

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУКАЗЕРБАЙДЖАНА  
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА и НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
им. академика М.НАГИЕВА**

---

**На правах рукописи**

**АЛИ-ЗАДЕ НАХМЕД ИСЛАМ оглы**

**КОГЕРЕНТНО-СИНХРОНИЗИРОВАННЫЕ РЕАКЦИИ  
СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПИРИДИНА И ЕГО  
ПРОИЗВОДНЫХ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА**

**2316.01– *“Химическая кинетика и катализ”***

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

**диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук**

**Баку – 2015**

Работа выполнена в Институте Катализа и Неорганической Химии им. академика М.Нагиева Национальной Академии Наук Азербайджана

**Научный консультант:**

- академик, доктор химических наук, профессор

**Нагиев Т.М.**

**Официальные оппоненты:**

- член-корреспондент НАНА,

доктор химических наук, профессор

-доктор химических наук, профессор

-доктор химических наук

**Литвишков Ю.Н.**

**Ахмедов Э.И.**

**Талыбов А.Ш.**

**Ведущее предприятие:**

Азербайджанская Государственная  
Нефтяная Академия (кафедра  
физической и аналитической химии)

Защита состоится “19”\_06\_2015г. \_\_\_\_ часов на заседании  
Диссертационного Ученого Совета D 01.021 при Институте Катализа и  
Неорганической Химии им. академика М.Нагиева НАН Азербайджана

Адрес: Az 1143, Баку, пр. Г.Джавида, 113

E-mail: kqki@kqki.science.az

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института  
Катализа и Неорганической Химии им. академика М.Нагиева  
Национальной Академии Наук Азербайджана

Автореферат разослан “ \_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2015г.

**Ученый секретарь**

Диссертационного Совета, к.х.н., с.н.с. *Алиева С.А.* Алиева С.А.

## Общая характеристика работы

**Актуальность работы.** Разработка принципиально новых путей окисления азотсодержащих гетероциклических соединений, на основе дешевого и доступного сырья, является одним из важнейших направлений современной нефтехимии. В связи с этим, перспективной является реализация реакций окисления пиридина и его производных пероксидом водорода. Применение пероксида водорода позволяет осуществить окисление пиридина и его производных по упрощенной технологии. Поэтому окисление пиридина и его производных пероксидом водорода представляет интерес с той точки зрения, что используя доступное и относительно дешевое сырье – пероксид водорода, как зеленый окислитель, становится возможным получение целевых продуктов с большим выходом и высокой селективностью.

В Институте Катализа и Неорганической Химии им. академика М.Ф.Нагиева НАН Азербайджана под руководством академика Т.М.Нагиева разработана новая методология окисления углеводородов, которые когерентно-синхронизированны с реакцией разложения пероксида водорода. Предложенная система позволяет по свободно-радикальному цепному пути получить ряд практически важных соединений с высокими выходами и селективностью, при атмосферном давлении. В основе этих реакций лежит свойство пероксида водорода индуцировать химические реакции. Суть индуцирования заключается в том, что пероксид водорода, разлагаясь на конечные продукты – воду и кислород, генерирует в систему промежуточные активные центры ( $\text{OH}\cdot$  и  $\text{HO}_2\cdot$ -радикалы), избирательно расходующиеся в другой (целевой) реакции, которая не протекает в отсутствие первой. Отличительной особенностью этих реакций (разложение пероксида водорода и окисление углеводородов) от обычных реакций окисления является то, что они протекают параллельно и одновременно, т.е. синхронно.

Поэтому разработка теоретических основ окисления N-замещенных гетероциклических соединений (в частности, 4-этилпиридина, 4-винилпиридина, пиперидина, 2-пиколина и пиридина) пероксидом водорода в режиме когерентной синхронизации представляет большой интерес, так как в этих реакциях получают с высокой селективностью соединения, необходимые в нефтехимической, химической и фармацевтической отраслях промышленности.

Диссертация выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Института (тема 2, Гос. регистрация № 0106 Az 00419 и тема А<sub>1</sub>, Гос. регистрация № 0111 Az 2080).

**Цель работы** – синтез практически важных пиридиновых оснований окислением пиридина и его производных пероксидом водорода в режиме когерентной синхронизации, выявление областей реализации различных механизмов в зависимости от условий окисления. Определенный механизм окисления связан с условиями проведения процесса, варьирование кинетическими параметрами в широком интервале обуславливает возможность перехода одного механизма в другой. Применение нового эффективного пути для селективного синтеза ценных пиридиновых оснований, без применения катализаторов и при атмосферном давлении, а также избавление от недостатков, присущих аналогичным каталитическим реакциям, определяет практическую важность данной работы.

**Научная новизна.** Показана высокая эффективность пероксида водорода, способная направить процессы окисления пиридина и его производных в сторону селективного образования целевых продуктов. На основании полученных экспериментальных данных, а также в согласии с известным механизмом окисления углеводов пероксидом водорода, изучен механизм образования целевых продуктов.

Показано, что в системе когерентно-синхронизированных свободно-радикальных реакций – термического распада пероксида водорода и окисления субстратов – осуществляются реакции дегидрирования 4-этилпиридина и пиперидина, N-монооксидирования 4-этилпиридина и 4-винилпиридина, деалкодимеризации и деалкилирования 2-пиколина, а также окисления пиридина, в которых ключевую роль в окислении играет свободный  $\text{HO}_2\cdot$ -радикал.

В когерентно-синхронизированном режиме изучена реакция дегидрирования 4-этилпиридина в 4-винилпиридин и с помощью уравнения детерминанты дана количественная оценка индуцирующего действия первичной реакции (распад  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) на вторичную (дегидрирование 4-этилпиридина).

В когерентно-синхронизированном режиме изучена реакция окисления 4-этилпиридина в N-монооксид 4-винилпиридина и с помощью уравнения детерминанты дана количественная оценка индуцирующего действия первичной реакции (распад  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) на вторичную (N-монооксидирование 4-этилпиридина).

Впервые в системе когерентно-синхронизированных реакций из 4-винилпиридина получен N-монооксид 4-винилпиридина и с помощью уравнения детерминанты дана количественная оценка индуцирующего

действия первичной реакции (распад  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) на вторичную (N-монооксидирование 4-винилпиридина).

В системе когерентно-синхронизированных реакций из пиперидина получен пиридин и с помощью уравнения детерминанты дана количественная оценка индуцирующего действия первичной реакции (распад  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) на вторичную (дегидрирование пиперидина).

Впервые в системе когерентно-синхронизированных реакций из 2-пиколина получен 2,2-дипиридил и с помощью уравнения детерминанты дана количественная оценка индуцирующего действия первичной реакции (распад  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) на вторичную (деалкодимеризацию 2-пиколина).

Впервые проведено исследование реакции деалкодимеризации 2-пиколина пероксидом водорода на автоматизированной пилотной установке и с помощью уравнения детерминанты дана количественная оценка индуцирующего действия первичной реакции (распад  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) на вторичную (деалкодимеризацию 2-пиколина).

Впервые в системе когерентно-синхронизированных реакций из 2-пиколина получен пиридин и с помощью уравнения детерминанты дана количественная оценка индуцирующего действия первичной реакции (распад  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) на вторичную (деалкилирование 2-пиколина).

Впервые в системе когерентно-синхронизированных реакций из пиридина получен 2,2-оксидипиридил и с помощью уравнения детерминанты дана количественная оценка индуцирующего действия первичной реакции (распад  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) на вторичную, окисление пиридина.

Предложен новый эффективный метод получения практически важных пиридиновых оснований: 4-винилпиридина, N-монооксид 4-винилпиридина, 2,2-дипиридила, пиридина, 2,2-оксидипиридила. Синтезы этих соединений, осуществленные по предложенному методу, защищены соответствующими авторским свидетельством СССР и патентами Азербайджанской Республики.

**Практическая ценность.** В результате исследований установлена способность пероксида водорода индуцировать свободно-радикальные реакции окисления пиридина и его производных. Варьирование условий реакции в широком интервале изменяет направление процесса: в области температур 200-500°C проявляются N-монооксидирующая гидроксигирующая способности пероксида водорода; в области относительно высоких температур (500-650°C) – дегидрирующее действие  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; а при

660-860°C пероксид водорода индуцирует реакции деалкилирования и деалкодимеризации.

Исследованы и разработаны принципиально новые реакции окисления пиридина и его производных пероксидом водорода в режиме когерентной синхронизации, и в результате были установлены оптимальные условия дегидрирования 4-этилпиридина и N-монооксидирования 4-этилпиридина. Экспериментально установлено, что, регулируя условия, реакцию окисления 4-этилпиридина можно направить в сторону образования либо 4-винилпиридина, либо N-монооксида 4-винилпиридина; N-монооксидирования 4-винилпиридина; дегидрирования пиперидина; деалкодимеризации и деалкилирования 2-пиколина; окисления пиридина; деалкодимеризации 2-пиколина на автоматизированной плотной установке OL-105.

На основании экспериментальных данных исследованы интерференционные кинетические кривые когерентно-синхронизированных реакций распада пероксида водорода и окисления пиридина и его производных. Предложен наиболее вероятный механизм окисления пиридина и его производных, когерентно-синхронизированных с реакцией распада пероксида водорода по свободно-радикальному цепному механизму, в котором ключевую роль в окислении субстрата играет  $\text{HO}_2\cdot$ -радикал. Дана количественная оценка индуцирующего действия первичной реакции (распад пероксида водорода) на вторичную (окисление пиридинового основания), основную реакцию, которая была выполнена с помощью уравнения детерминанты.

На примере когерентно-синхронизированного окисления пиридина, 4-этилпиридина, 4-винилпиридина, 2-пиколина и пиперидина (моделирующих фрагменты природных соединений – алкалоидов) показана возможность его применения для селективного окисления также и природных соединений в препаративных целях, а возможно, и в более широком масштабе.

Достоинством когерентно-синхронизированных реакций окисления пиридина и его производных пероксидом водорода является то, что процесс протекает при атмосферном давлении, без применения катализаторов, с относительно большим выходом целевого продукта и высокой селективностью.

**Апробация диссертационной работы.** Основные материалы диссертации докладывались и обсуждались на: III Республиканской конференции молодых ученых-химиков, посвященной 80-летию академика

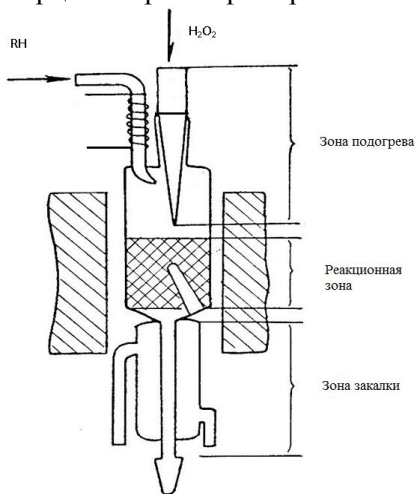
М.Ф.Нагиева (Баку,1988); IV и V Бакинских Международных Мамедалиевских Нефтехимических Конференциях (Баку, 2000, 2002); XIV Ulusal Kimya Kongresi (10-15 Eylül, 2000, Diyarbakir, Turkiye); конференции, посвященной столетнему юбилею академика Г.Б.Шахтахтинского (Баку, 2000); XV Ulusal Kimya Kongresi (4-7 Eylül, 2001, İstanbul, Turkiye); Second European Catalysis Symposium (23-26 september, 2001, Pisa, Italy); 1<sup>st</sup>Aegean Physical Chemistry Days (5-7 Haziran, 2002, Bornova-Izmir, Turkiye); XI Международной конференции по химии органических и элементоорганических пероксидов. Пероксиды 2003 (Москва, 24-26 июня, 2003); Akademik M.F.Nağıyevin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş Elmi Konfrans (Bakı, sentyabr, 2003); 11<sup>th</sup> IUPAC International Symposium on Makromoleule Metal Complexes (10-13 september, 2005); VI Бакинской Международной конференции по нефтехимии, посвященной 100-летию академика Ю.Г. Мамедалиева (Баку, 27-30сентябрь, 2005); XIX Ulusal Kimya Kongresi (30 Eylül – 4 Ekim, 2005 Kuşadası, Turkiye); 2-ой и III Международных научных конференциях “Тонкий органический синтез и катализ“ (Баку, 2002, 2005.); Akademik M.F.Nağıyevin 100-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransı (Bakı, 2008); 18<sup>th</sup> International Congress of Chemical and ProcessEngineering (24-28 august, 2008, Prague, Czech Republic); XXII National Chemistry Congress (6-10 october, 2008, Mağusa K.K.T.C.); 7<sup>th</sup>European Congress of Chemical Engineering, 19<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engi-neering (28 august - 1 september, 2010, Prague, Czech Republic); 17<sup>th</sup> European Symposium on Organic Chemistry (10-15 July, 2011, Grete, Greece); на 2<sup>HD</sup> International Congress on Organic Chemistry “Advances in Heterocyclic Chemistry“(25-27 september, 2011, Tbilisi, Georgia); 20<sup>th</sup> International Cong-ress of Chemical and Process Engineering (25-28 august2012, Prague, Czech Republic); 18<sup>th</sup> European Symposium on Organic Chemistry, Esoc 2013 (July 7-12, Marsille, France); академик M.F.Nağıyevin 105-illik yubileyinəhəsr olunmuş elmi konfransı (Bakı, noyabr, 2013);21<sup>st</sup>International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2014, Prague; 17<sup>th</sup> Conference on Process integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction PRES 2014, (23-27 August, 2014), Prague, Czech Republic.

**Публикации.** Основное содержание диссертации отражено в 48 научных работах, из них 28 статей и 20 тезисов. Кроме того, получены 1авторское свидетельство СССР и 2 Патента Азербайджанской Республики.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, которое посвящено обоснованию постановки и целей исследования, 6-ти глав, заключения, выводов, списка использованной литературы отечественных и зарубежных авторов из 184 наименований, содержит 69 рисунков и 14 таблиц.

### **Экспериментальная установка и методы анализа исходных веществ и продуктов реакции**

Реакции окисления пиридина и его производных проводили в кварцевом реакторе проточного типа (рис.1). Конструкция реактора



**Рис.1.** Схема кварцевого реактора.

обеспечивает ввод паров пероксида водорода в реакционную зону по кварцевой трубке в неразложившемся виде. По другой кварцевой трубке, т.е. отдельно от пероксида водорода, в реактор подается предварительно нагретое в газообразном состоянии исходное окисляемое вещество. Закалочная зона, которая следует за реакционной зоной, располагается от нее как можно ближе. Такая система закалки используется с той целью, чтобы не дать развиваться окислению продуктов реакции за пределами реакционной зоны. Количественный анализ продуктов реакции осуществлялся методом

хроматографии. Качественное определение полученных продуктов реакции проводили с помощью ЯМР-, Масс-, УФ-, ИК-, и Хроматомасс-спектроскопии.

