон-3-диметиламинопиридина-1.

амина. Индивидуальность синтезированных аминокислот подтверждается газожидкостной хроматографией.

П. Гидрирование ацетиленовых аминокислот

Реакция гидрирования осуществлялась в термостатированной "утке" с одновременным измерением потенциала катализатора. Специально сконструированное встряхивающее устройство обеспечивало скорость вращивания 600-700 одно-сторонних качаний в минуту, что гарантировало проведение процесса в кинетической области.

Катализаторами служили скелетный никель, полученный выщелачиванием 1 г $M-Ni$ сплава (33% Ni), палладий на углекислом кальции с содержанием 5% активной фазы, приготовленный по методу Адамса, платина в виде окиси-по Фрайтону и ряд никель-алюминиевых сплавов с добавками хрома, титана, марганца и ванадия в количестве: добавка I%; никель-44%; алюминий - 55%. Исследуемые сплавы были приготовлены методом электролиза.

В качестве растворителей применялись метанол, 96%-ный этанол, пропанол, н-бутанол и их 0,1 и 1% растворы.

Порции гидрируемых соединений вносили из расчета на присоединение 400 мл H_2 .

Прежде всего остановимся на особенностях поведения ацетиленовых аминокислот при каталитической гидрогенизации на Pt -черни, палладии на углекислом кальции и на никеле скелетном.

Согласно литературным данным гидрирование ацетиленовых аминов, у которых диалкиламиногруппа расположена в α -положении к тройной связи, сопровождается гидрогенизацией связи $C-N$. В нашем случае на гидрирование 3-метил-6-диэтиламиногексин-4-ол-3 на 0,05 г окиси платины при $40^\circ C$ в 50 мл 96%-ного этанола вместо теоретически рассчитанных 400 мл водорода идет 600 мл водорода, при этом скорость гидрирования незначительная и равна 6 мл H_2 /мин.

Смещение потенциала 380-400 мВ, т.е. происходит прочная адсорбция аминокислота со снятием почти всего водорода с поверхности катализатора. Гидрирование в этом случае, вероятно, протекает за счет расщепления молекулы исходного вещества.

Гидрирование 3-метил-6-диэтиламиногексин-4-ол-3 на 0,30 г $Pd/CeCl_3$ в 96%-ном этаноле идет до образования простой связи. Скорость реакции в интервале температур 20-60 $^\circ C$ довольно высока. По окончании гидрирования тройной связи на кинетических кривых наблюдается перепад.

Анализ продуктов после поглощения половины рассчитанного количества водорода методом ИК-спектров показал наличие в катализате этиленовой связи и отсутствие ацетиленовой. Этиленовое соединение имеет дис-форму, так как характерная для транс-формы полоса поглощения с максимумом при 974 см^{-1} отсутствует.

При гидрировании на 0,3 M -скелетного в 96%-ном этаноле 3-метил-6-диэтиламиногексил-4-ол-3 процесс проте-

нает с большой скоростью до поглощения I моля водорода, затем скорость гидрирования падает. В интервале температур 20-60°C скорость гидрирования наивысшая при 60°C. Смещение потенциала 70 мв.

Скорость реакции растет в ряду катализаторов платина < палладий < никель скелетный от 6 мл H₂/мин на платине до 62 мл H₂/мин на никеле скелетном.

Дальнейшее изучение каталитической гидрогенизации ацетиленовых алико спиртов проводилось на никеле скелетном, так как последний оказывался наиболее активным и дешевым из исследованных катализаторов.

Для выяснения влияния добавок металлов на активность скелетного никеля нами был избран 3-метил-6-диэтиламиногексин-4-ола-3. Опыты проводились в 50 мл 96%-ного этанола. Катализаторы готовились обработкой I г сплава, измельченного до 200 меш, 80 мл 20% NaOH (образец под щелочью выдерживался 2 часа на кипящей водяной бане). Отмывались катализаторы 500 мл воды. Результаты гидрирования на скелетном никеле, промотированном добавками хрома, титана, марганца и ванадия сведены в таблице 2.

