

УДК 66.097.3, 547.352.3

Б. Мухитдинов, С. М. Туробджанов, д-р техн. наук, акад.  
(ТГТУ, г. Ташкент, Узбекистан);

Р. Э. Чориев (ТХТИ, г. Ташкент, Узбекистан)

## **КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА ИЗ АЛИФАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ**

В последние годы в нашей республике и ряде зарубежных стран проводятся усиленные работы по синтезу новых дешевых химических средств защиты растений, лекарственных препаратов, красителей, ингибиторов коррозии металлов, экстрагентов, ряда лигандов для получения комплексов с учетом естественного и последственного их воздействия на окружающую среду. В этом аспекте весьма перспективными являются препараты на основе пиридина и различных его производных [1, 2]. Следует также подчеркнуть, что они выгодно отличаются от подобных других соединений повышенной эффективностью при относительно малых дозах, быстро разрушаются, т. е. не накапливаются в испытуемых объектах.

Из-за широкого применения пиридиновых оснований в различных областях к ним имеется повышенное внимание [3, 4]. Например, в настоящее время из пиридина и его гомологов получены и применяются в сельском хозяйстве гербициды сплошного и избирательного действия, инсектициды, фунгициды и бактерициды. Производные пиридина в определенной степени нашли применение и в качестве витаминов, мономеров и полимеров, присадок к маслам, ингибиторов коррозии металлов стабилизаторов суспензий, экстрагентов, красителей и аналитических реагентов. Препараты типа нитропирин и 2-хлор-6-(трихлорметил)пиридин являются стабилизаторами азотных удобрений в почве. На основе этих соединений также разработаны широко используемые лекарства - фтивазид, салюзид и метазад, применяемые при лечении туберкулезных заболеваний.

Целью и задачей работы является: гетерогенно-каталитический синтез пиридиновых оснований на основе ацетона и аммиака, разработка для этой реакции высокопроизводительных катализаторов, изучение их физико-химических характеристик.

Существующие до сих пор синтетические методы получения ПО условно можно разделить на следующие группы: а) получение по реакции Ганча; б) синтез по реакции Байера-Чичибабина; в) получение на основе ацетиленовых соединений; г) синтез из некоторых гетероциклических соединений.

С целью поиска новых стабильных и высокоактивных катализаторов для гетероциклизации моно- и бифункциональных соединений в

паровой фазе приготовлены 7 образцов катализаторов (табл.1).

**Таблица 1 – Состав разработанных катализаторов**

Состав катализатора, масс. %	Условное обозначение катализатора
ZnO - 20,0; Бентонит -80,0	ЦБК-1
ZnO-5,0; Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5,0; CdF <sub>2</sub> -5,0; AlF <sub>3</sub> -2,0; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -4,0; бентонит-79	ЦАХБ-1
ZnO-5,0; Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5,0; CdF <sub>2</sub> -2,0; AlF <sub>3</sub> -2,0; Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -1,0; каолин-85	ЦХКАБ-3
ZnO - 3,0; CdF <sub>2</sub> - 5,0; AlF <sub>3</sub> - 3,0; Каолин-89	ЦАКК-4
CdF <sub>2</sub> -5,0; ZnO-5,0; Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5,0; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5,0; бентонит-80,0	КЦХФ-15
CdF <sub>2</sub> -2,0; ZnO-3,0; Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3,0; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3,0; бентонит -89,0	КЦХФ-20
CdF <sub>2</sub> -5,0; ZnO-3,0; Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3,0; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5,0; бентонит -84,0	ЦКХФ-21

Катализаторы готовили по следующей последовательности. К 180 г бентониту (Навбахорского месторождения) добавляли 10,0 г оксида цинка (ТУ 6-09-4061-75). С целью повышения механической прочности, а также создания кислотных центров на поверхности катализатора и обеспечения равномерного распределения компонентов в носителе к полученной массе добавили 120 мл 3-5%-ного раствора плавиковой кислоты. Образовавшуюся однородную массу формовали через фильер диаметром 4 мм, и провяливали в течение сушили при температуре 100±5 °С в течение 3-х часов, затем прокаливали при температуре 425±25 °С с подъемом температуры на 50 °С в час и поддерживая температуру 450 °С в течении 3-х часов. Затем цилиндры резали длиной 4 мм, отсеивали от пыли. Готовый катализатор имеет состав, вес %. ZnO – 10,0; бентонит – 90,0 %.