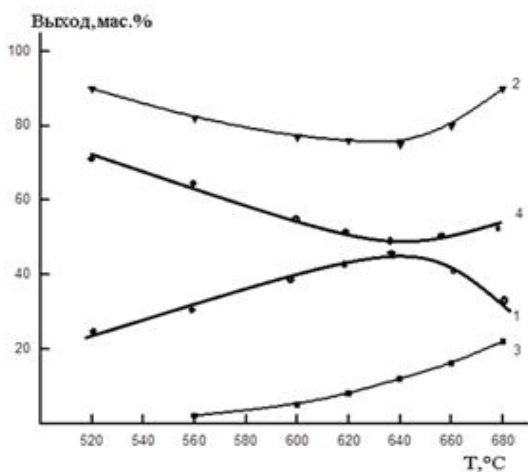
## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ 4-ЭТИЛПИРИДИНА И 4-ВИНИЛПИРИДИНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА**

**Исследование реакции дегидрирования 4-этилпиридина пероксидом водорода.** В настоящей работе приводятся экспериментальные данные дегидрирования 4-этилпиридина (4-ЭП) пероксидом водорода, по результатам которых дана количественная оценка индуцирую-



щего действия первичной реакции (распад пероксида водорода) на вторичную (окисление 4-ЭП), основную реакцию.

Проведенные в интервале температур 520–660°C эксперименты установили, что повышение температуры от 520 до 640°C сопровождается увеличением выхода 4-ВП (рис.2, кривая 1), что связано с ростом скорости генерации высокоактивных центров  $\text{HO}_2$ -радикалов при термическом распаде пероксида водорода. На это указывает и некоторое



**Рис.2.** Влияние температуры на выходы продуктов: 1– 4-ВП, 2– кислород, 3– Пиридин, 4 – Непрореагировавший 4-ЭП. Скорость подачи - 0,13 мл/ч, концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2 = 20$  мас.%, объемное соотношение 4-ЭП/  $\text{H}_2\text{O}_2 = 1:3$ .

уменьшение количества молекулярного кислорода (кривая 2) в газовой фазе. Дальнейшее повышение температуры (выше 640°C) приводит к резкому снижению выхода 4-ВП и увеличению побочного продукта – пиридина (кривая 3), одновременно растет и содержание молекулярного кислорода из-за рекомбинации  $\text{OH}$ - и  $\text{HO}_2$ -радикалов в объеме. Увеличение выхода пиридина при температурах выше 640°C связано с протеканием dealкилирования 4-ЭП и 4-ВП, о чем свидетельствует увеличение содержания углекислого газа и этана в газообразных продуктах реакции. Как видно из рис. 2, между кривыми выхода целевого продукта (кривая 1) и содержания кислорода (кривая 2), несомненно, имеется взаимосвязь, которая бесспорно свидетельствует о когерентно-синхронизированном характере реакций распада пероксида водорода и дегидрирования 4-ЭП. Эта взаимосвязь осуществляется через общий для них высокоактивный интермедиат – свободный  $\text{HO}_2$ -радикал.

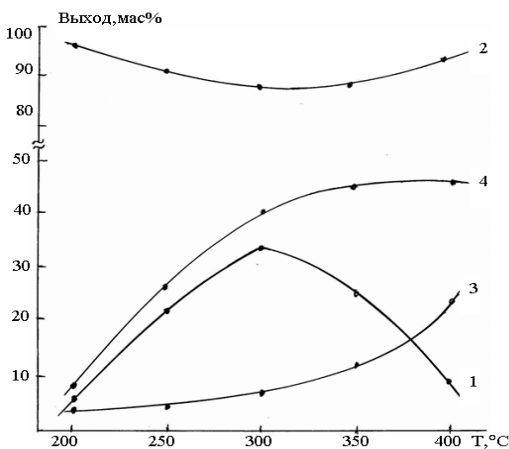
Реакцию когерентно-синхронизированного дегидрирования 4-ЭП пероксидом водорода изучали в широком интервале варьирования

уменьшение количества молекулярного кислорода (кривая 2) в газовой фазе. Дальнейшее повышение температуры (выше 640°C) приводит к резкому снижению выхода 4-ВП и увеличению побочного продукта – пиридина (кривая 3), одновременно растет и содержание молекулярного кислорода из-за рекомбинации  $\text{OH}$ - и  $\text{HO}_2$ -радикалов в объеме. Увеличение выхода пиридина при температурах выше 640°C связано с протеканием dealкилирования 4-ЭП и 4-ВП, о чем свидетельствует увеличение содержания углекислого газа и этана в

параметров процесса (скорость подачи 4-ЭП 0,06 до 1,85 мл/ч, объемное соотношение 4-ЭП:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> от 1:1 до 1:6, температура, концентрация водного раствора пероксида водорода от 5 до 30 мас.%).

В результате исследований были установлены оптимальные условия проведения реакции: T=640°C, скорость подачи 4-ЭП – 0,13мл/ч, соотношение 4-ЭП и 20%-ного водного раствора пероксида водорода – 1:3. В этих условиях образуется 46,7 мас.% 4-ВП, селективность ниже 96% .

**Исследование реакции N-моноокисления 4-этилпиридина пероксидом водорода.** При масс-спектроскопическом исследовании продуктов реакции сопряженного дегидрирования 4-ЭП в некоторых случаях, наряду с ионами, характерными для 4-ЭП и 4-ВП, наблюдали частицы с  $m/e=121$ . Появление этих частиц наблюдали в нижней области изученного интервала температур (около 500°C). Предполагалось, что обнаруженная молекула является продуктом парциального окисления



**Рис.3.** Влияние температуры на выходы продуктов реакции: (1–N-монооксид 4-ВП, 2– молекулярный кислород, 3– 4-ВП, 4– конверсия 4-ЭП). Концентрация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=30 мас.%, скорость подачи 4-ЭП = 0,18 мл/ч, объемное соотношение 4-ЭП/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> =1:3.

4-ЭП и относится к N-монооксиду 4-ВП. Действительно, снижение температуры до 200–400°C и изменение некоторых параметров реакции сопровождалось изменением механизма окисления 4-ЭП пероксидом водорода. В этом интервале температур в основном протекала реакция N-моноокисления 4-ЭП до N-монооксида 4-ВП. Как видно из рис.3 (кривая 1), максимальный выход N-монооксида 4-ВП (33 мас.%) достигается при 300°C. При повышении температуры от 200 до 300°C наблюдается увеличение выхода целевого продукта из-

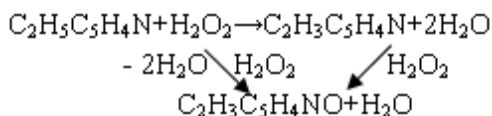
за возрастания скорости генерации активных центров при термическом распаде пероксида водорода. Снижение выхода N-монооксида 4-ВП при температурах выше 300°C связано, видимо, с тем, что при выбранных

временах контакта увеличивается концентрация радикалов  $\text{HO}\cdot$ , которые рекомбинируют с образованием воды и кислорода. Действительно, в газовой фазе продуктов реакции несколько увеличивается концентрация кислорода (рис.3, кривая 2).

Реакцию когерентно-синхронизированного N-монооксидирования 4-ЭП пероксидом водорода изучали в широком интервале варьирования параметров процесса (скорость подачи 4-ЭП от 0,12 до 0,24 мл/ч, объемное соотношение 4-ЭП/ $\text{H}_2\text{O}_2$  от 1:1 до 1:4, концентрация водного раствора пероксида водорода от 20 до 40 мас%).

Оптимальные условия N-монооксидирования 4-ЭП были установлены при широком варьировании параметров реакции (скорость подачи 4-ЭП=0,18 мл/ч, объемное соотношение 4-ЭП: $\text{H}_2\text{O}_2$ =1:3, концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  в водном растворе = 30мас.%,) в результате получен N-монооксид 4-ВП с выходом 33 мас.%. .

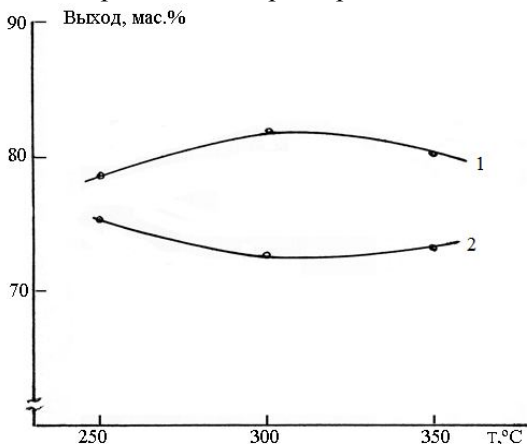
Таким образом, регулируя условия, реакцию сопряженного окисления 4-ЭП пероксидом водорода можно направить в сторону образования либо 4-ВП, либо N-монооксида 4-ВП. Полученные экспериментальные данные позволили нам предложить следующий параллельно-последовательный механизм N-монооксидирования 4-ЭП:



т.е. наряду с прямым окислением в реакционной системе, по всей вероятности, вначале протекает дегидрирование 4-ЭП до 4-ВП, а затем образовавшийся 4-ВП окисляется до N-монооксида.

**Исследование реакции N-монооксидирования 4-винилпиридина пероксидом водорода.** Для прямого доказательства протекания N-монооксидирования 4-ЭП с образованием в качестве промежуточного продукта 4-ВП по последовательному механизму было проведено экспериментальное исследование окисления 4-ВП. В условиях, идентичных условиям окисления 4-ЭП, было осуществлено монооксидирование 4-ВП пероксидом водорода и получен N-монооксид 4-ВП. Исследование влияния температуры на реакцию N-монооксидирования 4-ВП в интервале 250–350°C показало, что максимальный выход N-монооксида 4-ВП, равный 82мас.%, достигается при 300°C (рис.4, кривая 1).

Повышение температуры от 250 до 300°C способствует незначительному увеличению выхода целевого продукта в связи с небольшим увеличением скорости генерации активных центров при термическом распаде пероксида водорода. Снижение выхода N-монооксида 4-ВП при температурах ниже 300°C, видимо, связано с тем, что значительная часть пероксида водорода разлагается на стенках реактора до конечных



**Рис.4.** Влияние температуры на выходы продуктов реакции: (1– N-монооксид 4-ВП, 2– молекулярный кислород). Концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  – 30 мас.%, скорость подачи 4-ВП – 18 мл/ч, объемное соотношение  $4\text{-ВП}:\text{H}_2\text{O}_2 = 1:3$ .

этом свидетельствует тот факт, что в газовой части продуктов реакции наблюдается некоторое увеличение количества молекулярного кислорода (рис.4, кривая 2). Это указывает на когерентно-синхронизированный характер двух сложных реакций – распада пероксида водорода, в результате которого накапливаются в системе активные центры –  $\cdot\text{OH}$ - и  $\text{HO}_2\cdot$ -радикалы и N-монооксидирования 4-ВП.

Реакцию когерентно-синхронизированного N-монооксидирования 4-ВП пероксидом водорода изучали в широком интервале варьирования параметров (скорость подачи 4-ВП от 0,12 до 0,26 мл/ч, объемное соотношение  $4\text{-ВП}:\text{H}_2\text{O}_2$  от 1:1 до 1:4, концентрация водного раствора пероксида водорода от 20 до 40 мас%).

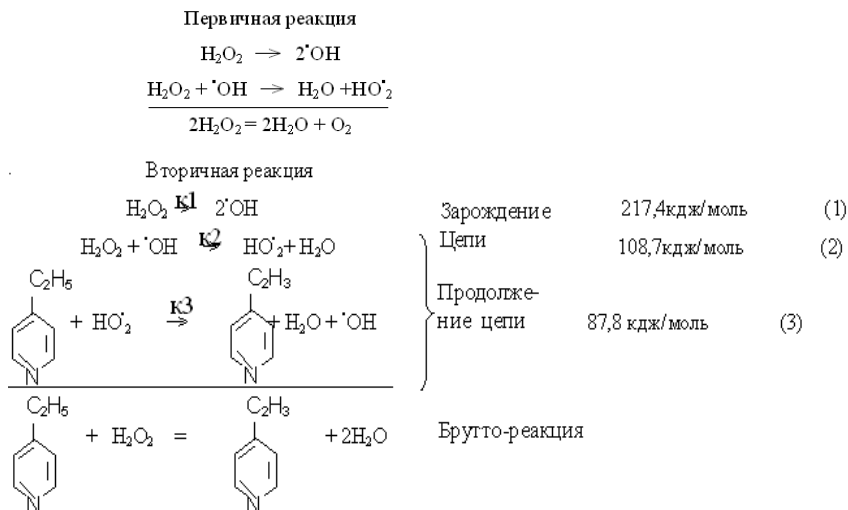
продуктов ( $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$ ), так как известно, что ниже 400°C пероксид водорода распадается гетерогенно (без взаимодействия с углеводородом) и концентрация активных частиц в объеме падает. При повышении температуры от 300 до 350°C наблюдается также некоторое уменьшение выхода N-монооксида 4-ВП. Такое изменение, видимо, связано с тем, что при этих условиях увеличивается концентрация  $\text{HO}_2\cdot$ -радикалов, которые рекомбинируют между собой с образованием воды и молекулярного кислорода. Об

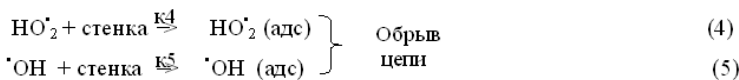
В результате исследований установлены оптимальные условия N-монооксидирования 4-ВП– температура 300°C, скорость подачи 4- ВП – 18 мл/ч, концентрация H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в водном растворе 30 мас.%, при которых образуется наибольшее количество N-монооксида 4-ВП, равное 82 мас.%, с максимальной селективностью (98%).