Таблица 2.

Гидрирование 3-метил-6-диэтиламиногексин-4-ола-3 на скелетном никеле, промотированном 1% добавками металлов.

Добавки в сплаве	$t_{\text{ан}}^{\circ} \text{C}$	$\frac{V \cdot K}{t \cdot C} \cdot \frac{\text{мл}}{\text{мин}}$ -C=C-	$\frac{V \cdot K}{t \cdot C} \cdot \frac{\text{мл}}{\text{мин}}$ >C=C<
Cr	20	16,0	6,0
	40	26,6	7,0
	60	28,2	9,2
Ti	20	21,4	7,2
	40	29,4	9,6
	60	33,0	10,0
Mn	20	30,2	8,5
	40	40,4	10,4
	60	46,8	11,8
V	20	37,0	9,2
	40	46,4	11,8
	60	49,6	12,2

Согласно данным таблицы 2 следует, что металлы добавки по тормозящему влиянию на скорость гидрирования 3-метил-6-диэтиламиногексин-4-ола-3 располагаются в ряд: Cr > Ti > Mn > V. Наибольшая скорость при гидрировании ацетиленовой связи наблюдается на катализаторе с добавкой ванадия $\frac{V \cdot K}{t \cdot C} = 37,0$ мл водорода в минуту при 20°C и

наименьшая для хрома $\frac{dV}{dt} = 16,0$ мл/мин. Повышение температуры приводит к значительному увеличению скорости гидрирования этиленовой связи (особенно в интервале температур 20-40°C) и незначительному возрастанию скорости при гидрировании этиленовой связи. Металлы добавки не оказывают положительного влияния ни на скорость, ни на избирательность процесса.

Далее нами было рассмотрено влияние растворителей на кинетику и механизм гидрирования. Результаты опытов представлены на рисунке 3. Из рисунка видно, что скорость гидрирования 3-метил-6-диэтиламиногексин-4-ола-3 на никеле скелетном при 40°C уменьшается в ряду: метанол > 96%-ный этанол > пропанол > н-бутанол.

При гидрировании в н-бутаноле скорость реакции значительно ниже, чем в указанных выше спиртах, а потенциал катализатора смещается во всех растворителях примерно от 30 до 70 мв (потенциал насыщения 720 мв).

Таким образом, смещение потенциала в указанных растворителях почти одинаковое, а скорость различная, т.е. с увеличением молекулярного веса растворителя скорость гидрирования уменьшается. Это, вероятно, можно объяснить уменьшающейся растворимостью 3-метил-6-диэтиламиногексин-4-ола-3 в спиртах и большей адсорбцией н-бутанола на поверхности катализатора.

Температурный коэффициент реакции гидрирования 3-метил-6-диэтиламиногексин-4-ола-3 на скелетном никеле положителен (таблица 3).

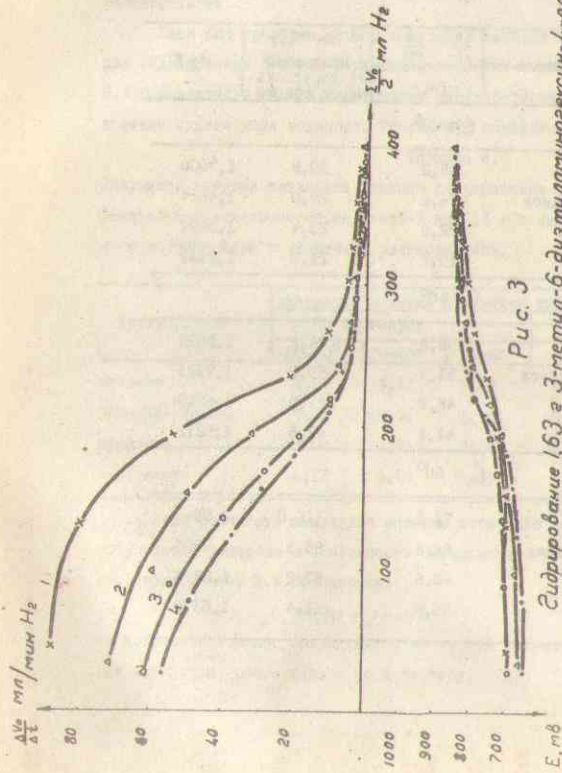


Рис. 3

Гидрирование 1,63 г 3-метил-6-диэтиламиногексин-4-ола-3 на 0,3 г Ni-скел. при 40°C в различных растворителях:
1-метанол; 2-96%-ный этанол; 3-пропанол; 4-н-бутанол.

