

ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ АЦЕТИЛЕНА И АММИАКА НА КАТАЛИЗАТОРАХ СЕРИИ НХА-Х

Б. Б. Мухиддинов

Ташкентский государственный технический университет имени Ислама Каримова,
г. Ташкент, Узбекистан

Л. А. Исмаилова

Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент, Узбекистан

В настоящее время пиридиновые основания (ПО) применяются в сельском хозяйстве в качестве гербицидов общего и избирательного действия, инсектицидов, фунгицидов и бактерицидов [1,2], витаминов и лекарственных препаратов (фтивазид, салюзид, метагид - применяемые при лечении туберкулезных заболеваний) [3], мономеров и полимеров [4], присадок к маслам и ингибиторов коррозии металлов [5], стабилизаторов суспензий и экстрагентов [6], красителей и аналитических реагентов [7]. Препараты типа нитропирин и 2-хлор-6-(трихлорметил)-пиридин являются стабилизаторами азотных удобрений в почве.

Промышленные методы получения пиридиновых оснований приведены в таблице 1 [8].

Таблице 1

Промышленные методы получения пиридиновых оснований

Циклизация акролеина и аммиака	$2 \text{CH}_2 = \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{H} + \text{NH}_2 \xrightarrow[\text{Kat.}]{t} \text{C}_5\text{H}_5\text{N} - \text{CH}_3$
Из ацетилена и аммиака	$\text{CH} \equiv \text{CH} + \text{NH}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_5\text{H}_4\text{N} - \text{CH}_3$
Из ацетилена и синильной кислоты, процесс катализируется хлоридом ртути (II)	$2 \text{CH} \equiv \text{CH} + \text{HCN} \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
По реакции бутадиена с цианистым водородом в присутствии окиси алюминия	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{HCN} \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
По реакции термической циклоконденсации ацетальдегида, формальдегида и аммиака при 200 - 250 °С при высоком давлении на цеолитном катализаторе (реакция Чичибабина)	$2 \text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{H} + \text{H} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{H} + \text{NH}_2 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$
Действие гидроксилamina на 2-алкокси-3,4-дигидропираны	$\text{C}_5\text{H}_9\text{O} - \text{OR} \xrightarrow[120^\circ\text{C}]{\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}} \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

Анализ имеющихся литературных материалов однозначно указывает на наибольшую плодотворность получения синтетических пиридиновых оснований каталитическим взаимодействием карбонильных или ацетиленовых соединений с аммиаком и аминами. Несмотря на такие перспективы названных процессов большинство из них к настоящему времени не нашло должного применения. Это обусловлено невысокими выходами целевых продуктов, неясностями в механизмах протекания осуществленных реакций конденсации, низкой активностью и селективностью использованных катализаторов, трудностью регулирования реакций в желательном направлении, малой доступностью исходных реагентов и т. д.

При взаимодействии ацетилена с аммиаком в присутствии гетерогенных катализаторов при высокой температуре образуется сложная смесь азотсодержащих соединений, содержащая 2- и 4-метилпиридины, 2,4- и 2,6-диметилпиридины, 2,4,6-триметилпиримидин, 2-метил-5-этилпиримидин, пиррол, ацетонитрил, дипиридины, бензол, смолу и др. [9].

С целью поиска новых стабильных и высокоактивных катализаторов для гетероциклизации моно- и бифункциональных соединений в паровой фазе нами приготовлены 9 образцов катализаторов (табл.2).

Таблица 2

Состав разработанных катализаторов

Исходный состав смеси компонентов, г	Состав катализатора, масс. %	Условное обозначение катализатора
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (24,0 - 36,0) + $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (153,0 - 164,0) + P_2O_5 (43,0 - 45,0)	CdO (10,0 - 15,0) + CaO (42,0 - 43,0) + P_2O_5 (43,0 - 45,0)	ККФ
ZnO (10,0) + $\text{Al}(\text{OH})_3$ (134,3)	ZnO (10,0) + $\text{Al}(\text{OH})_3$ (90,0)	ЦА
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (11,8) + Cr_2O_3 (3,0) + $\text{Al}(\text{OH})_3$ (140,3)	NiO (3,0) + Cr_2O_3 (3,0) + Al_2O_3 (94,0)	НХА- 1
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (19,5) + Cr_2O_3 (3,0) + $\text{Al}(\text{OH})_3$ (136,0)	NiO (5,0) + Cr_2O_3 (3,0) + Al_2O_3 (90,0)	НХА- 2
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (27,2) + Cr_2O_3 (3,0) + $\text{Al}(\text{OH})_3$ (134,2)	NiO (7,0) + Cr_2O_3 (3,0) + Al_2O_3 (90,0)	НХА- 3
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (35,0) + Cr_2O_3 (3,0) + $\text{Al}(\text{OH})_3$ (131,3)	NiO (9,0) + Cr_2O_3 (3,0) + Al_2O_3 (88,0)	НХА- 4
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (42,8) + Cr_2O_3 (3,0) + $\text{Al}(\text{OH})_3$ (128,3)	NiO (11,0) + Cr_2O_3 (3,0) + Al_2O_3 (86,0)	НХА- 5
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (50,6) + Cr_2O_3 (3,0) + $\text{Al}(\text{OH})_3$ (125,3)	NiO (13,0) + Cr_2O_3 (3,0) + Al_2O_3 (84,0)	НХА- 6
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (58,4) + Cr_2O_3 (3,0) + $\text{Al}(\text{OH})_3$ (122,3)	NiO (15,0) + Cr_2O_3 (3,0) + Al_2O_3 (83,0)	НХА- 7