Таким образом, рассматривая кривые (рис. 2–4) окисления 4-ЭП и 4-ВП, наблюдаем взаимосвязь между кривыми выхода целевого продукта (кривая 1) и содержания молекулярного кислорода (кривая 2), что бесспорно, свидетельствует о когерентно-синхронизированном характере реакций распада пероксида водорода и окисления 4-ЭП либо 4-ВП. Эта взаимосвязь осуществляется через общий для них высокоактивный интермедиат – свободный радикал HO<sup>•</sup><sub>2</sub>.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА КОГЕРЕНТНО-СИНХРОНИЗИРОВАННЫХ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ 4-ЭТИЛПИРИДИНА И 4-ВИНИЛПИРИДИНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

**Кинетика и механизм реакции дегидрирования 4-этилпиридина пероксидом водорода.** На основании экспериментальных и теоретических исследований, нами предложен наиболее вероятный механизм когерентно-синхронизированных реакций распада пероксида водорода и дегидрирования 4-ЭП по свободно-радикальному цепному механизму, в котором ключевую роль в дегидрировании субстрата играет HO<sup>•</sup><sub>2</sub>-радикал:





В механизме образования 4-ВП не учтена реакция замещения с участием радикала  $\cdot\text{OH}$ , которая может привести к образованию радикала  $\cdot\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$ . Это объясняется тем, что при образовании такого радикала должны были бы выделиться молекулярный водород, продукты окислительного крекинга и другие соединения, а они не были обнаружены. Кроме того, разложение пероксида водорода в газовой фазе является одной из наиболее исследованных реакций, которая протекает по механизму, включенному в приведенную выше схему.

Как уже отмечалось выше, в механизме образования 4-ВП не учтена реакция замещения с участием радикалов  $\cdot\text{OH}$ , т.к. было найдено, что в газовой фазе концентрация  $\text{HO}\cdot_2$ -радикалов на много порядков превышает концентрацию  $\cdot\text{OH}$ -радикалов.

На базе цепной неразветвленной схемы превращения 4-ЭП в 4-ВП было выведено дифференциальное уравнение, учитывающее расход исходных веществ и образование продуктов реакции:

$$- \frac{dN_{A_1}}{dV} = k_3 C_{A_1} C_{R_2}, \quad (6)$$

а также дифференциальные уравнения, соответственно, для концентраций свободных радикалов  $\text{HO}\cdot_2$  и  $\cdot\text{OH}$ :

$$\frac{dC_{R_2}}{dt} = -k_2 C_{A_2} C_{R_1} + k_3 C_{A_1} C_{R_2} + k_4 C_{R_2}, \quad (7)$$

$$\frac{dC_{R_1}}{dt} = -k_1 C_{A_2} + k_2 C_{A_2} C_{A_1} - k_3 C_{A_1} C_{R_2}, \quad (8)$$

решая которые, можно вывести уравнение

$$-\frac{dN_{A1}}{dV} = \frac{K_1}{K_4} \frac{K_3}{C_{A1}C_{A2}} = K_{эфф} C_{A1}C_{A2} \quad (9)$$

где  $A_1$  – актор 4-ЭП,  $A_2$  –  $H_2O_2$ ,  $V$  – объем реакционной зоны;  $N_{A1}$  – текущая молярная скорость 4-ЭП, моль/ч;  $k_1, k_3, k_4$  – константы скоростей зарождения, продолжения и обрыва цепей соответственно; начальные параметры  $V=0, N_{A1}=N_{A1}^0; 0 \leq V \leq 2 \text{ см}^3$ .

На основании кинетического уравнения (6) были рассчитаны энергии активации элементарных стадий дегидрирования 4-ЭП.

Реакции	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
$E_1$ ккал/моль	52,0	5,0	6,2	8,0	7,0

Исходя из кинетического уравнения (9), выведенного из цепного механизма, были также вычислены эффективная константа скорости брутто-реакции, константы скорости, энергии активации и предэкспоненциальные множители отдельных элементарных стадий цепного процесса.

В таблице 1 приведены значения предэкспоненциальных множителей, энергии активации элементарных реакций.

**Таблица 1.**

**Значения предэкспоненциальных множителей, энергии активации элементарных реакций.**

Индекс реакции	$\lg A$	$E$ кДж/моль
1	13,0 сек <sup>-1</sup>	200,9 (литературные данные)
2	10,6 см <sup>3</sup> моль <sup>-1</sup> · сек <sup>-1</sup>	20,9 (литературные данные)
3	10,8 см <sup>3</sup> моль <sup>-1</sup> · сек <sup>-1</sup>	42,6
4	0,5 сек <sup>-1</sup>	33,4 (литературные данные)
5	0,5 сек <sup>-1</sup>	29,3 (литературные данные)

Для определения энергии активации реакции, по найденным значениям  $k_{эфф}$  (табл.2) в интервале температур 793-913°K, нами построена аррениусовская зависимость для брутто-реакции дегидрирования 4-ЭП

**Таблица 2.**

**Эффективные константы скорости реакции дегидрирования 4-ЭП.**

Т, К	$k_{эфф} \cdot 10^3$ , см <sup>3</sup> /моль·сек	$C_{A1} \cdot 10^{-7}$ , моль/см <sup>3</sup>	$C_{A2} \cdot 10^{-7}$ , моль/см <sup>3</sup>	$W \cdot 10^{-7}$ , моль/см <sup>3</sup> ·сек
793	16,3	6,8	18,0	0,19 ± 0,02
833	33,3	6,3	15,0	0,31 ± 0,02
873	59,3	5,1	13,1	0,41 ± 0,01
893	73,1	4,9	13,2	0,47 ± 0,01
913	91,3	4,4	12,7	0,51 ± 0,01

пероксидом водорода. При этом  $\lg k_{эфф}$  имел линейную зависимость от  $1/T$  (рис.5). По наклону этой прямой определяли энергию активации по формуле:

$$E = 4,57 ( \operatorname{tg} \alpha ) \varepsilon,$$

где  $\alpha$  – угол наклона прямой к оси абсцисс;

$\varepsilon$  – отношение масштаба по оси абсцисс к масштабу по оси ординат; численное значение его равно 214 кДж/моль.

Для дополнительного подтверждения правильности выбранного механизма реакции нами, по предложенной схеме, вычислено теорети-

$$E_{эфф}^{теор} = E_1 + E_3 - E_4 = 209,8 \text{ кДж/моль},$$

**E**

ческое значение энергии активации (  $E_{эфф}^{теор} = 209,8 \text{ кДж/моль}$  )

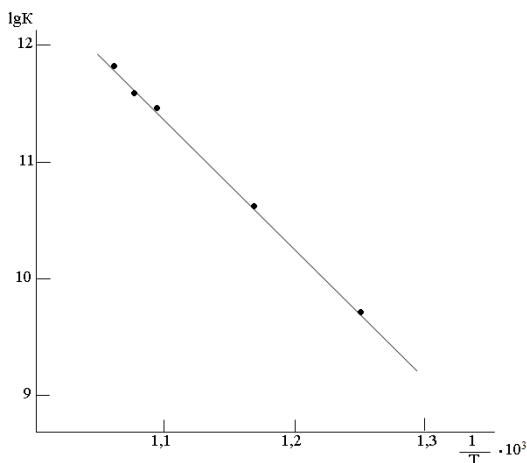
где  $E_1$ – энергия активации реакции зарождения цепей;

$E_3$ – энергия активации продолжение цепей;

$E_4$ – энергия активации обрыва цепей.



Значение  $E_1$  было принято соответственно эндотермичности этой элементарной реакции, равным 217,4 кДж/моль, а энергия активации реакции продолжения цепей  $E_3$  определена с помощью полуэмпирического уравнения Поляни-Семенова и составляла 25,8 кДж/моль.



**Рис. 5.** Зависимость эффективной константы скорости реакции дегидрирования 4-ЭП от температуры.

Поскольку в реакции обрыва цепей  $E_4$  учитываются лишь линейные обрывы, связанные с гибелью на стенках реактора свободного радикала  $\text{HO}\cdot_2$ , то для этой реакции принято нами значение 33,4 кДж/моль согласно литературным данным. Вычисленное теоретическое значение эффективной энергии активации находится в хорошем согласии со значением  $E_{\text{эфф}}^{\text{теор}}$  и  $\Delta E$  между ними составляла 4,2 кДж/моль.

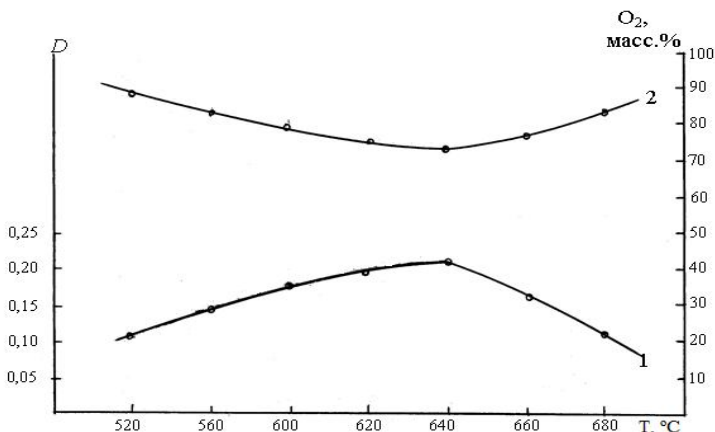
Экспериментальные и теоретические исследования реакции дегидрирования 4-ЭП пероксидом водорода позволили выявить наиболее вероятный механизм протекания реакции, в котором ключевую роль в окислении субстрата играет  $\text{HO}\cdot_2$ -радикал, образующийся в результате разложения пероксида водорода. Реакция разложения пероксида водорода (первичная) индуцирует вторичную (окисление 4-ЭП).

С этих позиций количественно оценим индуцирующее действие первичной реакции (распад пероксида водорода) на вторичную, основную реакцию, которая выполняется с помощью уравнения детерминанты:

$$D = v (r_1 / r + r_2 / r)^{-1}, \quad (10)$$

где  $v$  – стехиометрический коэффициент,  $r_1$  и  $r_2$  – скорости расходования актора ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) в первичной и вторичной реакциях, соответственно,  $r$  – скорость расходования акцептора (субстрата).

Подставляя в уравнение (10) значения  $r_1=0,00194$  моль/ч,  $r_2=0,00053$  моль/ч,  $\nu=1$ , получим  $D=0,21$  [условия дегидрирования 4-ЭП:  $T=640^\circ\text{C}$ , скорость подачи 4-ЭП=0,13 мл/ч, скорость подачи  $\text{H}_2\text{O}_2=0,39$  мл/ч, концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  в водном растворе = 20 мас.% (рис.2)]. С помощью этой величины можно оценить эффективность индуцирующего действия первичной реакции (распад пероксида водорода) на вторичную (дегидрирование 4-ЭП). Найденное значение (оптимальное условие дегидрирования 4-ЭП)  $D=0,21$ , согласно шкале химической интерференции, находится в области химического сопряжения, имея в виду, что в пределе для когерентно-синхронизированных реакций  $D \rightarrow 1$ .



**Рис.6.** Влияние температуры на величину  $D$  (1) и кислорода (2). Скорость подачи 4-ЭП=0,13 мл/ч, объемное соотношение 4-ЭП: $\text{H}_2\text{O}_2=1:3$ , концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2=20$  мас.%.

Как видно из рис. 6, повышение температуры от 520 до 640°C приводит к возрастанию значения  $D$  от 0,121 до 0,21, что связано с ростом скорости генерации высокоактивных центров –  $\text{HO}_2\cdot$ -радикалов при термическом распаде пероксида водорода, и действие первичной реакции на вторичную ускоряется. На это указывает и некоторое уменьшение количества кислорода (кривая 2) в газовой части продуктов реакции. Выше температуры 640°C значение  $D$  от 0,21 уменьшается до

0,12 (кривая 1) и резко увеличивается содержание молекулярного кислорода (кривая 2) из-за рекомбинации радикалов.

С использованием уравнения (10) вычислены значения детерминанты для каждого эксперимента (таблица 3) реакции дегидрирования 4-ЭП при помощи пероксида водорода, которые находились в интервале

Таблица 3.

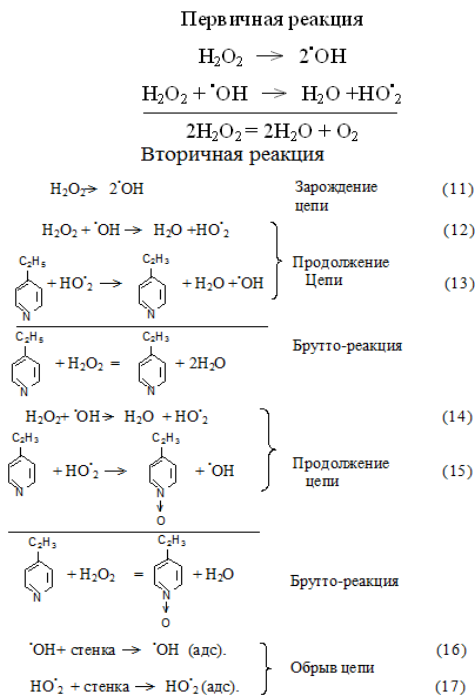
**Влияние параметров процесса на величину  $D$**

№	T, °C	Скорость подачи 4-ЭП, мл/ч	Конц. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , масс. %	Объемное соотнош. 4-ЭП: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Выход 4-ВП, мас. %	Скорость подачи, моль/ч		Величина $D$
						4-ЭП	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
1	640	0,06	20	1:3	32,5	0,0002	0,0009	0,18
2	640	0,13	20	1:3	46,0	0,00053	0,00194	0,21
3	640	0,26	20	1:3	39,0	0,0009	0,0041	0,17
4	640	0,39	20	1:3	34,0	0,0012	0,0062	0,16
5	640	0,78	20	1:3	28,2	0,0019	0,0129	0,12
6	640	1,57	20	1:3	18,3	0,0025	0,0271	0,08
7	640	1,89	20	1:3	9,0	0,0015	0,0344	0,04
8	640	0,13	20	1:1	10,0	0,0001	0,0007	0,12
9	640	0,13	20	1:2	28,0	0,0003	0,0013	0,18
10	640	0,13	20	1:3	46,0	0,00053	0,00194	0,21
11	640	0,13	20	1:4	34,2	0,0004	0,0029	0,121
12	640	0,13	20	1:5	30,1	0,0003	0,0038	0,073
13	640	0,13	20	1:6	21,4	0,0002	0,0047	0,041
14	640	0,13	5	1:3	14,1	0,0002	0,00055	0,272
15	640	0,13	10	1:3	24,3	0,0003	0,0009	0,25
16	640	0,13	15	1:3	37,1	0,0004	0,0014	0,22
17	640	0,13	20	1:3	46,0	0,00053	0,00194	0,213
18	640	0,13	25	1:3	39,2	0,0004	0,0027	0,12
19	640	0,13	30	1:3	31,0	0,0003	0,0035	0,086
20	520	0,13	20	1:3	26,5	0,0003	0,0022	0,121
21	560	0,13	20	1:3	32,1	0,00035	0,00215	0,140
22	600	0,13	20	1:3	37,2	0,00041	0,00209	0,164
23	620	0,13	20	1:3	44,2	0,00049	0,00201	0,195
24	640	0,13	20	1:3	46,0	0,00053	0,00194	0,213
25	660	0,13	20	1:3	39,8	0,0004	0,0021	0,160
26	680	0,13	20	1:3	31,6	0,0003	0,0022	0,121

0,04 – 0,27 и не превышали 1 (условия, при которых выполняется химическое сопряжение).