Таблица 3.

Влияние температуры на гидрирование 1,63 г 3-метил-6-диэтиламиногексин-4-ола-3 на никель скелетном катализаторе в различных растворителях.

Растворители	$\frac{\Delta V}{\Delta t}$	$\frac{m}{\text{мин}}$	$\frac{\Delta V}{\Delta t} - C = C'$	$\frac{m}{\text{мин}}$	$\% \text{ H}_2$
	- C=C'-				
$t_{\text{оп}}^{\circ} = 20^{\circ}$					
метанол	29,2		30,9		1,7000
96%-ный этанол	26,2		29,0		1,4624
пропанол	22,8		23,4		1,3692
н-бутанол	19,2		21,0		1,2382
$t_{\text{оп}}^{\circ} = 40^{\circ}$					
метанол	56,8		74,2		1,8698
96%-ный этанол	51,7		59,2		1,7723
пропанол	46,8		47,3		1,6749
н-бутанол	41,4		42,5		1,5212
$t_{\text{оп}}^{\circ} = 60^{\circ}$					
метанол	71,2		116,0		2,0645
96%-ный этанол	62,6		83,3		1,9206
пропанол	60,6		67,2		1,8274
н-бутанол	56,8		61,4		1,6370

Так, при переходе от 20 к 40 и 60°C скорость гидрирования, например: в пропаноле возрастает с 23,4 до 47,3 и 67,2 мл H₂/мин. Такая же закономерность характерна для остальных растворителей.

Нами был проведен расчет кажущейся энергии активации для гидрирования 3-метил-6-диэтиламиногексин-4-ола-3 на 0,3 г скелетного никеля в различных растворителях при поглощении одного моля водорода. Результаты показаны в таблице 4.

Таблица 4.

Кажущиеся энергии активации реакции гидрирования 1,63 г 3-метил-6-диэтиламиногексин-4-ола-3 на 0,3 г никель скелетного катализатора в различных растворителях.

Растворители	кажущиеся энергии активации ккал/моль			
	По Аррениусу			По Соколю-Срому
	20-60°	20-40°	40-60°	
метанол	4,19	3,57	4,53	4,4
96%-ный этанол	5,13	3,06	3,55	5,0
пропанол	3,04	3,93	3,56	4,6
н-бутанол	4,12	3,48	4,39	4,8

Если рассчитать кажущуюся энергию активации как работу снятия водорода с поверхности катализатора по формуле, предложенной Д.В.Сокольским:

$$A = A_0 \cdot 23,063 + 4 \text{ ккал/моль}$$

то получится хорошее совпадение с величиной кажущейся энергии активации, рассчитанной по Аррениусу.

Для выяснения влияния роли положения и строения внеиндексных групп на кинетику процесса нами было проведено сравнительное гидрирование некоторых ацетиленовых аминопроводных в сравнении с ацетиленовым карбинолом и гликолем (рис. 4). Одну группу веществ составляет 2-метил-5-диэтиламинопентин-3-ол-2 и 2,5-диметилгексин-3-диол-2,5. Индексные группы молекул этих веществ экранированы внеиндексными группами:



Однако, независимо от внеиндексных групп, форма кинетических кривых остается постоянной с резким падением скорости после поглощения одного моля водорода.

Форма потенциометрических кривых также одинакова для обоих веществ, точно также наблюдается перелом с резким подъемом в катодную сторону после поглощения одного моля водорода.

Вторую группу веществ составляют 2-метилбутин-3-ол-2 и I-диэтиламинопропин-2. Как видно индексные группы этих молекул экранированы с одной стороны.

