IQRO JURNALI / 2023
GUVOHNOMA № 060680
E-ISSN : 2181-4341
https://wordlyknowledge.uz
IMPACT FACTOR(SJIF) : 3,934
IMPACT FACTOR (RESEARCH BIB) – 7,245
SPECIAL ISSUE, VOLUME 5, ISSUE 2, 2023

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ 3-ВИНИЛПИРИДИНА

Мирхамитова Дилором Худайбердиевна
кандидат химических наук, доцент Национального университета Узбекистана, г.Ташкент, Узбекистан
Жадилова Дилнавоз Абдулазазовна

Студент кафедры «Химическая технология», Алмалыкский филиал Ташкентского Государственного технического университета, Республика Узбекистан, г.Алмалык,

Аннотация
Исследовано каталити еское винилирование пиридина ацетиленом при атмосферном давлении. Установлено, что при этом синтезируются винилпроизводное пиридина. Изу ено влияние температуры, количества катализатора, продолжительности реакции и природ растворителей на винилирование исследованного вещества. Установлено, что оптимальным растворителем является ДМСО и при этом оптимизированы условия винилирования в его присутствии. Показана роль высокоосновной системы КОН-ДМСО, увеличивающей основность КОН, облегчающей нуклеофильное взаимодействие с ацетиленом. Исследована кинетика винилирования пиридина и рассчитана энергия активации этого процесса.На основе полученных данных предложен предполагаем й механизм синтеза винилового производного пиридина. Образование данного соединения объясняется тем, что под действием электроноакцепторного атома азота в пиридиновом кольце атомы углерода приобретают частично положительный заряд. При щелочном винилировании пиридина процесс начинается электрофильным замещением атома водорода в положении 3 в пиридиновом кольце на катион калия из системе КОН-ДМСО с последующим установлением равновесия. Далее образовавшееся калиевое производное пиридина реагирует с ацетиленом по механизму нуклефильного присоединения с образованием 3-винилпиридина.
Структура синтезированного соединения доказана ПМР- и ИК- спектроскопией, состав - элементным анализом, а чистота - методами ТСХ и ГЖХ.

Ключевые слова
Пиридин, гомогенный катализ, ацетилен, винилирование, кинетика процесса, энергия активации.

Известно, что виниловые производные органических соединений весьма широко используются в науке и народном хозяйстве, а также составляют основу получения полимеров специального назначения, лекарственных препаратов, фоточувствительных материалов, биологически активных соединений [1-2].

В последние годы в мире был достигнут значительный прогресс в создании и изучении свойств модифицированных гетерогенных катализаторов для винилирования органических соединений, имеющих в своем составе активные атомы водорода. В органическом синтезе, в особенности при винилировании различных веществ ацетиленовыми соединениями, содержащих активный водород, значительно возрос интерес к применению

высокоосновных систем. Велика роль системы катализатор – растворитель, действие которой основано на синергизме двух или нескольких оснований при повышении активности аниона основания за счет превращения иона металла в объемный комплексный катион с делокализованным зарядом [3].

В данной работе исследовано гомогенно- каталитическое винилирование пиридина ацетиленом при атмосферном давлении. Установлено, при этом, что в основном образуется 3-винилпиридин. Схема винилирования пиридина представляется следующим образом:



С целью оптимизации условий винилирования пиридина исследовано влияние природы растворителя, продолжительности эксперимента, количества применённого катализатора (КОН) и температуры.

Винилирование осуществлено как в отсутствии растворителя так и присутствии диоксана, ДМФА и ДМСО. Катализатором во всех случаях служил КОН, реакция проведена при температуре 90°С. Полученные экспериментальные данные приведены в табл.1.

Таблица 1

Влияние природы растворителя и продолжительности реакции на выход винилпиридина

№ п/п	Природа растворителя	Количество КОН, %	Продолжитель-ность реакции, час.	Выход 3-винилпиридина, %
1	без растворителя	10	4	-
2	Диоксан	10	4	-
3	ДМФА	10	4	следы
4	ДМСО	10	4	25
5	ДМСО	15	3	30,0
6	ДМСО	15	4	35
7	ДМСО	15	6	32
8	ДМСО	15	8	27

Из полученных результатов следует, что лишь в присутствии КОН-ДМСО наблюдается образование ожидаемого продукта. В случае проведения реакции винилирования в отсутствии растворителя или в присутствии других применяемых растворителей образование конечного продукта вообще не происходит или же он образуется в очень малом количестве. Обнаруженный эффект, по-видимому, объясняется тем, что ДМСО в сочетании с КОН создаёт суперосновную среду КОН-ДМСО, облегчающую винилирование.