**Предполагаемый механизм селективного N-моноокисления 4-этилпиридина пероксидом водорода.** Результаты экспериментальных исследований реакции окисления 4-ЭП пероксидом водорода

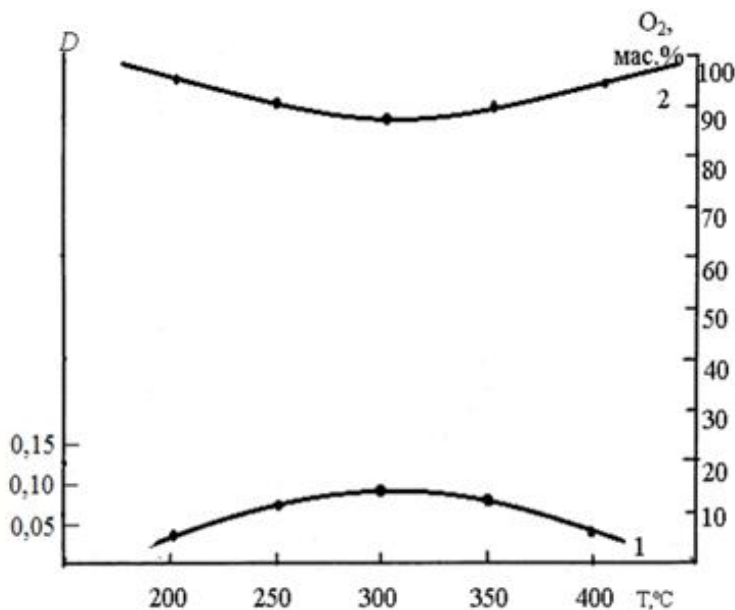
дали возможность предложить радикально-цепной механизм превращения 4-ЭП в N-монооксид 4-ВП:



Из предложенной схемы превращения 4-ЭП в N-монооксид 4-ВП не трудно заметить, что разложение пероксида водорода (первичная реакция) своим протеканием индуцирует вторичные реакции (дегидрирование 4-ЭП в 4-ВП и окисление 4-ВП до N-монооксида 4-ВП). В этом плане, используя уравнение детерминанты (10), выясним, выполняется ли условие химического сопряжения между реакцией распада пероксида водорода и окисления 4-ЭП. Для этого, подставляя в уравнение (10) значение  $\Gamma^1=0,0048$  моль/ч,  $\Gamma^2=0,0005$  моль/ч и  $\nu=1$ , получим  $D=0,10$  [условия окисления 4-ЭП до N-монооксида 4-ВП:  $T=300^\circ\text{C}$ , скорость подачи 4-ЭП=0,18 мл/ч, скорость подачи  $\text{H}_2\text{O}_2=0,54$  мл/ч), концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2=30$  мас.% (рис.3)], которое, согласно шкале химической интерференции, находится в области химического сопряжения, при котором первичная реакция (распад  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) своим течением ускоряет вторичную (окисление 4-ЭП). В оптимальных условиях окисления 4-ЭП пероксидом водорода, вычисленное экспериментальное значение  $D=0,10$ , которое, согласно шкале

детерминанты, находится в области химического сопряжения, так как знаем, что в пределе для когерентно-синхронизированных реакций  $D \rightarrow 1$ .

Из рис.7 видно, что изменение температуры от 200 до 300°C приводит к увеличению значения  $D$  от 0,02 до 0,10 (рис 7, кривая 1), что связано с ростом скорости генерации высокоактивных центров  $\text{HO}_2\cdot$ -радикалов при термическом распаде пероксида водорода, и действие первичной реакции на вторичную ускоряется. На это указывает и некоторое



**Рис.7.** Влияние температуры на величину  $D$  (1) и количество молекулярного кислорода (2). Скорость подачи 4-ЭП=0,18 мл/ч, объемное соотношение 4-ЭП: $\text{H}_2\text{O}_2$ =1:3, концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 30 мас.%.

уменьшение количества молекулярного кислорода (рис.7, кривая 2) в газовой части продуктов реакции. Дальнейшее повышение температуры от 300 до 400°C приводит к уменьшению значения  $D$  от 0,10 до 0,05 (кривая 1) и резкому увеличению количества молекулярного кислорода (кривая 2), что связано с рекомбинацией радикалов, ответственных за

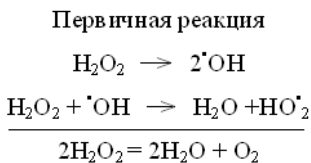
накопление целевого продукта. Используя уравнение (10), вычислили значения детерминанты для каждого эксперимента (таблица 4) реакции N-монооксидирования 4-ЭП.

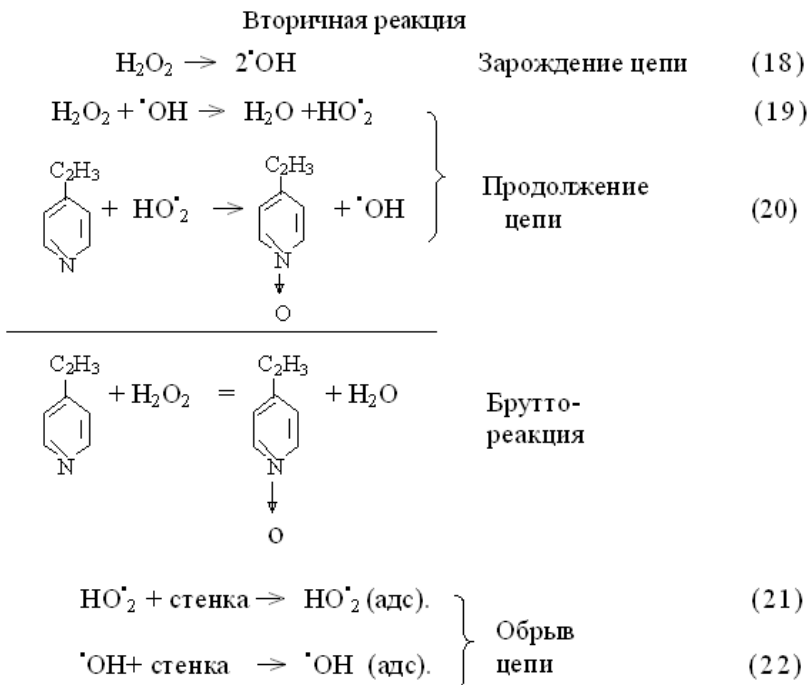
**Таблица 4.**  
**Влияние параметров процесса на величину  $D$**

№	T, °C	Скорость подачи 4-ЭП, мл/ч	Конц. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , масс. %	Объемное соотнош. 4-ЭП:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Выход N-монооксида 4-ВП, %	Скорость подачи, моль/ч		Величина $D$
						4-ЭП	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
1	300	0,18	20	1:3	4,5	0,0007	0,0033	0,021
2	300	0,18	25	1:3	22,4	0,0004	0,0039	0,093
3	300	0,18	30	1:3	33,0	0,00053	0,00477	0,10
4	300	0,18	40	1:3	27,6	0,00039	0,00694	0,064
5	300	0,12	30	1:3	26,1	0,0003	0,0032	0,086
6	300	0,18	30	1:3	33,0	0,00053	0,00477	0,10
7	300	0,23	30	1:3	23,8	0,0005	0,0068	0,075
8	300	0,26	30	1:3	8,0	0,0002	0,0074	0,026
9	200	0,18	30	1:3	4,0	0,00006	0,0052	0,011
10	250	0,18	30	1:3	21,0	0,0004	0,005	0,057
11	300	0,18	30	1:3	33,0	0,00053	0,00477	0,10
12	350	0,18	30	1:3	26,0	0,0004	0,0049	0,076
13	400	0,18	30	1:3	7,0	0,0001	0,0052	0,019

при помощи пероксида водорода, которые находятся в интервале 0,01 – 0.10 и не превышали 1.

**Предполагаемый механизм селективного N-монооксидирования 4-винилпиридина пероксидом водорода.** На основании результатов экспериментальных данных и в согласии с известным механизмом когерентно-синхронизированного окисления углеводов пероксидом водорода предлагается свободно-радикальный механизм N-монооксидирования 4-ВП:



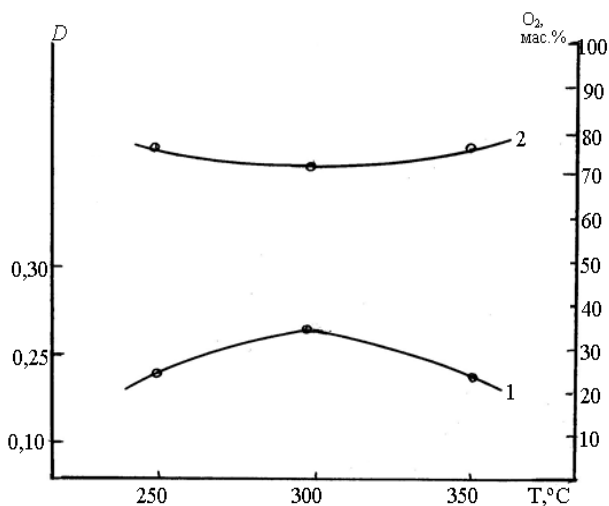


Предлагаемая схема превращения 4-ВП в N-монооксид 4-ВП предусматривает распад пероксида водорода (первичная реакция), в результате чего в системе накапливаются  $\text{HO}_2\cdot$ -радикалы, которые расходуются, образуя N-монооксид 4-ВП (вторичная реакция). Общим связующим соединением обеих реакций является  $\text{HO}_2\cdot$ -радикал. Из приведенного можно сделать вывод, что эти реакции взаимосвязаны и протекают синхронно, т.е когерентно-синхронизированны. Для окончательного вывода необходимо с помощью уравнения (10) и экспериментальных данных вычислить значение детерминанты ( $D$ ) и по шкале определить, в какой области оно находится.

Используя уравнение детерминанты (10) и подставляя в нее значения  $\gamma^1 = 0,0039$  моль/ч и  $\gamma^2 = 0,0014$  моль/ч, а также  $\nu = 1$ , получим  $D = 0,264$  [условия N-монооксидирования 4-ВП:  $T=300^\circ\text{C}$ , скорость подачи 4-ВП = 0,18 мл/ч, концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2 = 30$  мас.% (рис.4)], которое, согласно шкале химической интерференции находится в области

химического сопряжения, когда первичная реакция (распад пероксида водорода) своим течением ускоряет вторичную N-монооксидирование 4-ВП). Вычисленная величина  $D=0,264$ , бесспорно, является количественной характеристикой химического сопряжения и главными высокоактивными центрами в системе являются  $\text{HO}_2\cdot$ -радикалы.

Влияние температуры на величину  $D$  показано на рисунке 8.



**Рис.8.** Влияние температуры на величину  $D$  (1), кислород (2). Скорость подачи 4-ВП=0,18 мл/ч, концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2 = 30\text{мас.}\%$ , объемное соотношение 4-ВП: $\text{H}_2\text{O}_2 = 1:3$ .

Рассматривая кривые 1 и 2 рис.8, можно заметить, что повышение температуры от 250 до 300°C приводит к увеличению величины  $D$  от 0,245 до 0,264 (кривая 1). Объясняется это возрастанием скорости генерации активных центров при термическом распаде пероксида водорода. Наблюдается некоторое уменьшение количества молекулярного кислорода в системе (кривая 2). Дальнейшее повышение температуры от 300 до 350°C, снижает величину  $D$  (кривая 1)

и повышает количество кислорода (кривая 2). Видимо, это связано с тем, что при выбранных временах контакта увеличивается концентрация  $\text{HO}_2\cdot$ -радикалов, которые рекомбинируют с образованием воды и молекулярного кислорода.

С помощью уравнения детерминанты (10) и экспериментальных данных вычислены величины  $D$  для каждого эксперимента, которые лежат в области 0,18–0,36 (таблица 5), что бесспорно, является количественной характеристикой химического сопряжения, когда распад пероксида водорода (первичная реакция) индуцирует протекание реакции N-монооксидирования 4-ВП (вторичная реакция). Обе эти реакции взаи-



мосвязаны общим высокоактивным центром  $\text{HO}_2\cdot$ -радикалом и протекают синхронно, т.е. когерентно – синхронизированно.

Таблица 5.

**Влияние параметров процесса на величину  $D$**

№	T, °C	Скорость подачи 4-ВП, мл/ч	Конц. $\text{H}_2\text{O}_2$ , масс. %	Объемное соотнош. 4-ВП: $\text{H}_2\text{O}_2$	Выход N-моно-оксида 4-ВП, мас. %	Скорость подачи, моль/ч		Величина $D$
						4-ВП	$\text{H}_2\text{O}_2$	
1	300	0,12	30	1:3	83,5	0,0007	0,0027	0,23
2	300	0,18	30	1:3	82,0	0,0014	0,0039	0,264
3	300	0,23	30	1:3	79,0	0,0017	0,005	0,254
4	300	0,26	30	1:3	68,0	0,0017	0,006	0,221
5	250	0,18	30	1:3	78,5	0,0013	0,004	0,245
6	300	0,18	30	1:3	82,0	0,0014	0,0039	0,264
7	350	0,18	30	1:3	80,5	0,00129	0,00401	0,243
8	300	0,18	20	1:3	73,0	0,00124	0,00216	0,36
9	300	0,18	25	1:3	78,2	0,00132	0,003	0,31
10	300	0,18	30	1:3	82,0	0,0014	0,0039	0,264
11	300	0,18	40	1:3	77,0	0,00131	0,00603	0,18

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПИПЕРИДИНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА**

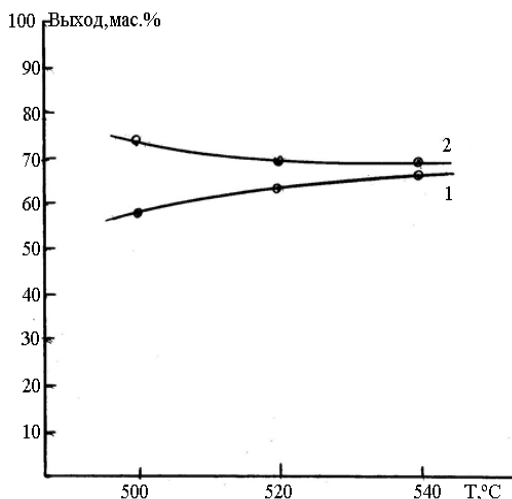
**Исследование реакции дегидрирования пиперидина пероксидом водорода.** Одним из практических приложений принципа когерентно-синхронизированного окисления может стать превращение природных соединений в препаративных целях, а возможно, и в более широком масштабе. Однако для перехода к более сложным азотсодержащим гетероциклическим соединениям, близким по химическому строению к природным, необходимо исследовать соответствующие реакции с участием отдельных их фрагментов.