Скорость гидрирования двойной связи больше скорости гидрирования тройной связи. Таким образом, нами выяснено, что от положения внеиндексных групп зависит форма кинетических и потенциометрических кривых в процессе гидрогени-

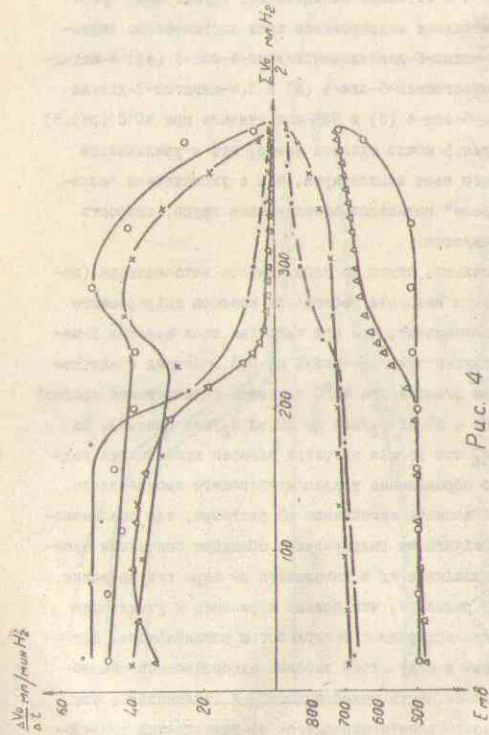


Рис. 4

Гидрирование 2-метил-5-диэтиламинопентин-3-ола-2 (1); 2-метил-бутин-3-ола-2 (2); 2,5-диметилгексин-3-диола-2,5 (3); I-диэтиламинопропина-2 (4) в 50 мл 96%'-ного этанола на Ni-скал, при 40°С.

зации, но экранирующее влияние на индексную группу оказывает величина и строение внеиндексных групп. Нами проведено сравнительное гидрирование трех ацетиленовых аминоспиртов: 3-метил-6-диэтиламиногексин-4-ола-3 (а); 4-метил-7-диэтиламиногептин-5-ола-4 (б) и 3,4-диметил-7-диэтиламиногептин-5-ола-4 (с) в 96%-ном этаноле при 40°C (рис.5) Из данных рис.5 можно сделать вывод, что с увеличением молекулярного веса аминоспирта, или с увеличением "молекулярного веса" радикалов внеиндексных групп, скорость реакции снижается.

Специальные опыты по утомляемости катализатора (последовательное внесение нескольких навесок гидрируемого вещества) показывают, что при внесении трех навесок 3-метил-6-диэтиламиногексин-4-ола-3 на 0,3 г никеля скелетного в 96%-ном этаноле при 40°C скорость гидрирования тройной связи падает с 65 мл H₂/мин до 20 мл H₂/мин (рис.6). Из рис.6 видно, что вторая и третья навески аминоспирта гидрируются до образования только этиленового производного. Это можно объяснить изменением pH раствора, так как аминоспирты и продукты их гидрирования обладают основными свойствами и накопление их в катализате по мере гидрирования повышает pH раствора, что должно приводить к увеличению энергии связи водорода с поверхностью катализатора. Ацетиленовая связь в силу своей высокой адсорбционной способности, способна снять такой водород, а этиленовая - нет поэтому гидрирование прекращается на образовании этилено-