Из табл.1 также следует, что продолжительность реакции существенно влияет как на скорость винилирования, так и выход образующегося продукта. При оптимальном

содержании катализатора - КОН (15% от массы пиридина) с возрастанием продолжительности проведения эксперимента 1 - 4 часов выход продукта возрастает, после чего он начинает уменьшаться. На основе полученных данных можно заключить, что винилирование пиридина целесообразно проводить при продолжительности опытов до 4 часов и поэтому все последующие эксперименты по изучению влияния температуры и количества использованного катализатора проводили при установленной нами продолжительности экспериментов.

Известно, что во многих каталитических процессах на выход продуктов и направление реакции существенно влияют природа и количество катализатора и растворителей, температура и мольное соотношение, а также скорость подачи исходных реагентов.

Было исследовано влияние природы катализаторов на винилирование. В качестве катализаторов использовали гидроксиды Li, Na, K в порошкообразном виде. Установлено, что во всех случаях образуется 3-винилпиридин. Полученные результаты по влиянию природы использованных катализаторов приведены в табл.2.

Таблица 2

Влияние природы катализаторов на выход 3-винилпиридина (количество катализатора 15 % от массы пиридина,
(продолжительность реакции 3 час, температура 90 °С)

Катализатор	Выход 3-Винилпиридина, %
LiOH	8,6
NaOH	15,4
KOH	30,0

Полученные результаты показали, что среди используемых катализаторов наиболее активным является КОН, в присутствии которого выход 3-винилпиридина составляет 30,0 %, а при применении LiOH и NaOH соответственно 8,6 и 15,4 %.

Эксперименты показали, что в отсутствии растворителя и в растворе диоксана винилирование пиридина не протекает. В присутствии ДМСО минимальным количеством катализатора, при котором удаётся провести винилирование пиридина является 10 % по его массе. Исходя из этого все последующие исследования по влиянию количества катализатора на винилирование проводили при его содержании равном 10-25% .

Из данных литературы известно, что при проведении различных реакций с использованием органических и неорганических реагентов скорость реакции и выход конечного продукта в значительной степени определяются температурным режимом их проведения. Исходя из вышесказанного проведено изучение влияния температуры на ход реакции винилирования пиридина. Реакцию осуществляли при температурах 70, 90 и 110 °С, оптимальном содержании катализатора в системе (15%) и продолжительности экспериментов 1-5 часов.

Изучена также кинетика винилирования пиридина ацетиленом при атмосферном давлении в присутствии системы КОН-ДМСО. Винилирование проводили при различных

температурах и продолжительности реакции, а полученные при этом кинетические данные представлены в табл.3.

Таблица 3

Кинетические данные по винилированию пиридина

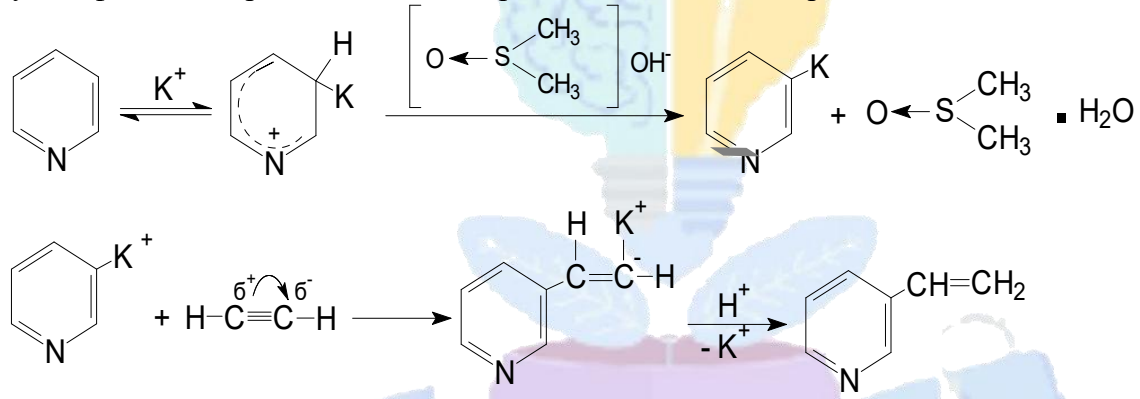
Продолжительность реакции, час	Выход 3-винил-пиридина, моль/л	Средняя скорость реакции (W), моль/л·с·10^{-5}
	Температура 70°C	
1	0,2	2,7
2	0,8	5,5
3	1,0	4,7
4	1,4	5,0
	Температура 90°C	
1	0,5	6,9
2	1,3	9,1
3	1,5	6,9
4	1,6	5,5
	Температура 110°C	
1	1,0	13,8
2	2,2	15,2
3	2,5	11,6
4	2,5	8,6