С этой целью нами была изучена реакция дегидрирования пиперидина (ПП), являющегося фрагментом многих алкалоидов. Проведенные эксперименты показали, что в реакции дегидрирования ПП в интервале

500–540<sup>0</sup>С, в основном, образуется пиридин с высокой селективностью (рис.9).

В результате исследований выявлены оптимальные условия дегидрирования ПП (скорость подачи ПП = 1.56 мл/ч, концентрация Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>– 25 мас.% и объемное соотношение ПП:Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>=1:3), при которых достигнут сравнительно большой выход пиридина (65.2 мас%) с селективностью не ниже 98%.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что пиперидиновое кольцо дегидрируется в более мягких условиях, чем боковая



**Рис.9.** Влияние температуры на выход пиридина (1) и кислорода (2). Скорость подачи ПП = 1,56 мл/ч, конц.Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub> = 25мас.%, об. соотношение ПП: Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>=1:3.

углеводородная цепь, и что этим способом из соответствующих алкилпиперидинов могут быть синтезированы алкил-, алкенилпиридины и их N-монооксиды.

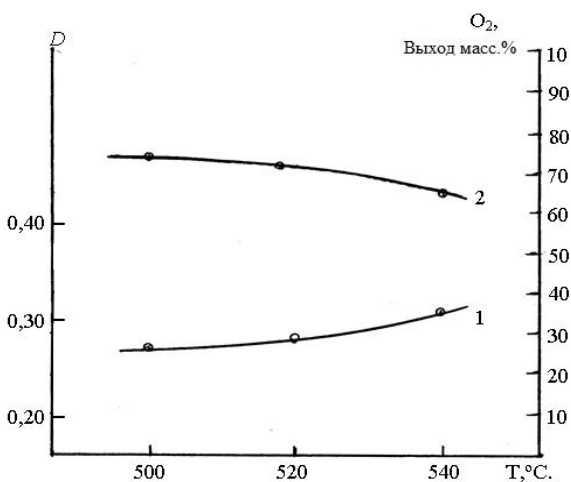
Представляет интерес выявление влияния параметров процесса на величину *D* и, как следствие, на индуцирующее действие первичной реакции на вторичную. Данные этих исследований также дадут возможность предложить механизм дегидрирования ПП пероксидом водорода.

Применив уравнение (10) и подставив значения  $v = 1$ ,  $r_1 = 0.0241$  моль/ч,

$r_2 = 0.0111$  моль/ч, рассчитали значение  $D = 0.32$  количественную оценку [для оптимального условия (рис.8)] индуцирующего действия первичной реакции (распада пероксида водорода) на вторичную, основную, реакцию (дегидрирования ПП).

Как видно из рис.10, повышение температуры от 500 до 540<sup>0</sup>С увеличивает величину *D* от 0,24 до 0,3 (рис.10, кривая 1), а количество молекулярного кислорода несколько уменьшается. Это объясняется

увеличением количества высокоактивных центров –  $\text{HO}_2\cdot$ -радикалов, вклад которых в участие во вторичной реакции (дегидрировании ПП) становится более сильным.



**Рис.10.** Влияние температуры на величину  $D$  (1) и кислорода (2), скорость подачи ПП = 1,56мл/ч, концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2=25\%$ , об. соотнош. ПП: $\text{H}_2\text{O}_2$  = 1:3.

Таким образом, дана количественная оценка индуцирующего действия первичной реакции на вторичную, основную реакцию, которая выполнена с помощью уравнения детерминанты (10). Величины  $D$  определены для каждого эксперимента (Таблица 6).

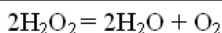
Согласно шкале химической интерференции можно утверждать, что они находятся в области химического сопряжения (0,28-0,30), имея в виду, что для когерентно-синхронизированных процессов  $D \rightarrow 1$ .

**Таблица 6**  
**Зависимость величины  $D$  от температуры и скорости подачи ПП**

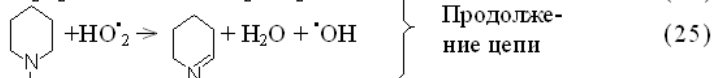
T, °C	Скорость подачи, моль/ч.		Выход пиридина, % масс.	Величина $D$
	ПП	$\text{H}_2\text{O}_2$		
500	0,0171	0,0373	61,2	0,28
500	0,0114	0,025	54,2	0,26
520	0,0171	0,0373	63,0	0,28
520	0,0114	0,025	60,5	0,27
540	0,0171	0,0373	65,0	0,30
540	0,0114	0,025	62,6	0,29

**Предполагаемый механизм дегидрирования пиперидина пероксидом водорода.** На основании полученных экспериментальных данных, нами предложена наиболее вероятная, свободно-радикальная цепная схема превращения ПП в пиридин:

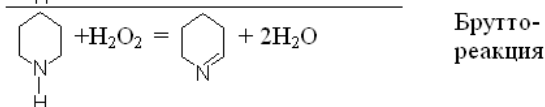
Первичная реакция



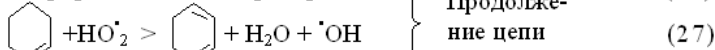
Вторичная реакция



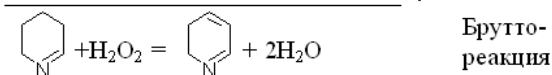
Продолже-  
ние цепи



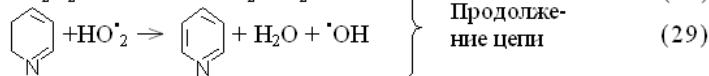
Брутто-  
реакция



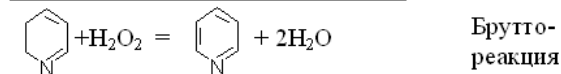
Продолже-  
ние цепи



Брутто-  
реакция



Продолже-  
ние цепи



Брутто-  
реакция



Обрыв  
цепи

Рассматривая схему превращения ПП в пиридин при помощи пероксида водорода можно заметить, что предполагаемый механизм аналогичен

механизму когерентно-синхронизированного окисления других углеводов, в частности циклогексана, с той лишь разницей, что в данном случае происходит последовательное дегидрирование ПП в пиридин. Поэтому в процессе реакции можно было ожидать образование продуктов неполного дегидрирования ПП (тетрагидропиперидина, дигидропиперидина). Однако масс-спектральный анализ продуктов реакции показал отсутствие этих продуктов. Подобное явление (отсутствие продуктов неполного дегидрирования) наблюдалось также при каталитическом дегидрировании ПП N-монооксидами гетероциклического ряда (из имеющихся литературных источников). Отсутствие продуктов неполного дегидрирования пиперидина, по видимому связано с тем, что частично дегидрированное кольцо ПП (например, дигидропиперидин) подвергается дальнейшему превращению легче, чем сравнительно малоактивное, более насыщенное пиперидиновое кольцо.

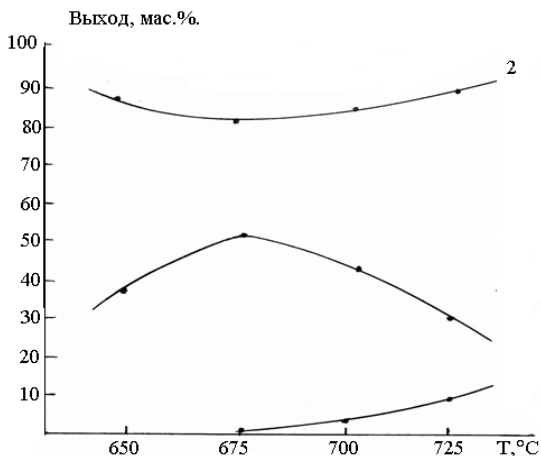
Таким образом, экспериментальные и теоретические исследования позволили предложить наиболее вероятный механизм когерентно-синхронизированной реакции дегидрирования пиперидина пероксидом водорода, в котором основную роль в окислении ПП играет свободный  $\text{HO}_2\cdot$ -радикал.

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ 2-ПИКОЛИНА В 2,2-ДИПИРИДИЛ И ПИРИДИН ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА.**

**Исследование реакции деалкодимеризации 2-пиколина пероксидом водорода.** Как было показано выше, область селективного образования 4-ВП при когерентно-синхронном дегидрировании 4-ЭП находится в интервале от 520 до 640°C, а при 640°C и выше наряду с целевым продуктом в значительном количестве образуется продукт деалкилирования – пиридин (рис.2). Поэтому с целью изучения реакций деалкилирования пиридиновых оснований и выявления ее кинетических закономерностей нами было проведено исследование реакции деалкилирования в присутствии пероксида водорода. С целью осуществления этой задачи вместо 4-ЭП использован 2-пиколин (2-П), во-первых, для исключения возможности протекания реакции дегидрирования, во-вторых, для перехода к окислению более сложных алкилгетероциклических соединений пероксидом водорода. Исходя из этого, была проведена серия опытов с целью выявления влияния температуры на выход целевого продукта (концентрация пероксида водорода, скорость подачи и объемные отношения реагентов оставались постоянными). В результате проведенных экспериментов в интервале температур 650–725°C было ус-

тановлено, что основным продуктом является 2,2-дипиридил (2,2- ДП).

Максимальный выход 2,2-ДП 52мас.% получен при температуре 675°C (рис.11). Из рис. 11 также видно, что повышение температуры от 650°C до 675°C приводит к увеличению выхода 2,2-ДП (кривая 1). Это



**Рис.11.** Влияние температуры на выходы 2,2-ДП (1), пиридина (3) и кислорода (2). Концентрации  $H_2O_2$  35мас.%, скорость подачи 2-П = 0,39 мл/ч, об. соотнош. 2-П: $H_2O_2$ =1:3.

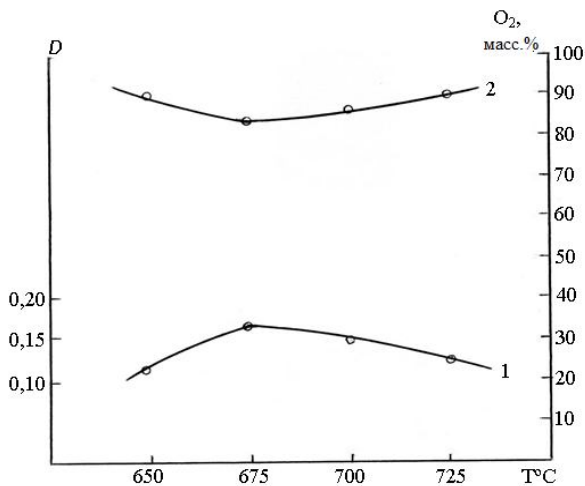
можно объяснить увеличением количества высокоактивных центров —  $HO_2$ -радикалов при термическом распаде пероксида водорода. Одновременно уменьшается количество молекулярного кислорода в системе (кривая 2). Дальнейшее повышение температуры от 675 до 725°C приводит к уменьшению выхода 2,2-ДП (кривая 1) и увеличению побочного продукта — пиридина (кривая 3), одновременно растет и содержание молекулярного кислорода (кривая 2) из-за

рекомбинации  $HO_2$ -радикалов в объеме. Увеличение количества побочного продукта объясняется изменением механизма окисления 2-П, при реализации которого образуется пиридин, обнаруженный в продуктах реакции. Рассматривая на рис.11 кинетические кривые выхода целевого продукта (кривая 1) и содержания кислорода (кривая 2), замечаем взаимосвязь этих кривых, что свидетельствует о когерентно-синхронизированном характере двух сложных реакций — распада пероксида водорода и деалкодимеризации 2-П.

Деалкодимеризацию 2-П пероксидом водорода изучали в широком интервале варьирования параметров процесса (скорость подачи 2-П от 0,26 до 0,47 мл/ч, объемное соотношение 2-П: $H_2O_2$  от 1:2 до 1:4, температура концентрации водного раствора пероксида водорода от 30 до 50 мас%).

В результате исследования выявлены оптимальные условия получения 2,2-ДП ( $T=675^{\circ}\text{C}$ , концентрация пероксида водорода – 35 мас.%, объемное соотношение реагентов = 1:3, скорость подачи 2-П=0,39 мл/ч), при которых образуется 52 мас.% целевого продукта с высокой селективностью. В этих условиях из 2-П, минуя стадию образования пиридина, был получен 2,2-ДП с выходом 52 мас.%. Было также установлено, что в интервале температур  $650\text{--}725^{\circ}\text{C}$  протекает реакция деалкодимеризации 2-П, когерентно-синхронизированная с реакцией распада пероксида водорода с последующим сочетанием пиколиновых радикалов, основным продуктом которого является 2,2-ДП.

Применяя уравнение детерминанты (10) вычислили величину  $D$  в изученном интервале температур. Как видно из рис. 12, с повышением



**Рис. 12.** Влияние температуры на величину  $D$  (1) и кислорода (2), скорость подачи 2-П = 0,39 мл/ч, концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 35 мас.%, соотношение 2-П: $\text{H}_2\text{O}_2$  = 1:3.

температуры реакции от  $650$  до  $675^{\circ}\text{C}$  величина  $D$  увеличивается от 0,12 до 0,17 (кривая 1). Наряду с этим одновременно уменьшается содержание молекулярного кислорода в системе (кривая 2). Это объясняется тем, что активные центры –  $\text{HO}_2$ -радикалы (образующиеся при термическом распаде пероксида водорода) расходуются в основном во вторичной реакции (деалкодимеризации 2-П).

Последующее повышение температуры до  $700$  и  $725^{\circ}\text{C}$  приводит к уменьшению величины  $D$  до 0,15 и 0,13, соответственно (кривая 1). При этом увеличивается количество молекулярного кислорода в системе (кривая 2). Это можно объяснить тем, что при исследованных временах контакта, повышение температуры от  $675$  до  $725^{\circ}\text{C}$  способствует рекомбинации активных центров, в результате которой в системе увеличивается количество молекулярного кислорода.

С использованием уравнения (10) вычислены значения детерминанты для каждого эксперимента реакции деалкодимеризации 2-П пероксидом водорода, значения которых находятся в интервале 0,08– 0.17, т.е. не превышают 1 (Таблица 7).

