

## ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯ МЕТИЛЭТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА, АЦЕТОФЕНОНА С АММИАКОМ

**М.Ф.Файзуллаева, Ж.К.Каирбеков, Е.А.Аубакиров**

Казахский национальный университет имени аль-Фараби

*Установлено, что среди испытанных катализаторов наиболее избирательным, относительно синтеза 3,5-дифенилтиридина и 2,3-диметил-6-фенилтиридина, является катализатор ЦФХА-2*

Производство и потребление азотсодержащих гетероциклов, в основном, пиридина и его производных обладающих комплекс ценных свойств возрастают из года в год.

Алкил- и арилпиридины представляют большую ценность как сырье для производства фармацевтических препаратов типа никотиновой кислоты, ее амида и гидразида пиридоксола[1], экстрагентов для извлечения ионов редких и рассеянных металлов, адювантов для сельского хозяйства [2].

В начале исследования первым вопросом был подбор катализатора для данного процесса. Катализаторы применяемые для синтеза пиридиновых оснований на основе ацетиленовых спиртов с аммиаком немногочисленные и при этом большинство из них обладает недостаточной избирательностью. Целью данной работы является изучение закономерности конденсации ацетиленового спирта и поиск новых каталитических систем, которые могли оказаться эффективными для процесса аммонолиза. Для этой цели нами испытаны катализаторы на основе фторидов никеля (НФХА-1), цинка (ЦФХА-2) и оксида цинка (ЦХА-4). Кроме того введением третьего компонента в процесс аммонолизе можно варьировать качественный состав образующихся пиридиновых оснований. Поэтому в работе в качестве третьего компонента использован ацетофенон.

Прежде чем изучить каталитическую конденсацию метилэтилэтинилкарбинола с аммиаком, определяли некоторые физико-химические свойства использованных катализаторов.

Таблица 1 - Состав и некоторые физико-механические характеристики разработанных катализаторов

Условные обозначение	Содержание, масс. %					Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Механическая прочность кг/см <sup>2</sup>	Пористость, см <sup>3</sup> /г	Насыпная масса, г/см <sup>3</sup>
	ZnO	ZnF <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiF <sub>2</sub>				
НФХА-1	-	-	3,0	90,0	7,0	228,4	47,2	0,98	0,62
ЦФХА-2	-	5,0	3,0	92,0	-	160,3	29,0	0,52	0,71
ЦХА-4	10,0	-	3,0	87,0	-	138,2	41,7	0,43	0,76

Продолжая исследования совместной реакции МЭЭК и ацетофенона с аммиаком изучалась возможность синтеза азотсодержащих циклических соединений. Реакция конденсации МЭЭК, ацетофенона и аммиака проводилась в реакторе проточного типа, изготовленного из кварцевого стекла.

Опыты проводили на проточной установке с насыпным объемом катализатора 60см<sup>3</sup>, мольная доля аммиака в исходной смеси 3,0, объемная скорость подачи смеси исходных

реагентов 92-93 час<sup>-1</sup>. Катализат, образующийся после 4-5 часов опытов, подвергался хроматографическому анализу. Анализ полученных катализатов показал, что при этом, в основном, образуются 2-метилпиридин (2-МП), 2,3-диметилпиридин(2,3-ДМП), 3,5-дифенилпиридин(3,5-ДФП), 2,3-диметил-6-фенилпиридин(2,3-ДМ-6-ФП), а также небольшом количестве смолаобразные продукты. Данный процесс является значительно сложным и состоит из нескольких параллельно-последовательных реакции для смеси образующихся веществ. Их протекание, очевидно, прежде всего обусловлено дегидратирующим и дегидроциклизирующим действиями использованных катализаторов.

Таблица 2 – Влияние катализаторов на выход пиридиновых оснований. (T=350<sup>0</sup>С, мольное соотношение исходных реагентов МЭЭК: Ацетофенон:аммиак (1:1:3), V<sub>кат</sub>= 60 см<sup>3</sup>)

катализатор	Выход пиридиновых оснований, %				
	2-МП	2,3-ДМП	3,5-ДФП	2,3-ДМ-6-ФП	ВПО
НФХА-1	15,6	13,0	12,7	36,4	9,8
ЦФХА-2	-	-	23,2	59,5	11,7
ЦХА-4	-	-	23,6	20,8	24,9

В таблице 2 представлены результаты влияния природы изученных катализаторов в сравнимых условиях на выход пиридиновых оснований.