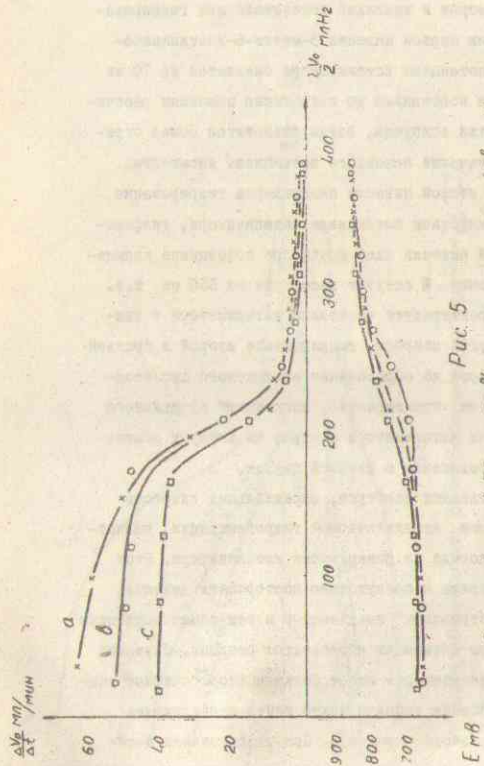


Рис. 5

Гидрирование в 50 мл 96% ного этанола при 40° на Ni-скел
а 3-метил-6-диэтиламиногексин-4-ола-3; б 4-метил-7-диэтиламиногептин-5-ола-4; в 3,4-диметил-7-диэтиламиногептин-5-ола-4.

вых соединений при внесении второй и третьей навески. Об изменении pH говорят и величина потенциала при гидрировании. При внесении первой навески 3-метил-6-диэтиламиногексин-4-ола-3 потенциал катализатора смещается на 70 мв и остается почти постоянным до поглощения половины расчетного количества водорода, затем становится более отрицательным чем значение исходного потенциала насыщения. При прибавлении второй навески аминоспирта гидрирование идет при более катодном потенциале катализатора, гидрирование же третьей навески идет почти при потенциале насыщения. Но определение ΔE следует вести уже от 850 мв, т.е. эта величина характеризует состояние катализатора в данной среде. С другой стороны, гидрирование второй и третьей навески аминоспирта до образования этиленового производного связано с тем, что вероятно, аминоспирт предельного ряда блокирует на катализаторе центры, на которых должно гидрироваться соединение с двойной связью.

Одним из главных факторов, определяющих скорость реакции в процессе каталитической гидрогенизации, является активация водорода на поверхности катализатора. Этот процесс чувствителен к присутствию посторонних веществ, которые могут "отравлять" катализатор и тем самым полностью и давить процесс активации компонентов реакции. Изучения "отравления" катализаторов имеет большое теоретическое значение. Путем внесения добавок можно найти лимитирующую стадию каталитического процесса. При гидрировании 3-ме-

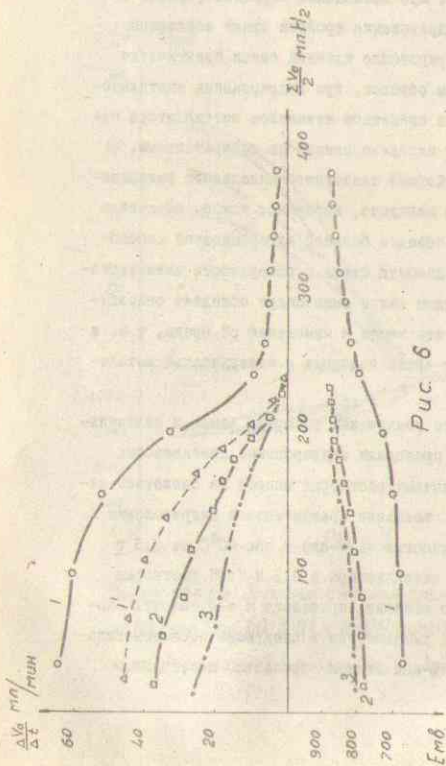


Рис. 6

Гидрирование трех последовательных навесок (1,2,3)
3-метил-6-диэтиламиногексин-4-ола-3 (кривые 1,2,3);
кривая 1-в присутствии 0,05 г пиридина в 96%-ном
этаноле при 40°C на 0,3 г Ni скелетного

тил-6-диэтиламиногексин-4-ола-3 тройная связь гидрируется со скоростью 62 мл H_2 в минуту, а двойная - 7,0 мл водорода в минуту. При добавлении пиридина (кривая I' рис.6) скорость гидрирования тройной связи несколько уменьшается, а гидрирование двойной связи практически прекращается. Таким образом, при гидрировании ацетиленового аминоспирта на скелетном никелевом катализаторе отвлекающее действие пиридина оказалось избирательным. Избирательность действия скелетного никелевого катализатора в присутствии пиридина, вероятно, можно объяснить тем, что пиридин, обладая большой адсорбционной способностью, вытесняет двойную связь с поверхности катализатора. К тому же пиридин как и аминоспирт обладает основными свойствами, а это ведет к изменению pH среды, т.е. к укреплению энергии связи водорода с поверхностью катализатора.