Таким образом, найденное значение  $D=0,17$  (оптимальное условие деалкодимеризации 2-П), согласно шкале химической интерференции, находится в области химического сопряжения, так как знаем, что в пределе для когерентно-синхронизированных реакций  $D \rightarrow 1$ .

**Таблица 7.**

**Влияние параметров процесса на величину  $D$**

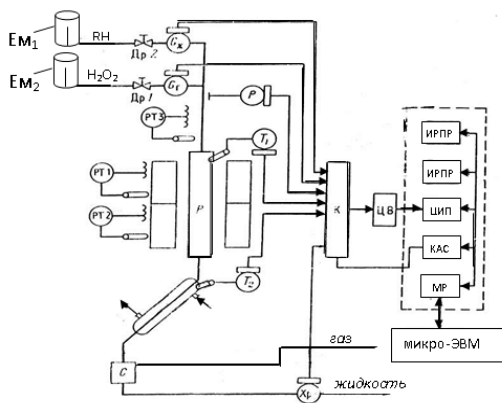
№	T, °C	Скорость подачи 2-П, мл/ч	Конц. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , масс. %	Объемное соотнош. 2-П:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Выход 2,2-ДП, мас. %	Скорость подачи, моль/ч		Величина $D$
						2-П	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
1	650	0,35	35	1:3	36,0	0,00144	0,0106	0,12
2	675	0,35	35	1:3	52,0	0,002	0,01	0,17
3	700	0,35	35	1:3	44,1	0,00176	0,0102	0,15
4	725	0,35	35	1:3	39,0	0,00156	0,0104	0,13
5	675	0,35	35	1:2	34,2	0,0013	0,0077	0,14
6	675	0,35	35	1:3	52,0	0,002	0,01	0,17
7	675	0,35	35	1:4	42,1	0,00168	0,0163	0,09
8	675	0,35	30	1:3	38,0	0,00152	0,00877	0,15
9	675	0,35	35	1:3	52,0	0,002	0,01	0,17
10	675	0,35	50	1:3	36,2	0,00144	0,0171	0,08
11	675	0,26	35	1:3	41,1	0,00108	0,0079	0,12
12	675	0,35	35	1:3	52,0	0,002	0,01	0,17
13	675	0,45	35	1:3	37,0	0,0001	0,0052	0,11

**Деалкодимеризация 2-пиколина пероксидом водорода на пилотной установке.** Опыты проводили на укрупненной автоматизированной пилотной установке (OL-105), которая была разработана и собрана в лаборатории "Моделирование химико-технологических процессов" Института Катализа и Неорганической Химии им. академика М.Нагиева НАН Азербайджана. Разработаны технические средства для системы управления химико-технологическим экспериментом с применением в контуре управления микро-ЭВМ "Электроника ДЗ-28".

Автоматизированная пилотная установка OL-105 (рис.13) широко использовалась при исследовании кинетики гомогенных и гетерогенно-каталитических процессов и испытаниях промышленных катализаторов. Установка состоит из реактора и секционной нагревательной системы,



обеспечивающей регулирование температуры реактора до  $600^{\circ}\text{C}$  с точностью  $0,2\%$ . Измерительно-дозировочными устройствами регулируется подача газообразных и жидких реагентов в пределах  $10-100\text{л/ч}$  и  $10-100\text{мл/ч}$ , соответственно. Пилотная установка была использована для исследований гетерогенно-каталитических процессов окисления этилена в ацетальдегид, пропилена в ацетон, а также процессов получения ацетальдегида, акролеина, окиси пропилена окислением пропилена, метанола из метана пероксидом водорода. Важно было показать, как будет проте-



**Рис.13.** Схема сопряжения реактора пилотной установки с микро-ЭВМ «Электроника».

ка процесс окисления 2-П пероксидом водорода в данной пилотной установке. В опытах, проведенных при температуре  $600^{\circ}\text{C}$ , скорости подачи 2-пиכולина  $30-40\text{ мл/ч}$ , концентрации пероксида водорода  $30\text{мас.}\%$ , соотношений реагентов  $2\text{-П}:\text{H}_2\text{O}_2=1:3$  получено до  $50-55\text{мас.}\%$  2,2-ДП.

Принимая во внимание, что 2,2-ДП в чистом виде представляет собой игольчатый кристалл, то нами было проведено дополнительное охлаждение полученной смеси продуктов реакции, состоящей из 2,2-ДП, 2-пиכולина и воды. Для чего полученную смесь помещали в холодильник и выдерживали в течении 3-4 дней при температуре  $(-2^{\circ}\text{C}) - (-3^{\circ}\text{C})$ , в результате выпадал осадок в виде бесцветных игольчатых кристаллов. После фильтрования выделен 2,2-ДП в чистом виде. Выделенные кристаллы подвергались исследованию методом ЯМР, УФ-, ИК- и масс-спектральным анализам.

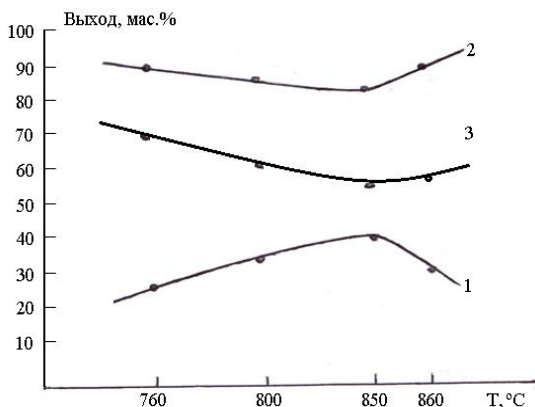
В результате исследований установлено, что переход от лабораторной микроустановки к пилотной установке не меняет характера протекания реакции. В обоих случаях эти реакции – термический распад пероксида водорода (первичная реакция) индуцирует протекание окисления 2-П (вторичная реакция). Причем обе эти реакции когерентно-синхронизированы и имеют один общий активный центр  $-\text{HO}_2^{\bullet}$ -радикал.

Для количественной оценки влияния первичной реакции на вто-

ричную использовано уравнение детерминанты. Используя уравнение детерминанты (10) и подставляя в это уравнение значения  $r^1=0,16$  моль/ч,  $r^2=0,88$  моль/ч, и  $v=1$ , получим  $D=0,18$  (условия деалкодимеризации 2-П:  $T=600^\circ\text{C}$ , скорость подачи 2-П=30 мл/ч, скорость подачи  $\text{H}_2\text{O}_2=90$  мл/ч, концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2=30$  мас.%), которое согласно шкале химической интерференции находится в области химического сопряжения, когда первичная реакция (распад  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) своим течением ускоряет вторичную (деалкодимеризацию 2-пиколина).

Следует добавить, что сравнение значений  $D=0,17$  (лабораторная микроустановка) и  $D=0,18$  (пилотная установка) показывает в обоих случаях практически одинаковое значение величины  $D$ , которое согласно шкале химической интерференции находится в области химического сопряжения, так как в пределе для когерентно-синхронизированных процессов  $D \rightarrow 1$ . Показана принципиальная возможность проведения реакции деалкодимеризации пероксидом водорода в промышленном масштабе с большим выходом и высокой селективностью, достижение которых до настоящего времени остается актуальной проблемой.

**Исследование реакции деалкилирования 2-пиколина пероксидом водорода.** Повышение температуры до  $750\text{--}860^\circ\text{C}$  при прочих равных параметрах процесс сопровождалось изменением механизма



**Рис.14.** Влияние температуры на выход пиридина (1), кислород (2) и непрореагировавший 2-П (3). Концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2=35$  мас.%, скорость подачи 0,39 мл/ч, объем. соотношение 2-П: $\text{H}_2\text{O}_2 = 1:3$ .

когерентно-синхронизированного окисления 2-П пероксидом водорода. В этом интервале температур в основном протекала реакция деалкилирования 2-П до пиридина (П) (рис.14, кривая 1), максимальный выход П (42 мас.%) достигается при  $850^\circ\text{C}$ . При повышении температуры от 750 до  $850^\circ\text{C}$  наблюдается увеличение выхода целевого продукта из-за возрастания скорости генерации радикалов  $\text{HO}_2^\bullet$  при распаде пероксида водорода. Снижение выхода П при температурах выше  $850^\circ\text{C}$  связа-

но, видимо, с тем, что при выбранных временах контакта увеличивается концентрация  $\text{HO}_2\cdot$ -радикалов, которые рекомбинируют с образованием воды и кислорода. Действительно, в газовой фазе продуктов реакции несколько увеличивается концентрация кислорода (кривая 2).

Реакцию деалкилирования 2-П пероксидом водорода изучали в широком интервале варьирования параметров процесса (скорость подачи 2-П 0,26 до 0,78 мл/ч, объемное соотношение 4-ЭП: $\text{H}_2\text{O}_2$  от 1:1 до 1:4, температура концентрации водного раствора пероксида водорода от 25 до 50 мас.%).

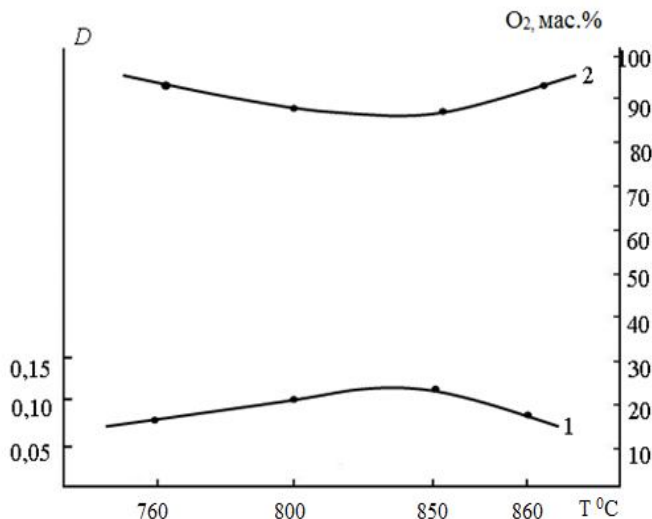
В результате было установлено, что максимальный выход П (42 мас.%) достигается при  $850^\circ\text{C}$ , скорости подачи 2-П—0,39 мл/ч, объемном соотношении 2-П: $\text{H}_2\text{O}_2$ =1:3 и концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$ =35 мас.%, при этом селективность — не ниже 98%.

Взаимосвязь кривых выхода целевого продукта (кривая 1) и содержания кислорода (кривая 2) на рис.14 свидетельствует о когерентно-синхронизированном характере двух сложных реакций—распада пероксида водорода и деалкилирования 2-П до П.

Количественная оценка индуцирующего действия первичной реакции на вторичную, основную, реакцию была выполнена с помощью уравнения детерминанты. Подставляя в (10) значения  $r^1 = 0.0106$  моль/ч,  $r^2 = 0.0015$  моль/ч и  $\nu = 1$ , получим  $D = 0.12$  [условия деалкилирования 2-П:  $T=850^\circ\text{C}$ , скорость подачи 2-П=0,39 мл/ч, скорость подачи  $\text{H}_2\text{O}_2 = 1.05$  мл/ч, концентрация водного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2 = 35$  мас.% (рис.14)], которое, согласно шкале химической интерференции, находится в области химического сопряжения, когда первичная реакция (распад  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) своим течением ускоряет вторичную (деалкилирование 2-П).

Применяя уравнение детерминанты (10) вычислили величину  $D$  в интервале температур  $760\text{--}860^\circ\text{C}$ . Как видно из рис.15, с повышением температуры процесса от 760 до  $850^\circ\text{C}$  величина  $D$  увеличивается от 0,09 до 0,12 (кривая 1). Одновременно с этим уменьшается содержание молекулярного кислорода в газовой части продуктов реакции (кривая 2). Это объясняется тем, что высокоактивные центры —  $\text{HO}_2\cdot$ -радикалы (образующиеся при термическом распаде пероксида водорода) расходуются в основном во вторичной реакции (деалкилирование 2-П) и последующее повышение температуры от  $850^\circ\text{C}$  до  $860^\circ\text{C}$  приводит к уменьшению величины  $D$  от 0,12 до 0,10 (рис.15, кривая 1). При этом увеличивается количество молекулярного кислорода в системе (рис.15, кривая 2). Это можно объяснить тем, что при данных временах контакта

повышение температуры от 850 до 860°C и выше способствует рекомбинации высокоактивных интермедиатов – свободных  $\text{HO}_2\cdot$ -радикалов, в результате которой в системе увеличивается количество молекулярного кислорода в газовой части продуктов реакции (кривая 2).



**Рис.15.** Влияние температуры на величину  $D$  (1) и содержание молекулярного кислорода (2). Скорость подачи 2-П=0,39 мл/ч, концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2 = 35$  мас.%, объемное соотношение 2-П: $\text{H}_2\text{O}_2 = 1:3$

С использованием уравнения (10) вычислены величины детерминанты для каждого эксперимента реакции деалкилирования 2-П водным раствором пероксида водорода. Величина  $D$  находится в интервале 0,07–0,23 (таблица 8), не превышает 1. Утверждаем, что это условие, при котором выполняется химическое сопряжение, имея в виду, что для когерентно-синхронизированных процессов  $D \rightarrow 1$ .