Для каждого приготовленного катализатора найдены механическая прочность, удельная поверхность, пористость, насыпная масса и длительность работы в условиях

проведенных реакций (до первой регенерации). Все полученные результаты обобщены в **таблице 3**.

Таблица 3

Некоторые характерные свойства разработанных катализаторов

Условные обозначения катализатора	Механическая прочность, кг/см ²	Удельная поверхность, м ² /г	Пористость, см ³ /г	Насып-ная масса, г/см ³	Длительность работы до регенирации, час
ККФ	44,0	132	0,38	0,93	250
ЦА	37,3	140	0,31	0,60	51
НХА-1	41,4	278,0	0,71	0,72	127
НХА-2	41,9	275,2	0,70	0,75	133
НХА-3	46,4	274,4	0,67	0,78	129
НХА-4	47,1	264,1	0,64	0,79	146
НХА-5	48,6	250,0	0,63	0,85	142
НХА-6	49,3	237,2	0,59	0,90	140
НХА-7	50,2	235,1	0,57	0,92	145

В последние годы определенное внимание уделяется также изучению адсорбции аммиака на катализаторах, используемых в гетерогенно-каталитических реакциях синтеза ПО. Так, Уэвв А. и другие провели адсорбцию аммиака в широком интервале температур на оксиде алюминия и образце, модифицированном обработкой плавиковой кислотой. Показано, что при этом процесс протекает на кислотных центрах поверхности примененных контактов и адсорбция аммиака намного больше на фторированном катализаторе по сравнению с исходным образцом.

На рис.1 в качестве примера приведены данные по кинетике адсорбции аммиака на одном из активных катализаторах - НХА-3. Опыты проводили при температурах 150, 200 и 300 °С. Из них следует, что адсорбция аммиака, в основном, происходит в течение 60 мин. Затем ее величина почти не меняется, т.е. в дальнейшем на кинетических кривых появляются участки насыщения, появление которых, очевидно, обусловлено полным заполнением отдельных активных центров поверхности катализатора, ответственных за адсорбцию аммиака при соответствующих температурах.

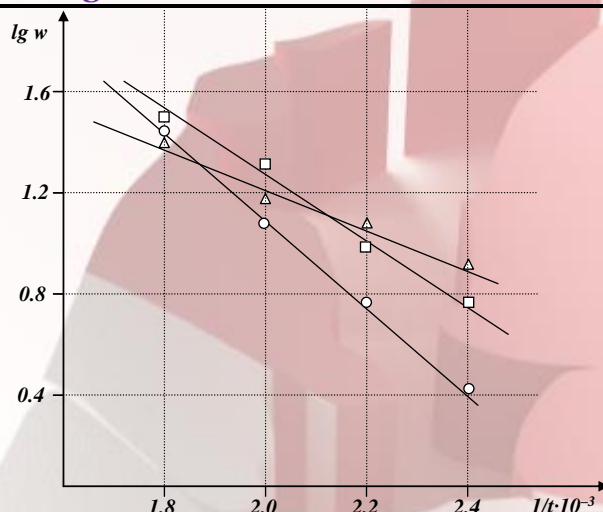


Рис.1. Зависимость $\lg W$ от $1/T$ в процессе адсорбции ацетилена на катализаторах серии НХА: 1 - НХА-1, 2 - НХА-3 и 3 - НХА-5

Из зависимости $\lg W$ от $1/t$ (рис.1) найдена энергия активации адсорбции аммиака ($E_{ам}$), которая равна 12,6 кДж/моль, т.е. ее значение также оказалось ниже по сравнению с величиной $E_{ац}$ (30,6 кДж/моль) на этом же катализаторе.

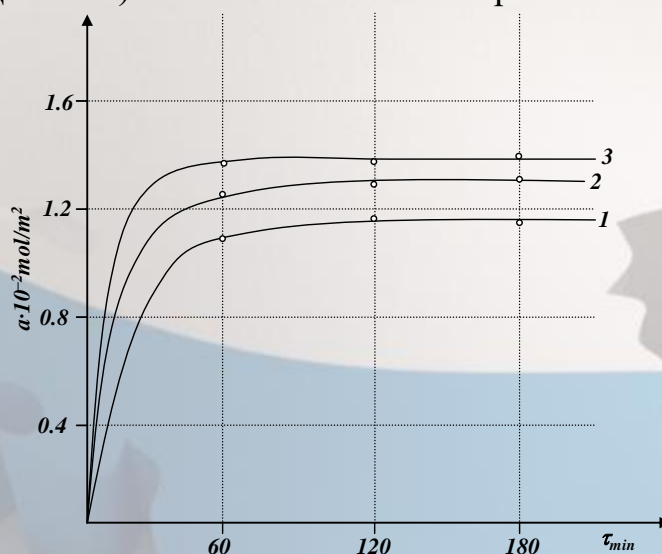


Рис.2. Кинетика адсорбции аммиака на катализаторе НХА-3 при температурах, °С: 1-150, 2-200 и 3-300

