

2. Постоянный технологический регламент № ДХЗТОС – 1-129-86 производства п-аминодиэтиланилинсульфата (ЦПВ-1) от 06.08.1987.

3. Каирбеков Ж.К., Кутюков Г.Г., Жубанов К.А. // Тезисы докладов на респ. Конф. «Наука и технология», -Шымкент, 1993.

4. Жубанов К.А., Сагымбаева А.Е., Баишева Р.Г., Гебель З.Н., Шин А.Е. Композитные электроды- катализаторы в реакции восстановления нитробензола // Вестник КазГУ, серия хим. -1996, №5-6. –С.228-230.

П-НИТРОДИЭТИЛАНИЛИННІҢ НИКЕЛЬ КОМПОЗИТТІ ЭЛЕКТРОДТА ЭЛЕКТРОТОТЫҚСЫЗДАНУЫ

Ж.К.Каирбеков, Е.А.Аубакиров, А.Е.Сагымбаева

Әл-Фараби атындағы қазақ ұлттық университеті, Алматы

Мақалада п-аминдиэтилсульфаттың никель композитті электродтарда электрохимиялық синтезінің нәтижелері келтірілген. п-НДА-ның тотықсыздану реакциясында электрокаталитикалық активтілікті Ni+боксит және (Ni+боксит)Pd композитті электродтары көрсетті.

ELECTRORESTORATION p-NITRODIETILANILINA ON NICKEL COMPOSIT- ELECTRODES

Z.K.Kairbekov, E.A.Aubakirov, A.E.Sagimbaeva

Al-Farabi Kazakh national university, Almaty

In article results of electrochemical synthesis p-aminodietilanilinsulfata on nickel composit electrodes are resulted. It is established that the greatest electrocatalytic activity in restoration reaction p-NDA is observed on Ni+bosket and (Ni+ bosket) Pd composit electrodes.

УДК 541. 128; 541.13

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ НА НИКЕЛЕВЫХ КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Ж.К.Каирбеков, Е.А.Аубакиров, А.Е.Сагымбаева

Казахский национальный университет им.аль-Фараби, г.Алматы

В статье рассмотрен электрокаталитический синтез ароматических аминов на никелевых и модифицированных палладием композитных электродах. Показано, что с усложнением химического строения нитросоединений скорость их электровосстановления и выход аминов уменьшается в ряду НБ>о-НФ>п-НДА.

Электрохимическое восстановление нитрогруппы в алифатических и ароматических соединениях легко осуществляется на металлах, как с высоким, так и с низким перенапряжением водорода. Установлено, что на металлах с высоким перенапряжением восстановление протекает преимущественно по электронному механизму, а на металлах с низким перенапряжением – под действием атомарного водорода [1].

При изучении процесса электровосстановления нитробензола и о-нитрофенола на

никелевых композитных электродах обнаружены факторы, влияющие на скорость процесса: перенапряжение выделения водорода и заполнение поверхности электрода необратимо адсорбированными негидрируемыми органическими частицами. Поскольку на поверхности катода при электросинтезе нитросоединений возможно протекание двух процессов – гидрирование нитросоединений адсорбированными водородом (основной) и выделение водорода (побочной), то изменение перенапряжения водорода влияет на скорость основной реакции.

Как было показано ранее, присутствие на электроде-катализаторе необходимо адсорбированных негидрируемых органических частиц снижает долю активной поверхности. В последнее время существенно возрос интерес химиков – органиков к электрокаталитическим превращениям органических веществ и, в частности, к процессам восстановления на катодах, активированных композитными катализаторами, что позволяет повысить плотность тока и достичь производительности электролизера с высоким коэффициентом использования водорода. Наиболее полно этим требованиям отвечает модифицированные электроды, чьи электрокаталитические свойства могут быть целенаправленно изменены. В качестве электрода для изучаемой реакции выбрали никелевый композит, модифицированный микроколичествами палладия.

Успешное решение этих проблем позволяет достичь скоростей реакций, близких к скоростям каталитических процессов при сохранении преимуществ, свойственных электрохимическим методом (чистота получаемых продуктов, легкость обслуживания, низкое давление и комнатная температура).