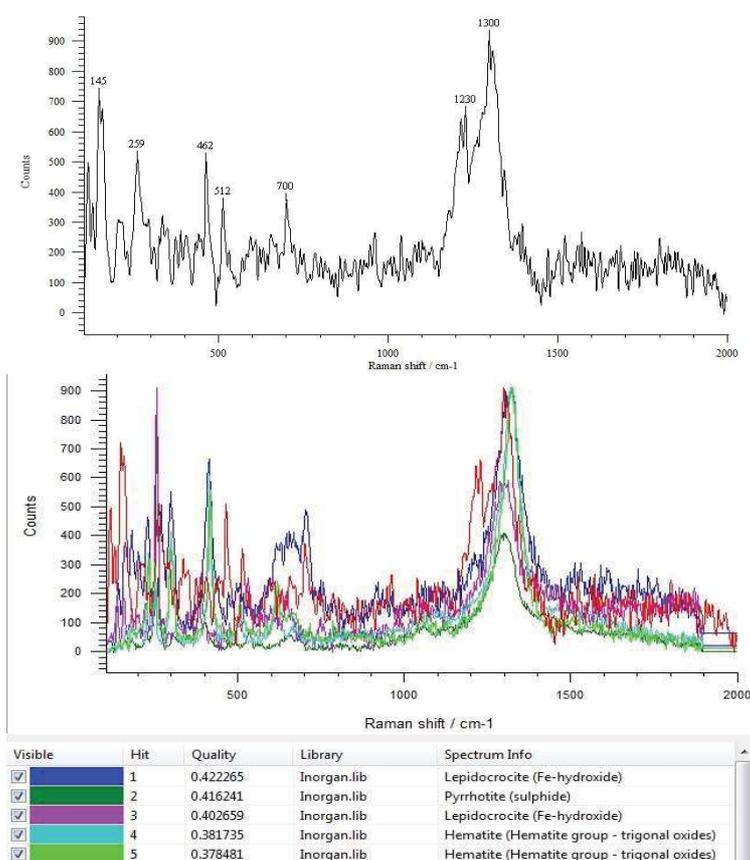
Для каждого свежеприготовленного нового катализатора прежде всего найдены такие важные показатели как механическая прочность, удельная поверхность, пористость, насыпная масса и длительность работы в условиях проведенных реакций (до первой регенерации). Все полученные результаты обобщены в табл. 2.

Исследования ЦБК-1 катализатора проводилось с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния на In Via Raman Spectrometer производства компании «Renishaw», Великобритания, при возбуждении линиями RL785 Class 3B Laser лазера с длиной волны излучения 785 нм. В процессе измерений использовалась дифракционная решётка с периодом 1200 линий/мм, а в качестве регистрирующего устройства – штатный детектор Renishaw CCD Camera.

Как видно из рис.1. идентификация сложных спектров, в которых четко проявляется спектр минеральной основы катализаторов и отмечается наложение более слабых колебаний других компонентов, как правило, проблематична, но может осуществляться по полосам поглощения.

**Таблица 2 – Некоторые характерные свойства разработанных катализаторов**

№	Условные обозначения катализатора	Механическая прочность, кг/см <sup>2</sup>	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Пористость, см <sup>3</sup> /г	Насыпная масса, г/см <sup>3</sup>	Длительность работы до регенерации, ч
1	ЦБК-1	44,0	132	0,38	0,93	250
2	ЦАХБ-1	37,3	140	0,31	0,60	51
3	ЦХКАБ-3	41,4	278,0	0,71	0,72	127
4	ЦАКК-4	41,9	275,2	0,70	0,75	133
5	КЦХФ-15	46,4	274,4	0,67	0,78	129
6	КЦХФ-20	47,1	264,1	0,64	0,79	146
7	ЦКХФ-21	48,6	250,0	0,63	0,85	142



**Рисунок 1 – Спектры комбинационного рассеяния:**  
**а) Рамановская спектрограмма; б) базовая КР - спектрограмма**

В этом случае «строгих правил для проведения расшифровки спектров не существует», но исследователи различают в спектрах две основные области: область функциональных групп (4000–1500 см<sup>-1</sup>) и область «отпечатков пальцев» (1500–625 см<sup>-1</sup>). В данной работе проводили каталитическую конденсацию диметилкетона (ДМК) с аммиаком в присутствии ЦБК-1 катализатора. Реакции взаимодействия ДМК с аммиаком осуществлялись в специальном проточном реакторе.

