

СИНТЕЗ ПИРИДИНОВ ИЗ АЦЕТИЛЕНА И АММИАКА

Тангяриков, Н. С.

Профессор Джизакского политехнического института

Аннотация: В статье исследован процесс каталитического синтеза пиридинов и их метилированных производных из ацетилена и аммиака с использованием пирофосфата кадмия, нанесенного на оксид алюминия. Рассмотрено влияние различных факторов на выход продуктов и предложены возможные механизмы образования пиридиновых оснований через промежуточные соединения, такие как ацетальдегид и виниламин. Обсуждается роль состава катализаторов в селективном получении различных метилпиридинов. Работа имеет значение для промышленного производства фармацевтических и химических продуктов.

Ключевые слова:

Пиридин, ацетилен, аммиак, каталитический гетероциклизм, пирофосфат кадмия, оксид алюминия, виниламин, ацетальдегид, 2-метилпиридин, 4-метилпиридин, катализаторы, механизм синтеза.

SYNTHESIS OF PYRIDINES FROM ACETYLENE AND AMMONIA

Tangyarikov, N. S.

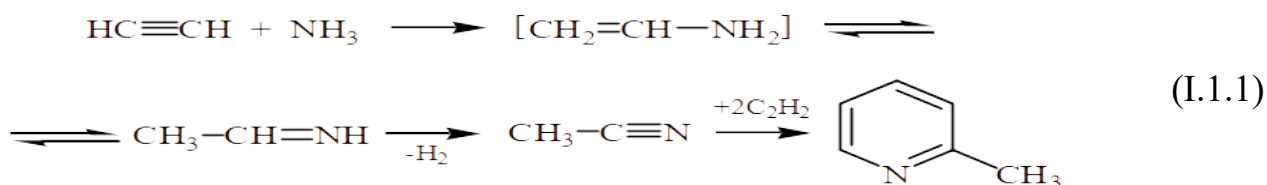
Professor, Jizzakh Polytechnic Institute

Abstract: This article examines the catalytic synthesis of pyridines and their methylated derivatives from acetylene and ammonia using cadmium pyrophosphate supported on alumina. The influence of various factors on product yield is examined, and possible mechanisms for the formation of pyridine bases via intermediates such as acetaldehyde and vinylamine are proposed. The role of catalyst composition in the selective production of various methylpyridines is discussed. This work has implications for the industrial production of pharmaceuticals and chemicals.

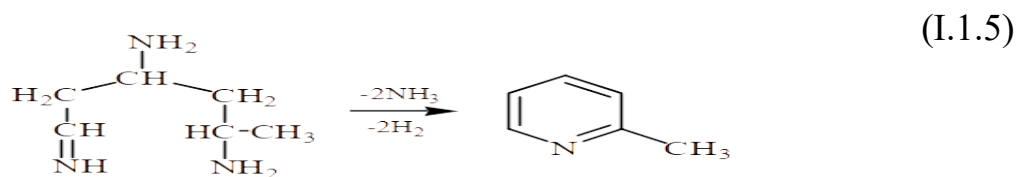
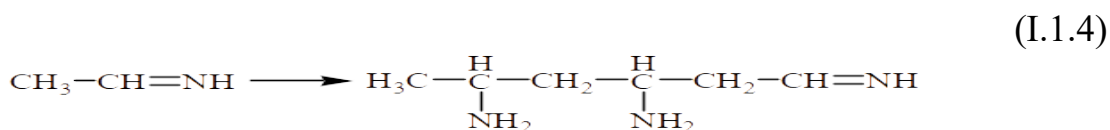
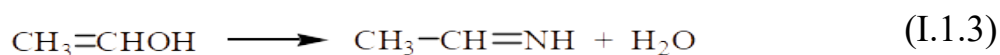
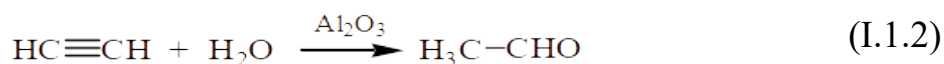
Keywords: Pyridine, acetylene, ammonia, catalytic heterocyclism, cadmium pyrophosphate, alumina, vinylamine, acetaldehyde, 2-methylpyridine, 4-methylpyridine, catalysts, synthesis mechanism.