Таким образом, подытоживая полученные результаты исследования реакции окислительного деалкилирования 2-П водным раствором пероксида водорода, приходим к выводу о том, что в интервале температур 760–860°C в системе в основном образуется продукт окислительного сочетания 2-П – пиридин, что, несомненно, свидетельствует осво-

**Таблица 8.**

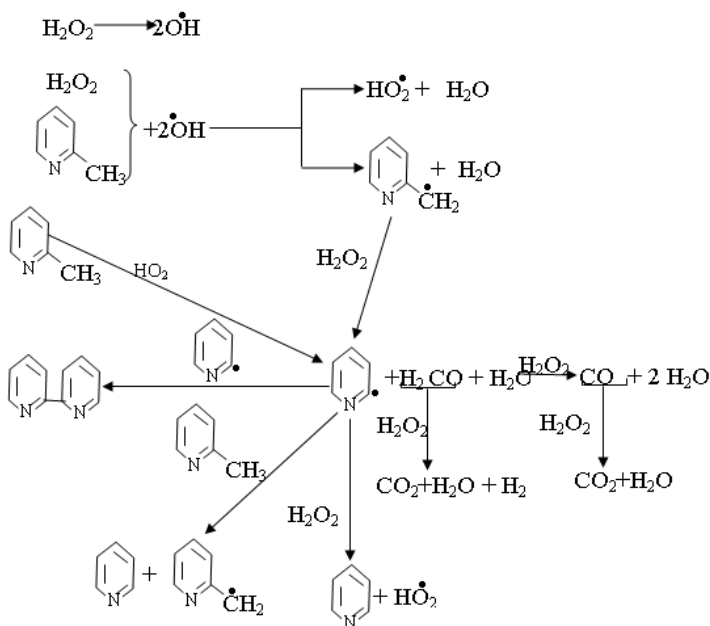
### Влияние параметров процесса на величину *D*

№	Т, °С	Скорость подачи 2-П, мл/ч	Конц. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , масс. %	Объемное соотнош. 2-П:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Выход П, мас. %	Скорость подачи, моль/ч		Величина <i>D</i>
						2-П	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
1	850	0,35	35	1:3	42,0	0,0015	0,0106	0,12
2	850	0,26	35	1:3	31,0	0,0005	0,00819	0,09
3	850	0,45	35	1:3	30,1	0,0014	0,0147	0,087
4	850	0,74	35	1:3	26,0	0,0021	0,0253	0,077
5	760	0,35	35	1:2	28,5	0,00108	0,01092	0,09
6	800	0,35	35	1:3	34,5	0,00131	0,0107	0,11
7	850	0,35	35	1:4	42,0	0,0015	0,0106	0,12
8	860	0,35	35	1:3	32,0	0,00122	0,0107	0,10
9	850	0,35	25	1:3	26,0	0,00098	0,0074	0,11
10	850	0,35	35	1:3	42,0	0,0015	0,0106	0,12
11	850	0,35	40	1:3	34,2	0,0013	0,01298	0,09
12	850	0,35	50	1:3	29,5	0,00112	0,0175	0,06
13	850	0,35	35	1:1	27,5	0,00105	0,00345	0,23
14	850	0,35	35	1:2	33,5	0,00127	0,0077	0,14
15	850	0,35	35	1:3	42,0	0,0015	0,0106	0,12
16	850	0,35	35	1:4	31,4	0,00119	0,0168	0,07

бодно-радикальном механизме данной реакции, в которой ключевую роль играет высокоактивный интермедиат – свободный HO<sub>2</sub>•-радикал, образующийся при термическом распаде пероксида водорода.

**Предполагаемый механизм окисления 2-пиколина в 2,2-дипиридили пиридин пероксидом водорода.** На основании экспериментальных данных и представлений о механизме окисления различных субстратов пероксидом водорода для образования жидких и газообразных продуктов реакции предлагается следующий наиболее вероят-

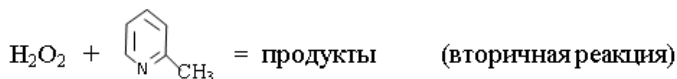
ный радикально-цепной механизм когерентно-синхронизированного превращения 2-П в 2,2-ДП и П:



Из этой схемы, а также из литературных данных следует, что в основе превращений лежит взаимодействие двух сложных реакций:



актор    индуктор



актор    акцептор

Разложение пероксида водорода (первичная реакция) своим протеканием) индуцирует вторичную реакцию окисления 2-П до 2,2-ДП и П.

Количественная оценка индуцирующего действия первичной реакции на вторичную, основную реакцию, была выполнена с помощью уравнения детерминанты (10), где значения  $D$  при оптимальных усло-

виях проведения указанных вышерепакций составили: в деалкодимеризации 2-П-0.17, в деалкилировании 2-П – 0.12.

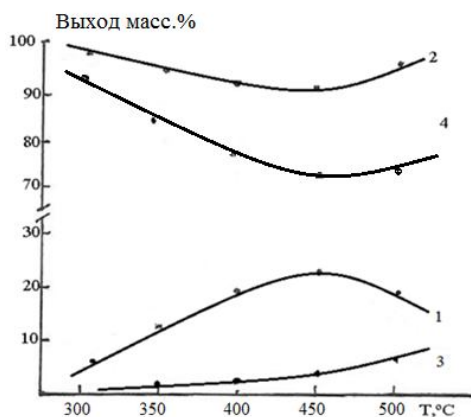
С помощью этих величин можно оценить эффективность индуцирующего действия первичной реакции (распад  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) на вторичную (окисление пиридинового основания), имея в виду, что в пределе для когерентно-синхронизированных процессов  $D \rightarrow 1$ .

Таким образом, изучена кинетика реакций деалкодимеризации и деалкилирования 2-П. Полученные результаты бесспорно свидетельствуют о когерентно-синхронизированном характере распада пероксида водорода и окисления 2-П по свободно-радикальному цепному механизму, в котором ключевую роль в окислении субстрата играет  $\text{HO}_2\cdot$ -радикал.

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПИРИДИНА В 2,2-ОКСИДИПИРИДИЛ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА**

**Исследование реакции окисления пиридина пероксидом водорода.** В настоящей главе приводятся экспериментальные данные по окислению пиридина (П) пероксидом водорода и на основании этих данных и в согласии с известным механизмом окисления углеводов пероксидом водорода, предложена наиболее вероятная цепная схема протекания данной реакции посвободно-радикальному цепному механизму. Проведенные экспериментальные исследования окисления П пероксидом водорода в интервале температур 300-500°C позволили выявить ряд кинетических особенностей этой реакции. Как видно из рис.16, повышение температуры от 300 до 450°C сопровождается увеличением выхода 2,2-оксидипиридила (2,2-ОДП) (кривая 1), что связано с ростом скорости генерации активных центров –  $\text{HO}_2\cdot$ -радикалов при термическом распаде пероксида водорода. На это указывает и некоторое уменьшение количества кислорода в газовой фазе (рис.16, кривая 2). Дальнейшее повышение температуры (выше 450°C) приводит к резкому снижению выхода 2,2-ОДП. Это, видимо, связано стем, что при выбранных временах контакта увеличивается концентрация  $\text{HO}_2\cdot$ -радикалов, которые рекомбинируют с образованием воды и молекулярного кислорода. Об этом свидетельствует тот факт, что в системе увеличивается количество молекулярного кислорода (кривая 2). Следует отметить, что при повышении температуры от 300 до 500°C в

продуктах реакции увеличивается



**Рис.16.** Влияние температуры на выходы продуктов реакции: 2,2-ОДП (1); кислород (2); 2-ПД (3); непрореагировавший П (4). Концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2 = 35$  мас.%, скор. подачи П = 0,47 мл/ч, объемное соотношение П: $\text{H}_2\text{O}_2 = 1:3$ .

подачи П - 0,47 мл/ч, концентрация водного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2 - 35$  мас.% и объемное соотношение П: $\text{H}_2\text{O}_2 = 1:3$ .

Рассматривая на рис.16 кинетические кривые выходов 2,2-ОДП (кривая 1) и молекулярного кислорода (кривая 2), видим, что взаимосвязь этих кривых свидетельствует о когерентно-синхронизированном характере двух сложных реакций – распада пероксида водорода и окисления П до 2,2-ОДП. Эта взаимосвязь осуществляется через общий для них активный интермедиат – свободный радикал  $\text{HO}\cdot_2$ .

Количественная оценка индуцирующего действия первичной реакции на вторичную для оптимальных условий реакции была выполнена с помощью уравнения детерминанты (10), имея в виду, что в пределе для сопряженных процессов  $D \rightarrow 1$ .

Подставляя в уравнение (10) значения  $r^1 = 0,01489$  моль/ч,  $r^2 = 0,00151$  моль/ч и  $\nu = 1$ , получим  $D = 0,10$  [оптимальные условия окисления П:  $T = 450^\circ\text{C}$ ; скорость подачи  $\text{H}_2\text{O}_2 = 1,422$  мл/ч; концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2 = 35$  мас.% (см.рис.16)], которое, согласно шкале химической интер-

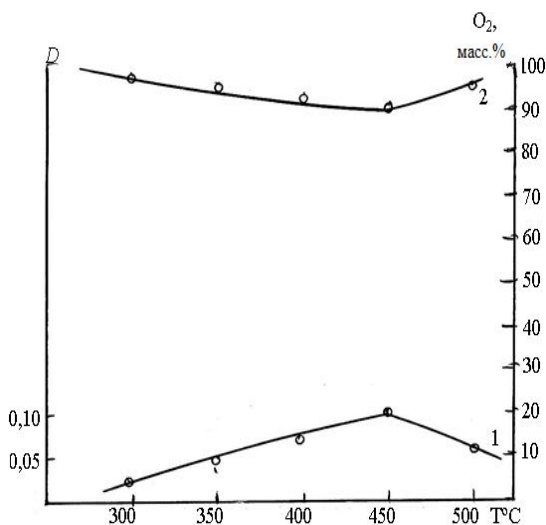
количество 2-пиридона (2-ПД) (кривая 3), присутствие которого в продуктах реакции, приводит некоторому уменьшению селективности процесса. Поэтому следующие серии экспериментов проводились при температуре  $350^\circ\text{C}$ , при которой выход 2-ПД не превышал 2 мас.%.

Изучение реакции окисления П пероксидом водорода проводили в широком интервале варьирования параметрами процесса: скорость подачи П от 0,39 до 0,91 мл/ч; объемное соотношение П: $\text{H}_2\text{O}_2$  от 1:2 до 1:4; концентрация водного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  от 20 до 45 мас.%.

В результате исследований был получен 2,2-ОДП с выходом 24.5 мас.%, при оптимальных условиях:  $T = 450^\circ\text{C}$ , скорость



ференции, находится в области химического сопряжения, в которой первичная реакция (распад  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) своим течением ускоряет вторичную (окисление П).



**Рис.17.** Влияние температуры на выход 2,2-ОДП (1) и кислорода (2). Скорость подачи П = 0,47 мл/ч, концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2 = 35\text{масс}\%$ , объемное соотнош. П: $\text{H}_2\text{O}_2 = 1:3$ .

уменьшение количества молекулярного кислорода в системе (кривая 2). Дальнейшее повышение температуры от 450°C до 500°C приводит к резкому уменьшению значения  $D$  (кривая 1) и увеличению количества молекулярного кислорода в системе (кривая 2). Это является результатом того, что при данных временах контакта повышение температуры в указанных пределах приводит к рекомбинации активных центров  $\cdot\text{OH}$ - и  $\text{HO}\cdot_2$ -радикалов, приводящей к образованию воды и молекулярного кислорода.

Таким образом, используя уравнение детерминанты (10) вычислены значения  $D$  для каждого эксперимента реакции окисления П пероксидом водорода (Табл.9):

На рис. 17 показано, как влияет изменение температуры на значение  $D$ , т.е. количественно оценим действие первичной реакции на (вторичную) основную. Как видно из рис.17, с увеличением температуры от 300 до 450°C величина  $D$  от значения 0,014 увеличивается до 0,1 (кривая 1). Это объясняется тем, что повышение температуры до 450°C приводит к увеличению количества  $\text{HO}\cdot_2$ -радикалов, ответственных за образование целевого продукта. При этом нетрудно заметить, некоторое

Таблица 9.

Влияние параметров процесса на величину  $D$ 

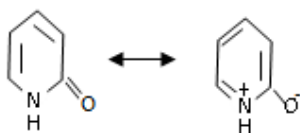
№	Т, °С	Скорость подачи П, мл/ч	Конц. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , масс.%	Объемное соотношение П: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Выход 2,2-ОДП мас.%	Скорость подачи, моль/ч		Величина $D$
						П	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
1	300	0,47	35	1:3	6,7	0,00039	0,01602	0,12
2	350	0,47	35	1:3	7,6	0,00046	0,01655	0,027
3	400	0,47	35	1:3	14,5	0,00854	0,01613	0,051
4	450	0,47	35	1:3	24,5	0,00151	0,01489	0,10
5	500	0,47	35	1:3	17,5	0,00103	0,01595	0,061
6	350	0,47	35	1:2	5,6	0,00033	0,01064	0,030
7	350	0,47	35	1:3	7,6	0,00046	0,01655	0,027
8	350	0,47	35	1:4	6,2	0,00037	0,02158	0,017
9	350	0,47	20	1:3	4,1	0,00024	0,00871	0,027
10	350	0,47	25	1:3	4,9	0,00029	0,00932	0,03
11	350	0,47	35	1:3	7,6	0,00046	0,01655	0,027
12	350	0,47	45	1:3	6,2	0,00037	0,02181	0,017
13	350	0,39	35	1:3	6,3	0,00031	0,01381	0,023
14	350	0,47	35	1:3	7,6	0,00046	0,01655	0,027
15	350	0,68	35	1:3	6,8	0,000575	0,02156	0,026
16	350	0,73	35	1:3	5,2	0,000472	0,02627	0,018
17	350	0,91	35	1:3	4,2	0,00048	0,03233	0,015

Величина  $D$  не превышает 1 и лежит в интервале  $0,27 < D < 1$ , (условие, при котором выполняется химическое сопряжение).

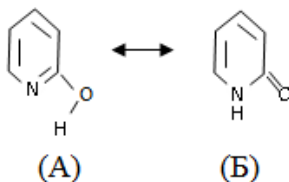
**Предполагаемый механизм окисления пиридина в 2,2-оксидипиридил пероксидом водорода.** Как было отмечено выше, в результате экспериментальных исследований реакции окисления П пероксидом водорода получен 2,2-ОДП с выходом 24,5 мас.%. При этих условиях в продуктах реакции наряду с 2,2-ОДП образуется до 6,5 мас.% 2-ПД.

Поэтому можно предположить, что 2,2-ОДП накапливается в продуктах реакции через образовавшийся 2-гидроксипиридин. Прежде чем перейти к рассмотрению механизма образования 2,2-ОДП через 2-гидроксипиридин, необходимо отметить, что 2-гидроксипиридин склонен к таутомерному превращению, связанному с перемещением протона между атомами кислорода и азота.