Препаративный электролиз нитробензола, о-нитрофенола и п-нитродиэтиланилина проводили на свежеприготовленных композитных никелевых и модифицированных палладием электродах в гальваническом режиме в стационарной ячейке. Электрокаталитическое восстановление проводили в двухсекционной ячейке с разделенным катодным и анодным пространством. Катод – исследуемый композитный электрод, анод – платиновая пластинка. Электрод с нанесенным на него катализатором имеет высокоразвитую каталитическую поверхность. В качестве электролита использовали 0,5н КОН в смеси этанол:вода (85:15), предварительно продутый аргоном, электросинтез проводился при комнатной температуре и силе тока 200 мА. $t_{\text{но}}=3$ часа, $t_{\text{о-нф}}=4$ часа, $t_{\text{пнда}}=4$ часа.

Электрохимическое восстановление нитробензола, о-нитрофенола, п-нитродиэтиланилина на изученных композитных электродах протекает до образования соответствующих аминов, однако активность и селективность действия катализаторов неравноценна. Нитробензол, являясь первым представителем класса ароматических нитросоединений, восстанавливаются высоким выходом до анилина в течение 4 часов. В то же время о-нитрофенол и п-нитродиэтиланилин восстанавливаются – 4 часа с меньшим выходом. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Электросинтез аминов на никелевых композитных электродах

Электроды	Вещества	Выход амина %	
		По веществу	По току
Ni+Ni Ренея	Нитробензол	85,1	83,2
	о-нитрофенол	82,0	79,3
	п-НДА	86,1	84,3
(Ni+Ni Ренея)Pd	Нитробензол	91,5	90,0
	о-нитрофенол	87,4	83,7
	п-НДА	88,3	86,6
Ni+C-3	Нитробензол	81,0	79,4
	о-нитрофенол	77,5	75,0
(Ni+C-3)Pd	Нитробензол	86,7	83,9
	о-нитрофенол	82,4	80,6

Ni+Cu Деварда	Нитробензол	91,3	90,1
	о-нитрофенол	84,0	82,2
	п-НДА	83,4	82,2
(Ni+Cu Деварда)Pd	Нитробензол	97,5	95,7
	о-нитрофенол	89,7	86,3
	п-НДА	86,0	85,1
Ni+Al ₂ O	Нитробензол	83,5	81,9
	о-нитрофенол	87,3	85,1
(Ni+Al ₂ O)Pd	Нитробензол	89,4	87,0
	о-нитрофенол	90,1	88,7
Ni+ZrO ₂	Нитробензол	68,5	67,1
	о-нитрофенол	70,6	68,3
(Ni+ZrO ₂)Pd	Нитробензол	72,8	71,4
	о-нитрофенол	78,5	75,3
Ni+боксит	п-НДА	76,0	74,5
(Ni+боксит)Pd	п-НДА	84,0	83,4
Ni+красный шлам	п-НДА	68,3	67,0
(Ni+красный шлам) Pd	п-НДА	83,4	83,3

Как видно из данных таблицы 1, выход соответствующих аминов зависит также от природы сплава и оксида, входящего в состав композитного покрытия. Наибольший выход аминов наблюдался на композитных электродах на основе сплавов Cu Деварда и Ni Ренея, а наименьший на никель-оксидных композитах Ni+ZrO₂ и Ni+красный шлам. Возможно, что замена стационарной ячейки на проточную несколько повысит выход аминов. Количественный состав катализата определяли методом газожидкостной хроматографии по нормализации площадей пиков. Кроме того для обнаружения нитрогруппы и аминогруппы использовали потенциометрический, ИК – спектрометрический методы.

Хроматографический анализ жидких продуктов катализата показал наличие гидразобензола, фенилгидроксиламина и амина, наряду с непрореагировавшим нитросоединением, для всех серий электродов.

Для определения строения исходного вещества (нитробензол) и аминов снимали ИК-спектры на спектрофотометре Specord -80 в виде пластины вещества в вазелиновом масле и в виде раствора между пластинками бромистого калия.