Учитывая, что увеличение pH среды ведет к селективности процесса мы проводили гидрирование ацетиленовых аминоспиртов в щелочных растворах спирта на скелетном никеле. На рисунке 7 показано сравнительное гидрирование 3-метил-6-диэтиламиногексин-4-ола-3 при $40^\circ C$ на 0,3 г никель скелетного катализатора в 0,1 и NaOH растворах метанола, 96%-ного этанола, пропанола и н-бутанола. Скорость гидрирования уменьшается в следующей последовательности: метанол > 96%-ный этанол > пропанол > н-бутанол.

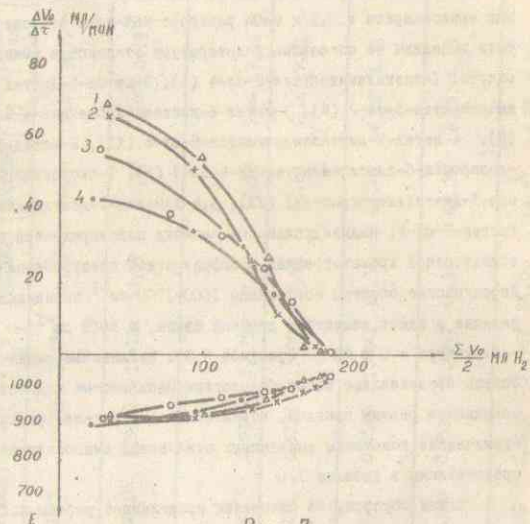


Рис. 7

Гидрирование 3-метил-6-диэтиламиногексин-4-ола-3 на Ni-скел. при $40^\circ C$ в 0,1 и NaOH растворах: 1-метанола; 2-этанола; 3-пропанола; 4-бутанола.

Во всех случаях скорость гидрирования ацетиленовых аминокиспиртов в спиртовых растворах выше, чем в щелочных.

Продуктами реакции являются этиленовые аминокиспирты.

В результате избирательного гидрирования ацетиленовых аминокиспиртов в 0,1 н NaOH растворе 96%-ного этанола были выделены не описанные в литературе этиленовые аминокиспирты: I-диэтиламинобутен-2-ол-4 (I), 2-метил-5-диэтиламинопентен-3-ол-2 (II), 3-метил-6-диэтиламиногексен-4-ол-3 (III), 4-метил-7-диэтиламиногептен-5-ол-4 (IV), 2-метил-3-изопропил-6-диэтиламиногексен-4-ол-3 (V), I-оксидипрогексил-3-диэтиламинопропен-I (VI), 3,4-диметил-7-диэтиламиногептен-5-ол-4. Индивидуальность вещества подтверждается газовидностной хроматографией и инфракрасной спектроскопией. Инфракрасные спектры поглощения 1600-1700 см⁻¹ показывают наличие в наших веществах двойной связи, а 3019 см⁻¹ - структуры =C=CH- (рисунок 8,9). Этиленовые аминокиспирты представляет собой бесцветные маслянистые жидкости, обладающие резким запахом, характерным для аминов. Физико-химические константы выделенных этиленовых аминокиспиртов представлены в таблице 5.

