

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

присутствии алюмокобальтовых катализаторов.

Одним из важнейших направлений химической промышленности является синтез гербицидов и пестицидов, которые приобрели исключительно важное значение в сельском хозяйстве.

В этом отношении пиридиновое основание (ПО) представляют определенный интерес, как сырье для получения гербицидов, пестицидов, витаминов и полимеры различного назначения.

Развития химии пиридина и гетероциклических соединений, содержащий пиридиновые фрагменты, связано как с поисками новых эффективных методов их синтеза, так и с решением ряда важных проблем органической химии.

Промышленное использование ПО задерживается из-за отсутствия дешевых и удобных методов их получения до последнего времени. Коксохимическая промышленность остается основным источником поставки ПО, где содержатся 70 гомологов последнего, разделение которых является весьма трудоемким [1].

В настоящее время проводятся разнообразные исследования с целью поиска эффективных методов синтеза ПО. Наиболее распространенными методами синтеза ПО является реакция каталитической конденсации альдегидов и кетонов с аммиаком [2]. Это относится как к поиску новых веществ, которые могут быть использованы для получения ПО, так и к поиску новых эффективных и селективных каталитических систем для процессов, в частности для такого как аммонолиза вторичного ацетиленового спирта, а именно изопропилэтилкарбинола (ИПЭК).

Целью данной работы является, приготовление катализаторов для синтеза ПО, испытание полученных катализаторов в процессе синтеза ПО, установление оптимальных условий проведения этих реакций и основных закономерностей их осуществления, определение степени влияния различных факторов (состав катализатора, скорость подачи исходных реагентов и их мольное соотношение, температура) на выход ПО, синтез ПО на основе вторичного ацетиленового спирта в присутствии алюмокобальтовых катализаторов.

Экспериментальная часть и их обсуждение

Исходное вещество ИПЭК было синтезирована по реакции Фаворского[2]:

Для приготовления двухкомпонентных оксидных катализаторов, содержащих в своем составе 4% и 6% оксида кобальта, гранулы оксида алюминия пропитывали водными растворами нитрата кобальта и смеси оставляли на сутки, после чего пропитанные гранулы сушили в сушильном шкафу при температуре 100-200⁰С в течении 3-4 часов, а разложение нитрата кобальта до оксида проводили в муфельной печи при прокаливании температурном интервале 350-400⁰С в течении 4-5 часов.

Модифицированные катализаторы (фторированные аналоги) готовили по методике описанной в работе[3].

Реакцию конденсации ИПЭК с аммиаком проводилась в газовой фазе в реакторе проточного типа, изготовленного из кварцевого стекла. С внутренним размером 300x25 мм с насыпным объемом катализатора 60 см³.

Перед началом опыта катализатора 10-15 минут насыщали аммиаком при заданной температуре. Это позволяло избежать полимеризации ацетилена на поверхности катализатора и способствовало полному вытеснению воздуха из реактора.

Аммонолиз ИПЭК с аммиаком проводили в присутствии алюмокобальтовых (содержащих 4, 6% СоО) катализаторов, в температурном интервале 300-450⁰С и мольное соотношение исходного реагента ИПЭК: аммиак (1:2). Результаты проведенных исследований приведены в таблице 1.

Как следует из представленных данных при использовании оксидных алюмокобальтовых катализаторов во всех опытах основными продуктами реакции при температуре 300⁰С-450⁰С является пиридин, 4-МП и 2,5-ИП-3,5-ДМП.

Таблица 1 – Данные по аммонолизу ИПЭКс аммиаком в присутствии оксидных алюмокобальтовых (содержащих 4,6% CoO) катализаторов

Состав катализатора	Тем-ра, °С	Состав продуктов реакции, объем, %		
		пиридин	4-МП	2-ИП-3,5-ДМП
96% Al ₂ O ₃ +4%CoO	300	35,4	6,7	26,2
	325	39,4	7,3	27,4
	350	40,2	8,4	28,5
	375	36,4	12,5	30,0
	400	32,0	14,8	32,4
	425	30,1	18,0	33,5
	450	25,2	17,2	30,8
94% Al ₂ O ₃ +6%CoO	300	32,4	7,8	28,2
	325	36,7	9,8	29,4
	350	35,2	10,1	30,8
	375	30,5	12,4	34,5
	400	28,4	15,6	36,8
	425	25,2	20,2	39,4
	450	23,0	18,4	37,2

Из представленных данных видно, что с увеличением температуры, в каждом отдельном случае, при использовании катализаторов 96% Al₂O₃ +4%CoO и 94% Al₂O₃ +6%CoO в интервале температур 300-450⁰С выходы соответствующих ПО оказались высокими, уменьшение или увеличение температуры процесса приводит либо к увеличению одного из соединений, либо понижению их количества с преобладанием ВПО.