Катализатор НФХА-1 способствует к синтезу смеси моно-, диалкилпиридинов, а также 3,5-ДФП и 2,3-ДМ-6-ФП. Катализатор ЦХА-4 по сравнению с катализаторами ЦФХА-2 и НФХА-1 менее избирателен к синтезу 2,3-ДМ-6-ФП. Это связано специфическим действием отдельных компонентов катализаторов. Например, никель являясь катализатором гидрирования и дегидрирования может оказать деалкилирующее действие. Это предположения подтверждается экспериментальными данными. Так как в присутствии этого катализатора образуются 2-МП, 2,3-ДМП являющиеся продуктами деалкилирования или деарилирования конечных синтезированных соединений.

Выход 2,3-ДМ-6-ФП в присутствии катализатора ЦФХА-2 катализатора по сравнению катализатором ЦХА-4 больше на 38%. Это связано тем, что процесс гетероциклизации ускоряется в присутствии кислых катализаторов. Катализатор ЦФХА-2 приготовлен на основе фторида цинка, который при синтезе в присутствии воды частично подвергается гидролизу и поверхность его имеет и бренстедовские и льисовские кислотные центры.

Таким образом, из этих катализаторов наиболее избирательным оказалось катализатор ЦФХА-2. Поэтому на этом катализаторе изучали влияние температуры на выход целевых продуктов.

Таблица 3 – Влияние температуры на выход пиридиновых оснований. (Кат-р ЦФХА-2, мольное соотношение исходного реагента МЭЭК: Ацетофенона:аммиак (1:1:3), V<sub>кат</sub>= 60 см<sup>3</sup>)

Температура, <sup>0</sup> С	Выход, %		
	3,5-ДФП	2,3-ДМ-6-ФП	ВПО
300	20,3	55,5	24,1
350	23,2	59,5	14,7
400	14,6	62,3	16,6
450	9,8	71,1	14,3

Изучено влияние температуры на процесс гетероциклизации в интервале температур 300-450<sup>0</sup>С и получено, в основном, 3,5-ДФП, 2,3-ДМ-6-ФП и ВПО(таблица 3). На ход процесса температура оказывает существенное влияние. Так, с увеличением температуры с 300 до 350<sup>0</sup>С выход 3,5-ДФП растет от 20,3 до 23,3%, а в дальнейшем повышением температуры его выход симбатно снижается, а наоборот повышение температуры

благоприятно влияет на процесс образования 2,3-ДМ-6-ФП, где его выход от 300 до 450<sup>0</sup>С растёт от 55,5 до 71,1%. Высококипящих соединений отделить не смогли. Они представляет собой тяжелые смолистые вещества темного цвета. Дальнейшее увеличение температуры не желательно, так как выход катализата резко падает, соответственно и продукты.

Таким образом, с целью получения алкил- и фенилпиридины, опробованы гетерогенные многофункциональные катализаторы, полученные на основе фторидов никеля, цинка и оксидов цинка, хрома и алюминия.

### Литература

1. Чумаков Ю.И. Пиридиновые основания. Киев: Техника, 1965. 192с.
2. Pesticidolol pyriolines ciba itol noth, appe 6, 1965, 6414, 307, С.А. 1966. Т.64.-р.713

### МЕТИЛЭТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛ, АЦЕТОФЕНОННЫҢ АММИАКПЕН ГЕТЕРОЦИКЛИЗАЦИЯСЫ

**М.Ф.Файзуллаева., Ж.К.Каирбеков., Е.А. Аубакиров**

Әл-фараби атындағы қазақ ұлттық университеті

*Зерттелген катализаторлардың ішінде 3,5-дифенилпиридин мен 2,3-диметил-6-фенилпиридинді синтезі үшін ең тиімдісі ЦФХА-2 катализаторы екендігі анықталды.*

### HETEROCYCLIZATION METHYLETILINIL CARBINOL, ACETOPHENONE WITH AMMONIA

**Fayzullaeva M.F., Kairbekov J.K., Aubakirov E.A.**

Al-Farabi Kazakh National University

*Established that among the tested catalysts, the most selective, with respect to the synthesis of 3,5-difenilpiridina and 2,3-dimethyl-6-phenylpyridine, a catalyst TSFHA-2*

УДК 662.769:542.973

### ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ПОЛИОКСИДНЫХ И ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

**С.А. Тунгатарова**

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»

*В сообщении представлены данные по синтезу водорода из метана и пропан-бутановой смеси, определены оптимальные условия синтеза при варьировании температуры процесса, состава катализатора, содержания активной фазы, соотношения реагирующих компонентов.*

Загрязнение окружающей среды выхлопными газами увеличивается из года в год. По прогнозам рост мирового автопарка будет расти и в XXI веке. В связи с этим проблема защиты окружающей среды остро стоит перед мировым сообществом. Установлена высокая эффективность введения водорода в качестве добавки к автомобильным топливам. Показано, что добавка 5-15 мас.% H<sub>2</sub> от расхода бензина позволяет снизить концентрацию CO, NO и углеводородов в отработанных газах автотранспорта, уменьшить расход бензина на 20-30%.