Таким образом, на основании проделанной работы по синтезу ацетиленовых аминокиспиртов и исследованию кинетики гидрирования ацетиленовых аминокиспиртов можно сделать следующие выводы:

I. Синтезировано 12 аминов ацетиленового ряда. Из них 7 ацетиленовых аминокиспиртов, не описанных в литературе.

Таблица 5.
ЭТИЛЕНОВЫЕ АМИНОКИСПИРТЫ

№ п/п	АМИНОКИСПИРТЫ	крит. темп. P (мм)	d ₄ ²⁰	n _D ²⁰	найдено	вычислено по HO	найдено	вычислено по N _c	найдено	вычислено по N _c	бухто формула
I.	<chem>CCN(CC)C=CCO</chem>	101/3	0,9091	1,4790	44,41	44,14	9,86	9,79			C ₇ H ₁₅ ON
II.	<chem>CC(C)N(CC)C=CCO</chem>	102/10	0,9113	1,4712	52,37	53,37	8,07	8,18			C ₁₀ H ₁₉ ON
III.	<chem>CC(C)N(CC)C=CCO</chem>	94/7	0,9141	1,4751	57,24	57,99	7,44	7,56			C ₁₁ H ₂₁ ON
IV.	<chem>CC(C)N(CC)C=CCO</chem>	101/5	0,9221	1,4885	62,41	62,61	7,16	7,03			C ₁₂ H ₂₃ ON
V.	<chem>CC(C)N(CC)C=CCO</chem>	107/6	0,9560	1,4842	67,36	67,45	6,00	6,16			C ₁₄ H ₂₉ ON
VI.	<chem>CC(C)N(CC)C=CCO</chem>	136/20	0,9522	1,4941	64,56	65,00	6,74	6,63			C ₁₅ H ₃₁ ON
VII.	<chem>CC(C)N(CC)C=CCO</chem>	106/6	0,9202	1,4961	64,04	64,81	6,78	6,96			C ₁₄ H ₂₉ ON

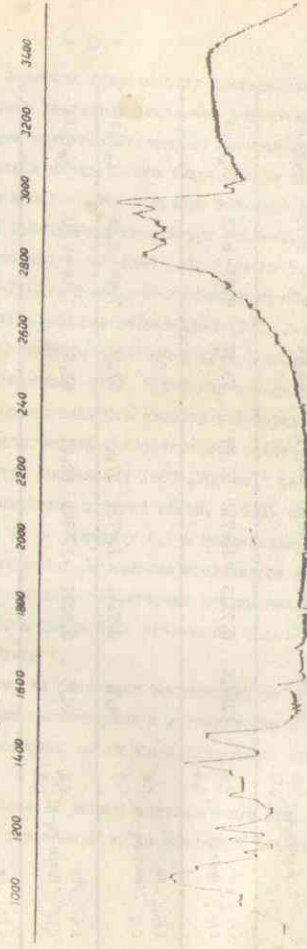


Рис. 8 ИК-спектр 1,2-диметилбутан-2-ола.

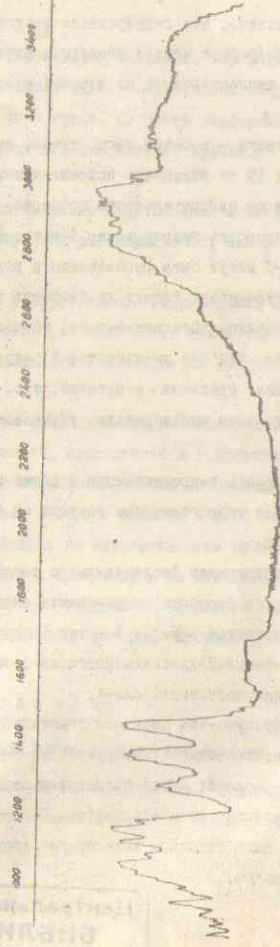


Рис. 9 ИК-спектр 4-метил-2-пентанонкетон-5-ола.

2. Показано, что гидрирование исследованных аминоспиртов на $Pd/CsCl_2$ и никеле скелетном идет с образованием предельного аминоспирта, а на платине идет с гидрогенолитической связи C-H.

3. Металлы - добавки хром, титан, марганец, ванадий в количестве 1% не оказывают положительного влияния ни на скорость, ни на избирательность процесса. По тормозящему влиянию на скорость гидрирования 3-метил-6-диэтиламиногексин-4-ол-3 могут быть расположены в ряд: $Ce > Ti > Mn > V$.