ИК-спектр исходного вещества (нитробензол) представлен интенсивными полосами пропускания нитрогруппы ν -1570, 1370см⁻¹; δ -800-500см⁻¹; это соответствует литературным данным известным для нитросоединений, где в области пропускания соответственно 1570, 1500 см⁻¹; 1370, 1300 см⁻¹; δ -800-500см⁻¹ [2].

Спектры продуктов восстановления отличаются от спектра исходного вещества (нитробензол). Структура продуктов подтверждалась данными ИК - спектра. Во всех спектрах наблюдается очень интенсивные группы полос в трех областях спектра: 3500-1250см⁻¹, принадлежащие ОН⁻, и на ее фоне две слабые полосы поглощения: одна около 3500 см⁻¹, а другая около 3400-3300см⁻¹. Эти полосы относятся соответственно к симметричным и асимметричным валентным колебаниям «свободной» аминогруппы (NH₂).

Деформационные колебания N-H дают, что в области 1650-1580 см⁻¹. Интенсивность этой полосы изменяется от средней до высокой [3].

Следующую очень интенсивную полосу поглощения в области 1340-1260 см⁻¹ следует отнести к валентным колебаниям групп C-N, интенсивность этой полосы сильная [2].

Следует отметить, что в спектрах амина отсутствуют наблюдающиеся в спектрах исходного вещества (нитробензола) полосы поглощения при ν -1570, 1500, 1370, 1300 см⁻¹. Исчезновение полос в этой области спектра свидетельствует об изменении структуры. Появление сильных полос поглощения в области 1000-500см⁻¹ можно отнести к деформационным колебаниям [3], эти полосы из-за низкой интенсивности и изменяющегося

положения мало пригодны для определения структуры.

Из приведенных данных следует, что в спектрах амина наблюдается полоса поглощения NH₂-группы.

Таким образом, выход соответствующих аминов на никелевых и модифицированных палладием композитных электродах определяется природой ароматического соединения и их заместителей. С усложнением химического строения нитросоединений скорость их электровосстановления и выход аминов уменьшается в ряду НБ>o-НФ>p-НДА.

Литература

1. Кириллос И.В. Электрокаталитическое гидрирование органических соединений. – Алма-Ата: Наука, 1990.-284с.
2. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. –М.: Наука, 1963. -252с.
3. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. –М.: Мир, 1977. -268с.

НИКЕЛЬ КОМПОЗИТТІ ЭЛЕКТРОДТАРДА АРОМАТТЫ АМИНДЕРДІҢ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИКАЛЫҚ СИНТЕЗІ

Ж.К.Каирбеков, Е.А.Аубакиров, А.Е.Сагимбаева

Әл-Фараби атындағы қазақ ұлттық университеті, Алматы

Мақалада ароматты аминдердің никель және палладиймен модифицирленген композитті электродтарда электрокаталитикалық синтезі қарастырылған. Нитроқосылыстардың химиялық құрылысы күрделенген сайын олардың электрототықсыздану жылдамдығы және аминдердің шығымы келесі қатарда кемиді: НБ>o-НФ>p-НДА.

ELECTROCATALYTIC SYNTHESIS AROMATIC AMINO ON NICKEL COMPOSIT ELECTRODES

Z.K.Kairbekov, E.A.Aubakirov, A.E.Sagimbaeva

Al-Farabi Kazakh national university, Almaty

In article it is considered electrocatalytic synthesis aromatic amino on the composit electrodes nickel and modified by a palladium. It is shown that with complication of a chemical structure of nitroconnections speed of their electrorestoration and an exit amino decreases among НБ> o-nf> p-NDA.

УДК 547(821+362+281)546.171.1

АМИНИРОВАНИЕ ИЗОПРОПИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМОКОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

М.Ф.Файзуллаева, Ж.К.Каирбеков, Е.А. Аубакиров, С. Э. Нурманов

КазНУ имени аль-Фараби

Впервые изучена гетерогенно-каталитический синтез пиридиновых оснований на основе вторичного ацетиленового спирта, а именно изопропилэтинилкарбинола с аммиаком в