Сравнение значений адсорбции аммиака, например, при 150, 200 и 300 °С за 60 мин. с некоторыми аналогичными данными для адсорбции ацетилена, (рис. 2) показывает, что в первом случае эти величины соответственно в 5 - 10 раз меньше, чем во втором. Такое различие в определенной степени указывает на более высокую долю участия ацетилена при образовании ПО, нежели аммиака.

Как уже отмечалось, в ранее проведенных исследованиях была подробно исследована адсорбция ацетилена на ряде многокомпонентных катализаторов, состоящих из γ - Al_2O_3 , AlF_3 , CdO , $Cd(BF_4)_2$, Fe_2O_3 и др. Они оказались достаточно активными и селективными в реакции газофазного гидрофторирования ацетилена, фторирования винилхлорида и

дегидрофторирования 1,1-дифторэтана. При этом полученные данные по синтезу винилфторида в определенной степени коррелируются с результатами изучения химической адсорбции ацетилена. Аналогичная взаимосвязь между величиной адсорбции исходных реагентов, а также в некоторых случаях и целевых продуктов на применяемых катализаторах и эффективностью последних в различных реакциях выявлена и в работах [28].

Все это вышеизложенное в определенной степени способствует научно-обоснованному объяснению тех или иных закономерностей процессов получения ПО.

Исходя из вышеизложенного и сочетая их с результатами экспериментов, полученных в данной работе, в определенной степени можно утверждать, что в целом полученные данные по адсорбции способствуют выработке научно-обоснованного подхода в подборе многокомпонентных контактов для синтеза ПО и позволяют заранее установить оптимальные условия при этом осуществляемых реакций. Кроме того, они также дают возможность предположить наиболее вероятные механизмы протекания проведенных гетерогенно-каталитических взаимодействия ацетилена с аммиаком.

Заключение

Предложены основные принципы подбора и методики приготовления активных и селективных катализаторов для синтеза пиридиновых оснований. Проведенные исследования позволили выяснить некоторые особенности адсорбции ацетилена и аммиака на ряде разработанных катализаторов. В частности, характерными признаками начала хемосорбции этих газообразных веществ в предкаталитической области температур оказалось симбатное увеличение количества адсорбанта с повышением температуры и резкое уменьшение скорости процесса во времени. Вид кинетических кривых во всех случаях аналогичный и при этом отсутствуют какие-либо аномальные отклонения от обычного. Это, вероятно, свидетельствует о достаточной устойчивости как ацетилена, так и аммиака в условиях опытов, т.е. отсутствием какого-либо разложения их молекул.

REFERENCES

1. Vishnu Ji Ram, Arun Sethi, Mahendra Nath, Ramendra Pratap. The Chemistry of Heterocycles. Nomenclature and Chemistry of Three-to-Five Membered Heterocycles. Chapter 5 - Five-Membered Heterocycles. 2019, Pages 149-478. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101033-4.00005-X>
2. José Sebastião, Santos Neto Gilson Zeni. Ten years of progress in the synthesis of six-membered N-heterocycles from alkynes and nitrogen sources. Tetrahedron. Volume 76, Issue 4, 24 January 2020, 130876. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2019.130876>.

3. Крыльский Д.В. Гетероциклические лекарственные вещества. Учебное пособие по фармацевтической химии / Д.В. Крыльский, А.И. Сливкин. - Воронеж: Воронежский государственный университет, 2007. 234 с.
4. William R. Dolbier, Zhaoyun Zheng. Use of 1,3-dipolar reactions for the preparation of SF₅-substituted five-membered ring heterocycles. Pyrroles and thiophenes. Journal of Fluorine Chemistry. Volume. 132, Issue 6 June 2011 Pages 389-393.
5. Justin M.Lopchuk. Five-Membered Ring Systems: Pyrroles and Benzo Analogs. Progress in Heterocyclic Chemistry. Volume 30, 2018, Pages 111-168. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102788-2.00006-4>.
6. Анисимова Н.А. Химия гетероциклических соединений. Часть 1. Основы номенклатуры. Моногетероциклические соединения с одним гетероатомом: учебное пособие; ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб., 2017. -81 с.
7. Justin M.Lopchuk. Five-Membered Ring Systems: Pyrroles and Benzo Analogs. Progress in Heterocyclic Chemistry. Volume 31, 2020, Pages 223-280. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819962-6.00006-3>.
8. Крыльский Д. В., Сливкин А. И. «Гетероциклические лекарственные вещества» уч. пособие, изд. 2007 г., с. 8-12
9. Юровская М. «Химия ароматических гетероциклических соединений», уч. пособие, изд. 2015 г.