На основе полученных данных построен график зависимости логарифма скорости (lgW) от обратной температуры (1/T) и рассчитана энергия активации (E) винилирования пиридина, равная 41,0 кДж/моль.

Таким образом, на основе проведённого исследования по винилированию пиридина показано, что эта реакция протекает при определённых условиях с образованием 3-винилпиридина. Установлены оптимальные условия ее осуществления: катализатор-КОН в количестве 15% (от массы пиридина), растворитель-ДМСО в сочетании с КОН, создающий суперосновную систему КОН-ДМСО, способствующую наилучшему протеканию реакции при установленной оптимальной температуре - 90 °C.

Как выше сказано, при винилировании пиридина ацетиленом в присутствии системы КОН-ДМСО синтезируется 3-винилпиридин. Образование данного соединения объясняется тем, что под действием электроноакцепторного атома азота в пиридиновым кольце атомы углерода приобретают частично положительный заряд. Причем углерод в 3-положении имеет наименьшее его значение. При щелочном винилировании пиридина процесс начинается электрофильным замещением атома водорода в положении 3 в пиридиновом кольце на катион

калия из системе КОН-ДМСО с последующем установлением равновесия. Далее образовавшееся калиевое производное пиридина реагирует с ацетиленом по механизму нуклеофильного присоединения с образованием 3-винилпиридина:



Структура синтезированного соединения доказана ПМР- и ИК- спектроскопией, состав - элементным анализом, а чистота - методами ТСХ и ГЖХ.

В ИК-спектре 3-винилпиридина наблюдаются следующие полосы поглощения: интенсивные расщепленные частоты в области 1500-1700 $см^{-1}$ относятся к валентным колебаниям С=С связи винильной группы и кольца пиридина. Полосы 2850-2960 $см^{-1}$ относятся к симметричным и асимметричным колебаниям метиленовых групп. Полосы в области 1420-1460 $см^{-1}$ относятся к ножничным деформационным колебаниям метиленовых групп. Мало интенсивная полоса при 3000 $см^{-1}$ относится к валентному колебанию СН-группы пиридинового кольца, полоса при 810 $см^{-1}$– внеплоскостное колебание трех смежных ароматических СН-групп (C_4,C_5,C_6), а поглощение при 890 $см^{-1}$–деформационное колебание изолированной СН-группы пиридинового ядра (C_2).

В ПМР-спектре 3-винилпиридина наблюдаются следующие резонансные частоты: синглет в области 8,4 м.д. относится к протону H_2, сигналы в области 7,5 м.д. относится к протону H_6, сигнал в области 7,0 м.д. относится к протону H_4 и сигнал в области 6,2-6,8 м.д. – к протону H_5 пиридинового кольца. Протоны винильной группы наблюдаются в области 5,2-6,0 м.д.. Следует отметить, что при этом сигнал протонов винильной группы в отличии от молекул пиперидина и морфолина смещается в более слабое поле из-за влияния π–электронов пиридинового кольца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. - Москва: Химия, 1981. - 605 с.
2. Трофимов Б.А. Суперосновные среды в химии ацетилена // ЖОрХ. -Ленинград, 1986. -Т.XXII. -вып.9, -С.1991-2011.
3. Трофимов Б.А., Амосова С.В., Михалева А.И. Реакции ацетилена в суперосновных средах: Сб. Фундаментальные исследования. Химические науки. -Новосибирск: Наука, 1977.- С.174-178.