4. Растворители влияют на скорость гидрирования 3-метил-6-диэтиламиногексин-4-ола-3 на скелетном никеле таким образом, что она уменьшается в ряду: метанол > 96%-ный этанол > пропанол > н-бутанол, т.е. с увеличением молекулярного веса растворителя, уменьшается скорость гидрирования.

5. Скорость гидрогенизации и форма кинетических кривых в процессе гидрогенизации зависит от положения внеиндексных групп.

6. С повышением "молекулярного веса" радикалов внеиндексных групп скорость гидрирования ацилированных аминоспиртов уменьшается в ряду: 3-метил-6-диэтиламиногексин-4-ола-3 > 4-метил-7-диэтиламиногептин-5-ола-4 > 3,4-диметил-7-диэтиламиногептин-5-ола-4.

7. В присутствии пиридина 3-метил-6-диэтиламиногексин-4-ол-3 избирательно гидрируется до 3-метил-6-диэтиламиногексен-4-ола-3; после поглощения первого моля водорода самопроизвольно останавливается. Селективность процесса объясняется адсорбционным вытеснением этиленового аминоспирта пиридином.

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Киргизской ССР

8. В O, I и NaOH растворах метанола, 96%-ного этанола, пропанола, н-бутанола идет избирательное гидрирование ацилированных аминоспиртов. Скорость гидрирования убывает в ряду: метанол > 96%-ный этанол > пропанол > н-бутанол.

Во всех случаях скорость гидрирования ацилированных аминоспиртов в спиртовых растворах выше, чем в водных.

9. В результате избирательного гидрирования выделены семь неописанных в литературе этиленовых аминоспиртов. Определены физические константы и исследованы инфракрасные спектры.

Результаты работы были доложены на Всесоюзной конференции "Химия ацетиленов", проходившей в г. Иркутске в 1965 году, на семинаре по восстановлению нитросоединений водородом в жидкой фазе, в городе Ижевске в 1965 году, на 2-ой Всесоюзной конференции по каталитическим реакциям в жидкой фазе в г. Алма-Ате в 1966 году и на Всесоюзном координационном совещании по проблеме селективного гидрирования ацилированных производных в городе Бресте в 1967 году.

С п и с о к

опубликованных работ по теме диссертации

1. Р.С.Есказина, И.Н.Азербеев, И.В.Кириллы, "Гидрирование некоторых ацилированных аминоспиртов" - Изв.АН КазССР, серия химическая, 1964, 4, 74.

2. И.Н.Азербайев, И.В.Кирилос, Р.С.Есказина, "Гидрирование аминпроизводных ацетиленового ряда" - Труды Всесоюзной конференции по химии ацетилена "Химия ацетилена", изд-во "Наука", Москва, 1968 г., 85.
3. Р.С.Есказина, М.А.Супрунова, И.Н.Азербайев, И.В.Кирилос, "Каталитическое гидрирование ацетиленовых аминспиртов" - В сб. "Каталитические реакции в жидкой фазе". Издательство "Наука" АН КазССР, 1967, 210.
4. Р.С.Есказина, А.Я.Матвийчук, И.В.Кирилос. "О гидрировании некоторых ацетиленовых производных на скелетном никеле с добавками металлов IV периода". "Химия и химическая технология" (в печати)
5. И.Н.Азербайев, А.Д.Дембицкий, М.А.Супрунова, Р.С.Есказина "Синтез ацетиленовых аминспиртов", Труды ХМИ АН КазССР, т.8 (в печати)
6. И.Н.Азербайев, А.Д.Дембицкий, М.А.Супрунова, Р.С.Есказина, "Синтез этиленовых аминспиртов" Труды ХМИ АН КазССР, т.8 (в печати).

Сдано в набор 14/V — 1968 г. Подписано к печати 14/V—1968 г.
Формат бумаги 60×84¹/₁₆ физ. печ. л. 2. Зак. № 639. УГО4294. Тир. 200.

Типография при Госплане, Алма-Ата, Мира, 113. КазССР.