Исследована каталитическая гетероциклизация ацетилена с аммиаком в присутствии пирофосфата кадмия [1], нанесенного на оксид алюминия. Изучено влияние различных факторов на выход конечных продуктов и показано, что при температуре 400 °С, соотношении ацетилен:аммиак = 2:1 и общей объемной скорости 80 час⁻¹ выход 2-метилпиридина достигает 15 %, 4-метилпиридина —

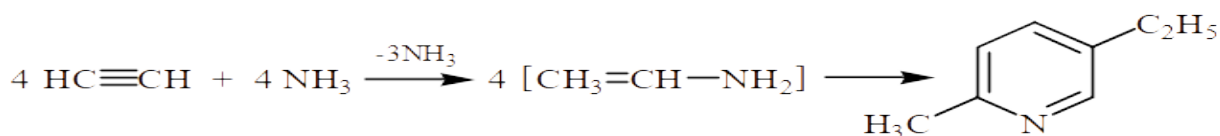
10 % по ацетилену. Предложен механизм образования 2-метилпиридина через промежуточный продукт — ацетонитрил с последующей конденсацией его с ацетиленом:



Среди работ по синтезу пиридиновых оснований из ацетилена и аммиака только в некоторых [1-2] затронут вопрос о вероятном механизме процесса. По мнению Чичибабина, синтез пиридиновых оснований из ацетилена и аммиака на оксиде алюминия протекает через промежуточное образование ацетальдегида. Имеющаяся в оксиде алюминия вода присоединяется к ацетилену с образованием ацетальдегида, который далее с аммиаком дает альдимин. Тримеризация последнего по типу альдольной конденсации с последующей дегидроциклизацией приводит к 2- и 4-метилпиридинам:



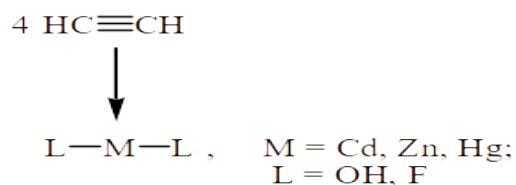
Известно, что пиридиновые основания из ацетилена и аммиака образуются и без катализатора [1]. Это доказывает, что образование пиридиновых оснований из ацетилена и аммиака не обязательно проходит через ацетальдегид. Реппе [2] полагает, что из ацетилена и аммиака сначала получается и неустойчивый виниламин, а далее в результате его конденсации с отщеплением аммиака — 2-метил-5-этилпиридин:



Предположение Репе высказано на основании результатов жидкофазной конденсации ацетилена с аммиаком в качестве главного продукта, где образуется 2-метил-5-этилпиридин.

Предполагают [1-2], что формирование структуры азотсодержащих соединений из ацетилена и аммиака (а также с участием метанола) состоит из следующих стадий:

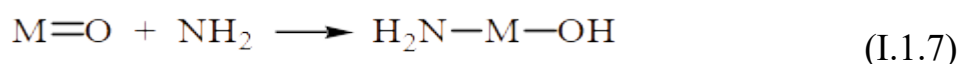
1. Образование π -комплексов и амидов металлов. При взаимодействии ацетилена с компонентами катализатора, содержащими металлы IB, IIB, и VIIB групп Периодической системы, образуются π -комплексы металлов:



Аммиак и амины хорошо сорбируются на металлсодержащих центрах, проявляющих свойства кислот Льюиса, в том числе на гидроксифторидах кадмия, цинка, железа, алюминия и др. Наличие в составе катализаторов гидроксифторидов облегчает образование амидов металлов:

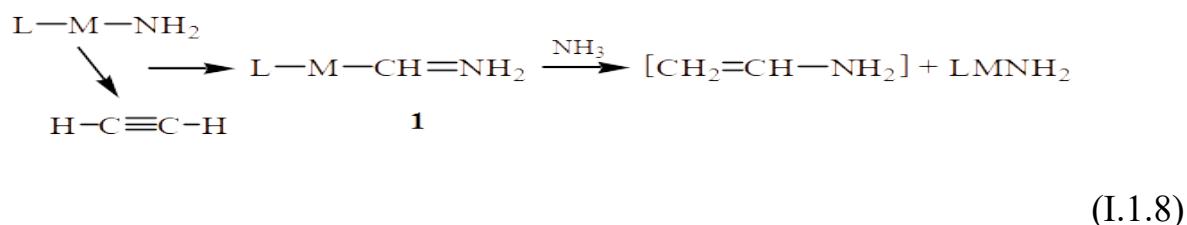


Амиды металлов могут быть получены и по реакции:

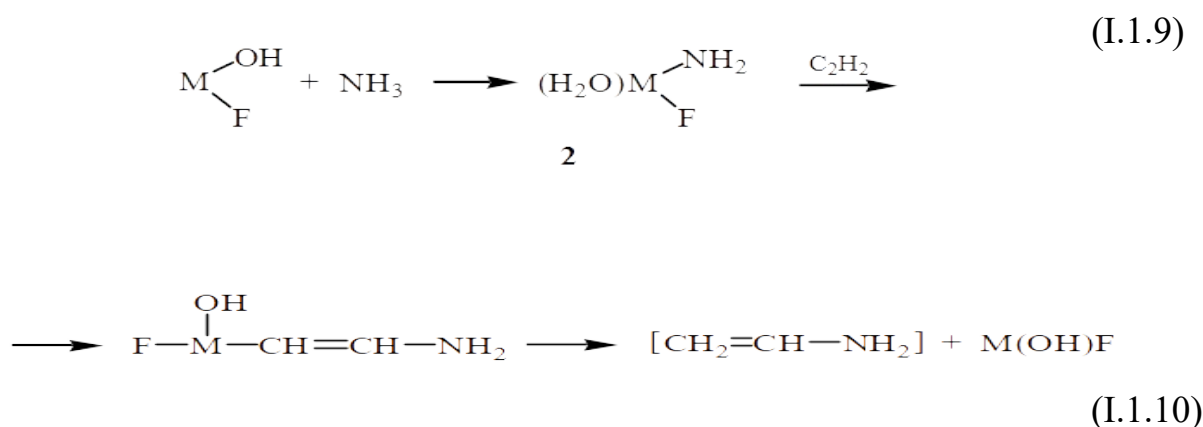


Амидная группа, по-видимому, образуется и в центре, связанном с ацетиленом.

2. Образование неустойчивого виниламина или этилиденимина. Виниламин и его этилиденимин образуются в результате взаимодействия π -комплекса ацетилена с амидом металла (1, 2) по схемам:

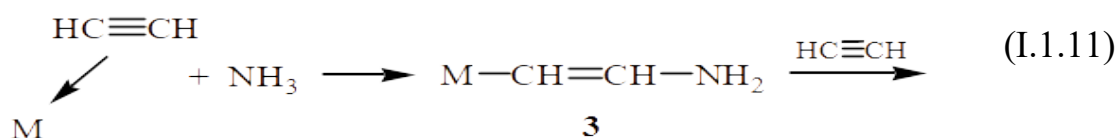


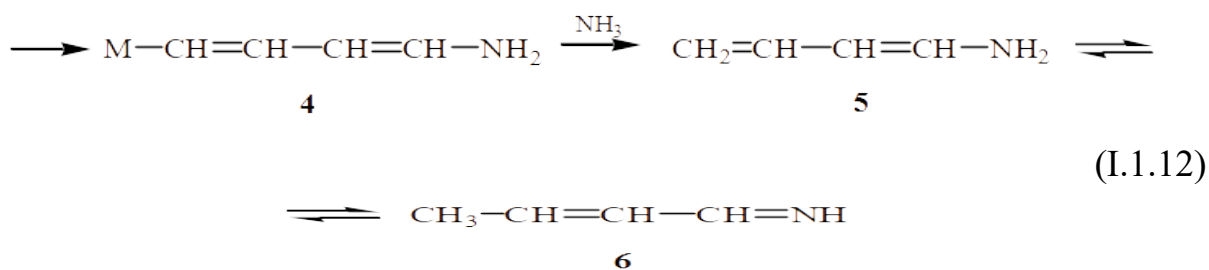
или



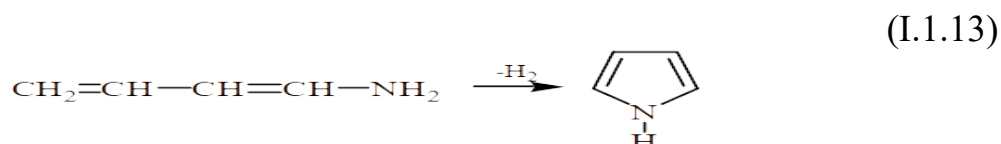
В присутствии сильных дегидрирующих катализаторов, таких как оксиды цинка, висмута, хрома, виниламин дегидрируется через этилиденимин в ацетонитрил. Образования пиридиновых оснований не наблюдается [2].

Стадия дегидроциклизации — образование гетероциклов. Образование гетероциклов можно представить как результат образования линейных C_4 -азотсодержащих молекул (5) через промежуточные металло-органические интермедиаты (3, 4):

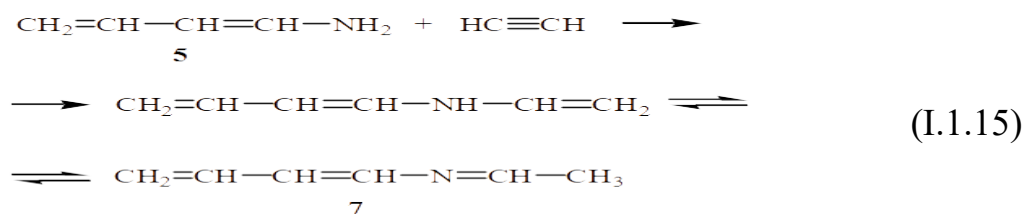
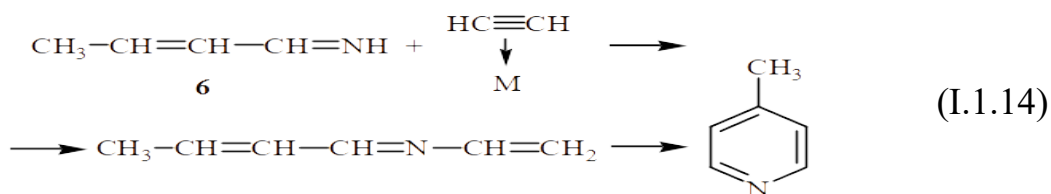




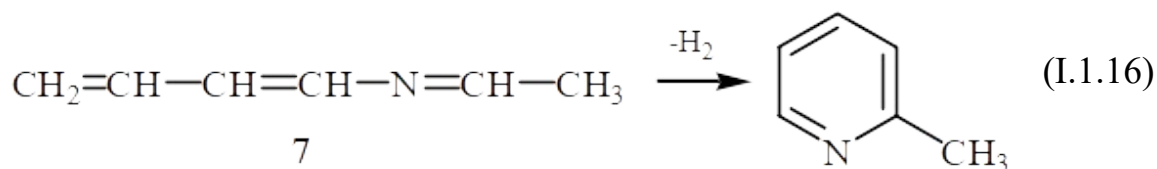
Дегидрирование соединения (5) дает пиррол:



2- и 4-Метилпиридины получают винилированием соединений (5) и (6) по реакции:



Соединение (7), как сопряженный триен, легко дегидроциклизуется в 2-метилпиридин:



Установлено, что образование гетероциклических соединений из ацетилена и аммиака преимущественно идет при наличии в составе

катализаторов оксида цинка 3–5 %, оксида хрома (III) 3–4 % и гидроксифторидов цинка или кадмия 5–12 %.

Подбором состава катализаторов можно направить реакцию в сторону образования либо пиридина и 3-метилпиридина, либо 2- и 4-метилпиридинов.

Литература

1. Тангяриков Н.С., Мусулманов Н.Х., Туробжонов С.М., Икрамов А., Прокофьев В.Ю. Каталитическая гидратация ацетилена и его производных. – Москва, Ленанд, 2014. С. 150.
2. Туробжонов С.М., Химия и технология пиридинов и их производных Москва, 2019г.