Известно, из литературных данных, что модифицируя поверхность оксидных катализаторов фтористым водородом или плавиковой кислотой можно в ряде случаев изменить их избирательность и эффективность.

Исходя из этого было изучена реакция ИПЭК в присутствии фторированные алюмокобальтовые катализаторы. Содержание оксида кобальта во фторированных катализаторах варьировалось от 4 до 6%. Исследование проводили в интервале температур 300- 450⁰С и мольном соотношении ИПЭК : аммиак (1:2).

Результаты полученных данных приведены в таблице 2.

Как видно из приведенных данных при использовании фторированных катализаторов весьма успешно протекает реакция аммонолиза ИПЭК с аммиаком, при этом также отмечается преимущественное образование 2-ИП-3,5-ДМП.

Фторированные катализаторы, содержащий 94% Al₂O₃ + 6%CoO+ HF, в экспериментальных условиях оказался намного эффективнее и избирательнее в процессе образования 2-ИП-3,5-ДМП, чем его оксидный аналог того же состава. При температуре 425⁰С выход этого соединения составляет 42,3% и 39,4% соответственно в присутствии фторированных и нефторированных катализаторов, содержащих 6%CoO. Однако, при проведении аммонолиза ИПЭК с аммиаком в присутствии фторированных катализаторов выход пиридина значительно уменьшается и проходит через максимум (температура 350-375⁰С).

В результате проведенных экспериментов установлено, что в присутствии всех приготовленных и изученных оксидных и фторированных катализаторов в использованных нами условиях в процессе ИПЭК с аммиаком образуется ПО.

Из использованных катализаторов наиболее эффективными и избирательными оказался катализатор состава: 94% Al₂O₃ + 6%CoO и его фторированный аналог. Причины активности фторированных катализаторов объясняется тем, что в процессе фторирования на поверхности оксидных катализаторов повышается сила кислотных центров.

Таблица 2 – Данные по аммонолизу ИПЭКс аммиаком в присутствии фторированных алюмокобальтовых (содержащих 4, 6% CoO) катализаторов

Состав катализатора	Тем-ра, °С	Состав продуктов реакции, объем, %		
		пиридин	4-МП	2-ИП-3,5-ДМП
96% Al ₂ O ₃ +4%CoO+HF	300	23,0	7,0	27,0
	325	24,0	10,0	28,2
	350	27,0	11,0	30,0
	375	25,0	13,0	31,2
	400	23,5	16,0	34,7
	425	19,2	20,5	35,0
	450	17,4	22,0	34,8
94% Al ₂ O ₃ + 6%CoO+ HF	300	21,5	10,0	29,0
	325	24,0	11,0	30,0
	350	25,0	12,0	32,0
	375	22,0	14,0	35,5
	400	20,0	17,0	37,0
	425	16,0	23,0	42,3
	450	13,5	24,0	39,0

Литература

- 1.Петренко Д.С. «Пиридиновые и пиколоновые основания» М.Металлургия 1979.327с.
- 2.Чичибабин А.Е., Опарин Д. ЖРФХО 1930.-С.1201
- 3.Сирлибаев Т.С., Колядин В.Г., Акрамходжаев А., Носирова Б.А. «Синтез лутидинов и коллидинов каталитической конденсацией метилэтилкетона и изо-маслянного альдегида с аммиаком» Тезисы доклада IV-Всесоюзного симпозиума «Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений» Рига.1987. -С.37

АЛЮМОКОБАЛЬТТЫ КАТАЛИЗАТОР ҚАТЫСЫНДА ИЗОПРОПИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛДЫ АМИНДЕУ

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

Әл-Фараби ҚазҰУ

Бірінші мәрте екіншілік ацетилен спирті изопропилэтинилкарбинол мен аммиактың алюмокобальтты катализаторы қатысында гетерогенді - каталитикалық синтезі арқылы пиридин негіздерін синтездеу зерттелді.

AMINATION IZOPROPILETINILKARBINOLA IN THE PRESENCE OF CATALYSTS ALYUMOKOBALTOVYH

M.F.Fayzullaeva, J.K.Kairbekov, E.A.Aubakirov, S.E.Nurmanov

Al-farabi KazNU

First studied the heterogeneous catalytic synthesis of pyridine bases on the basis of secondary acetylenic alcohol, namely izopropiletinilkarbinola with ammonia in the presence of alyumokobaltovyh catalysts.