Предварительными опытами установлено, что в данных реакциях целевые продукты со стабильными выходами синтезируются после индукции катализатора (4-5 часовой работы). Поэтому процессы обычно проводились в течение не менее 5 часов. Также выяснено, что оптимальными являются: объем применяемого катализатора в реакторе 60 см<sup>3</sup>, общая скорость подачи смеси компонентов в реакционную зону 92-93 час<sup>-1</sup>. В изученных гетерогенно-каталитических процессах всегда образуется катализат, состоящий из воды и смеси органических веществ. Из него общепринятыми известными методами выделяли органическую часть и определяли ее состав в объемных процентах (об.%). Конверсия же исходных реагентов оценивалась по их прореагировавшим количествам.

Опыты проводили в интервале температур 300-420°C. При этом и далее предварительными опытами установлено, что наилучший выход целевых продуктов достигается в случае исходного мольного соотношения ДМК и аммиака 1:2. В данных условиях ЦБК-1 катализатор работает до 55 часов, после чего активность начинает постепенно снижаться, очевидно, из-за коксоотложения на его поверхности. Выяснено, что использованный катализатор эффективно может быть регенерирован при 450-500 °С в потоке воздуха.

На протекание изучаемой реакции существенно воздействует температура (табл.3). Так, в сравнимых условиях с повышением температуры до 380 °С выход основного продукта - 2,4,6-триметилпиридина (2,4,6-ТМП) возрастает до 62,4 %. В то же время конверсия ДМК составляет 86,5 %. Причем, в интервале температур 300 - 420 °С этот показатель увеличивается от 71,5 до 90,3 %.

Из приведенных данных видно, что с возрастанием температуры до 280°C синтез 2,4,6-ТМП увеличивается, а затем равномерно падает. В отличие от него выход ацетонитрила постоянно растет. При более повышенных температурах наблюдается деструкция образующихся продуктов, о чем свидетельствует образование сажи и изменение цвета катализатора. В использованных условиях ЦБК-1 катализатор эффективно работает до 90 часов, после же регенерации в токе воздуха почти полностью восстанавливает свою первоначальную активность.

Таким образом, проведена каталитическая конденсация ДМК с аммиаком в присутствии ЦБК-1 катализатора. Изучено влияние температуры на выход 2,4,6-ТМП и определено оптимальное условие его синтеза.

#### ЛИТЕРАТУРА

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, P. 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*. V. 76, Issue 4, 24 January 2020, 130876.

3. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819962-6.00006-3>.

4. William R. Dolbier, Zhaoyun Zheng. Use of 1,3-dipolar reactions for the preparation of SF<sub>5</sub>-substituted five-membered ring heterocycles. Pyrroles and thiophenes. *Journal of Fluorine Chemistry*. V. 132, Issue 6 June 2011 P. 389–393.

УДК 664.691(075)

С. М. Турабджанов, Б. Ш. Кедельбаев,  
Г. Рахмонбердиев, Х. И. Кадиров  
(ТХТИ, г. Ташкент, Узбекистан)

### **ПАРОФАЗНАЯ ГИДРАТАЦИЯ АЦЕТИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Ацетальдегид является сырьем для получения уксусной кислоты, уксусного ангидрида, этилового спирта, пентаэритрита, альдоля, глиоксаля, молочной кислоты, акролеина, ацетатов целлюлозы и др. Ацетальдегид подобно формальдегиду конденсируется с фенолом, аминами, белковыми веществами, образуя аминокласты, перерабатываемые в пластические массы.

Производство ацетальдегида гидратацией ацетиленов в присутствии кадмий-кальций-фосфатный (ККФ) катализаторов налажено в АО «Навоиазот» (мощность установки 20 тыс. тонн в год).

Из-за перебоев поступления ККФ катализатора производство ацетальдегида в последнее время стало работать не постоянно.

Несмотря на существующие многочисленные теории по подбору катализаторов в настоящее время для сложных, параллельно-последовательных процессов катализаторы подбираются в основном эмпирически [1,2].

Реакция гидратации ацетиленовых соединений относится к сложным параллельно-последовательным реакциям, включающая реакции присоединения воды к тройной связи, изомеризации, дегидрирования и др. Сочетание всех этих процессов возможно в паровой фазе при наличии катализаторов, обладающих полифункциональными свойствами.

Исходя из этого, при подборе состава катализаторов учитывалась роль каждого компонента в реакции образования ацетальдегида и ацетона.

Элементы имеющие предельно заполненные d<sup>10</sup>-орбитали (Cu<sup>+1</sup>, Ag<sup>+1</sup>, Au<sup>+2</sup>, Hg<sup>+2</sup>, Zn<sup>+2</sup>, Cd<sup>+2</sup>, Pt<sup>+2</sup>, Ni<sup>0</sup> и др.), способны образовывать с аце-