Известно, что при обычных условиях 2-гидроксипиридин существует в кетонной таутомерной форме и известен как 2-ПД. Согласно литературным данным, гидроксиформа может быть обнаружена в значительных количествах только в разбавленных растворах, в неполярных растворителях типа петролейного эфира или в газовой фазе. Следует отметить, что в газовой фазе 2-гидроксипиридин преобладает над кетоформой, и соотношение таутомеров составляет 2,5:1. В обычных условиях 2-гидроксипиридин находится в равновесии с цвиттерионной формой (молекула, которая является в целом электронейтральной, в своей структуре имеет части, несущие как отрицательный, так и положительный заряды, локализованные на разных атомах):



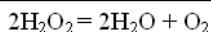
В связи с тем, что окисление П пероксидом водорода протекает в газовой фазе, можем предположить, что по всей вероятности, вначале поступающий в парообразном состоянии в реакционную зону П окис-



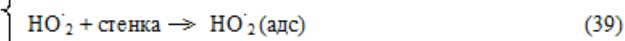
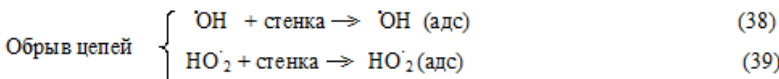
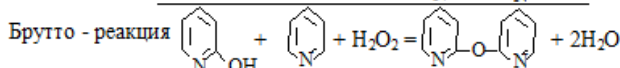
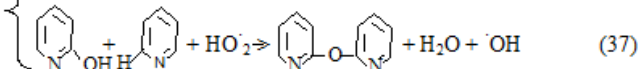
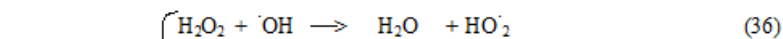
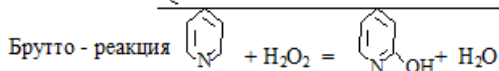
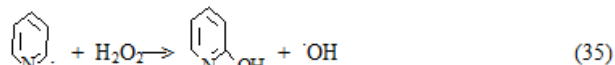
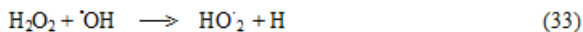
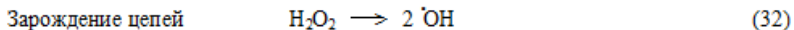
ляется в 2-гидроксипиридин (А), а при выходе из нее, закаляясь в зоне заковки, переходит в кетоформу – 2-ПД (Б):

На основании экспериментальных и литературных данных, а также и представлений о механизме когерентно-синхронизированного окисления различных субстратов пероксидом водорода, для образования продуктов реакции предлагается наиболее вероятная свободно-радикальная цепная схема получения 2-гидроксипиридина из П с последующим превращением 2-гидроксипиридина в 2,2-ОДП, по следующей элементарной стадии:

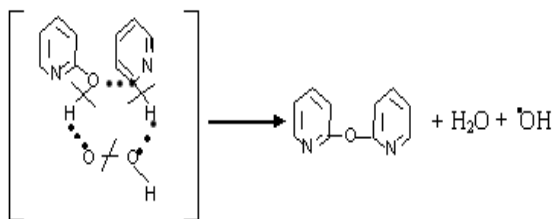
Первичная реакция



Вторичные реакции



Из приведенного механизма окисления П пероксидом водорода вытекает вывод, что образование 2,2-ОДП происходит за счет элементарной стадии (37). Стадия (37) отличается от обычных радикальных реакций замещения тем, что происходит одновременная передача атомов водорода, принадлежащих П и 2-гидроксипиридину, свободному  $\text{HO}_2\cdot$ -радикалу через следующее переходное состояние:



Это переходное состояние распадается на два стабильных вещества (воду и 2,2-ОДП) и более активный интермедиат – свободный радикал  $\text{OH}\cdot$ . Известно, что если в процессе радикальной реакции образуются два конечных вещества и свободный радикал, то последний может быть активнее, чем исходный (благодаря выигрышу энергии за счет образования второго вещества).

## ВЫВОДЫ

1. Экспериментально исследованы реакции окисления пиридина и некоторых его производных пероксидом водорода в гомогенных условиях. На основании экспериментов, а также в согласии с известным методом окисления углеводородов изучен механизм образования целевых продуктов.
2. Установлены области селективного окисления пиридина и некоторых его производных и найдены оптимальные условия получения ценного сырья, необходимого в нефтехимической, химической, фармакологической отраслях промышленности.
3. В когерентно-синхронизированном режиме изучены реакции дегидрирования: 4-этилпиридина в 4-винилпиридин; пиперидина в пиридин и с помощью уравнения детерминанты даны количественные оценки индуцирующего действия первичной реакции (распад  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) на вторичные дегидрирование: (4-этилпиридина; пиперидина). Предложена наиболее вероятная схема протекания когерентно-синхронизированных реакций распада пероксида водорода и дегидрирования 4-этилпиридина и пиперидина, которые осуществляются по свободно-радикальному механизму.
4. Установлено, что регулируя условия, реакцию окисления 4-этилпиридина можно направить в сторону образования либо 4-винилпиридина, либо N-монооксида 4-винилпиридина.
5. В когерентно-синхронизированном режиме изучена реакция окисления 4-этилпиридина в N-монооксид 4-винилпиридина и с помощью

уравнения детерминанты дана количественная оценка индуцирующего действия первичной реакции (распад  $H_2O_2$ ) на вторичную (дегидрирование 4-этилпиридина). Предложен параллельно-последовательный радикально-цепной механизм окисления 4-этилпиридина в N-монооксид 4-винилпиридина пероксидом водорода.

6. Разработан способ селективного N-монооксидирования 4-винилпиридина пероксидом водорода по упрощенной технологии. В оптимальном режиме выход N-монооксида 4-винилпиридина составляет 82–85мас.%, и селективностью не ниже 98мас.%. Предложен радикально-цепной механизм окисления 4-винилпиридина пероксидом водорода в N-монооксид 4-винилпиридина.
7. Разработан принципиально новый, ранее неизвестный путь dealкодимеризации 2-пиколина пероксидом водорода в 2,2-дипиридил, характерной особенностью которого является то, что процесс протекает в гомогенных условиях. В оптимальных условиях выход 2,2-дипиридила составляет 52мас.% при селективности не ниже 96мас.%. Предложен свободно-радикальный цепной механизм dealкодимеризации 2-пиколина пероксидом водорода в 2,2-дипиридил.
8. Проведено исследование реакции dealкодимеризации 2-пиколина пероксидом водорода на пилотной установке. Установлено, что при температуре 600°C и скорости подачи 2-пиколина 30–40 мл/ч выход 2,2-дипиридила составил 50–55мас.%, как и в случае проведения этой же реакции на лабораторной микроустановке.
9. Предложен способ селективного dealкилирования 2-пиколина пероксидом водорода в пиридин по упрощенной технологии и протекающего по свободно-радикальному механизму в гомогенных условиях. При оптимальных условиях выход пиридина составил 42 мас.%, селективность – не ниже 96мас.%.
10. Впервые окислением пиридина пероксидом водорода в гомогенных условиях получен 2,2-оксидипиридил по упрощенной технологии. В оптимальном режиме выход 2,2-оксидипиридила составил 24,5мас%, при селективности не ниже 93мас.%. Предложен наиболее вероятный свободно-радикальный механизм окисления пиридина пероксидом водорода в 2,2-оксидипиридил.
11. Используя уравнение детерминанты, вычислили следующие значения детерминанты ( $D$ ) при оптимальных условиях проведения исследованных реакций: дегидрирование 4-этилпиридина – 0,21, N-монооксидирование 4-этилпиридина – 0,10, N-монооксидирование 4-винилпиридина – 0,26, дегидрирование пиперидина – 0,32, dealкодиме-

ризация 2-пиколина – 0,17, dealкилирование 2-пиколина–0,12, окислении пиридина–0,10. С помощью этих величин оценили эффективность индуцирующего действия первичной реакции (распад пероксида водорода) на вторичную, основную, (окисление выше перечисленных пиридиновых оснований), имея в виду, что в пределе для когерентно-синхронизированных процессов  $D \rightarrow 1$ .

12. Показано, что в системе когерентно-синхронизированных свободно-радикальных реакций – термического разложения пероксида водорода и окисления субстратов – осуществляются: дегидрирование 4-этилпиридина и пиперидина, N-моноокислирование 4-этилпиридина и 4-винилпиридина, dealкодимеризация и dealкилирование 2-пиколина, а также окисление пиридина, в которых ключевую роль при окислении исследованных пиридиновых оснований играет высокоактивный интермедиат – свободный  $\text{HO}_2\cdot$ -радикал.
13. Разработанная нами реакционная система позволяет по упрощенной технологии получить ряд ценных мономеров, использующихся во многих отраслях промышленности, и имеет ряд преимуществ по сравнению с гетерогенно-каталитическими процессами. Они сводятся к следующему:
  - отпадает использование специально синтезированных катализаторов и связанных с этим затрат на их приготовление и регенерацию;
  - высокая селективность процессов (93-98мас.%) позволяет исключить целый ряд технологических операций, связанных с очисткой целевого продукта;
  - появляется возможность регулирования как скоростью, так и направлением протекания исследуемых реакций с получением желаемых продуктов;
  - при переходе от лабораторной микроустановки на установку полупромышленного масштаба сохраняются высокие выходы целевых продуктов и технологический режим реакций.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:**

1. А.с.1296561 (СССР). Способ получения 2,2-дипиридила. Нагиев Т.М., Промоненков В.К., Али-заде Н.И. и др. Б.И. 1987. № 10.
2. Нагиев Т.М., Али-заде Н.И. Сопряженное N-окислирование 4-этилпиридина перекисью водорода. // Азерб. хим. журн. 1987. №1. С.21-25.
3. Искендеров Р.А., Али-заде Н.И., Байрамов Ф.Г., Нагиев Т.М. Извлечение пиридина и пиколина из водного раствора и их хроматографи-

- ческое определение. // Журн. аналитической химии. 1988. Т.44. №1. С. 181-182.
4. Мамедов У.З., Насибов Ш.С., Искендеров Р.А., Али-заде Н.И. Исследование реакции окисления 2-пиколина в 2,2-дипиридил. // Материалы III Республиканской конференции молодых ученых-химиков, посвященной 80-летию академика М.Ф.Нагиева. (Баку. 1988). С. 47.
  5. Али-заде Н.И., Нагиев Т.М., Промоненков В.К., Мамедъяров Г.М. и др. Синтез пиридина и его производных методом сопряженного окисления перекисью водорода. // Сборник "Моделирование и оптимизация химических процессов". Баку: Элм. 1990. Т. VII. С. 162-182.
  6. Nagiev T.M., Ali-zadeh N.I., Mamedyarov G.M. Coupled oxidation of 4-ethylpyridine with hydrogen peroxide to 4-vinylpyridine and its N-oxide. // XIV Ulusal Kimya Kongresi. (10-15 Eylül. 2000. Diyarbakir. Türkiye). P.599 ОК- P61.
  7. Али-заде Н.И., Нагиев Т.М., Мамедъяров Г.М. Газофазная деалкодимеризация 2-пиколина в присутствии пероксида водорода. // Материалы Конференции, посвященной столетнему юбилею академика Г.Б.Шахтахтинского. (Баку: Элм. 2000). С. 113-114.
  8. Али-заде Н.И., Нагиев Т.М., Мамедъяров Г.М. Сопряженное окисление 4-этилпиридина пероксидом водорода в 4-винилпиридин и его N-окись. // Тезисы докладов. IV Бакинская Международная Мамедалиевская Нефтехимическая Конференция. (Баку. 2000). С. 67.
  9. Али-заде Н.И., Нагиев Т.М., Мамедъяров Г.М., Искендеров Р.А. Синтез 2,2-дипиридила из 2-пиколина в присутствии пероксида водорода. // Азерб. хим. журн. № 4. 2000. С. 24-30.
  10. Magerramov A.M., Ali-zadeh N.I, Nagieva I.T., Mamedyarov G.M. Conjugated oxidation of 2-picoline with hydrogen peroxide 2,2-dipyridil and pyridine. // XV Ulusal Kimya Kongresi. (4-7 Eylül. 2001. Istanbul. Türkiye). P. 599 ОК-P56.
  11. Magerramov A.M., Ali-zadeh N.I., Nagieva I.T. Gas-phase conjugate N-oxidation of 4-vinylpyridine with hydrogen peroxide. // Second European Catalysis Symposium. (Pisa. Italy. 23-26 september. 2001). P-53.
  12. Али-заде Н.И., Нагиева И.Т., Мамедъяров Г.М., Курбанов О.Г. Газофазное деалкилирование 2-пиколина пероксидом водорода. // 2-я Международная научная конференция "Тонкий органический синтез". (Баку. Апрель. 2002). С. 195.



13. Magerramov A.M., Ali-zadeh N.I., Nagieva I.T., Mamedyarov G.M. Conjugated oxidation alkyl derivatives of pyridine by hydrogen peroxide. // The Y.H. Mamedaliev Institut of Petrochemical Processes. Processes of Petrochemistry and Oil Refining. Baku. 1 (8). 2002. P. 51-56.
14. Ali-zadeh N.I., Mamedyarov G.M., Nagiev T.M. Kinetics and mechanism of  $H_2O_2$ -induced gas-phase oxidative dehydrogenation of 4-ethylpyridine. // 1-st Aegean Physical Chemistry Days. (Bornova-Izmir. Türkiye. 5-7 Haziran (June). 2002). P. 91.
15. Али-заде Н.И., Мамедъяров Г.М. Синхронизация реакции dealкилирования 2-пиколина и разложения пероксида водорода. // Тезисы докладов. V Бакинская Международная Мамедалиевская Нефтехимическая конференция. 4-6 сентября. Баку. 2002. С. 47.
16. Али-заде Н.И., Нагиева И.Т., Магеррамов А.М. Синхронизация реакции N-окисливания 4-винилпиридина с реакцией разложения пероксида водорода. // Азерб. хим. журн. 2002. № 2. С. 39 – 44.
17. Али-заде Н.И. Селективное окисление производных пиридина пероксидом водорода. // Тезисы докладов XI Международной конференции по химии органических и элементарноорганических пероксидов. (Москва. 2003. 24-26 июня). С. 297 – 299.
18. Али-заде Н.И., Мамедъяров Г.М., Нагиев Т.М. Влияние S/V-фактора на скорость синхронизации реакции окислительной dealкодимеризации 2-пиколина в пиридин пероксидом водорода. // Məruzələrin tezisləri. akademik M.F. Nağıyevin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş Elmi Konfrans. (Bakı. 2003). S.3.
19. Али-заде Н.И., Мамедъяров Г.М., Нагиев Т.М. Исследование кинетики и механизма реакции газофазного окислительного dealкилирования 2-пиколина в пиридин пероксидом водорода. // Məruzələrin tezisləri. akademik M.F. Nağıyevin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans. Bakı. 2003. S.4.
20. Искендеров Р.А., Али-заде Н.И. Анализ азеотропной смеси алкилпиридинов газожидкостной хроматографией. // Məruzələrin tezisləri. akademik M.F. Nağıyevin 95 illik yubileyinə həsr olunmuş Elmi Konfrans. (Bakı. 2003). S.32.
21. Али-заде Н.И. Газофазное селективное окисление производных пиридина пероксидом водорода. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. №1. С. 69 – 74.
22. Ali-zadeh N.I. Selektive Gas-Phase Oxidation of Pyridine Derivatives with Hydrogen Peroxide. ISSN 0023-1584 MAIK “ Nauka//Interperiodika.”

- (Rusia), *Kinetics and Catalysis*, 2006, Vol. 47. № 1. PP. 64 – 69.
23. Pat. İ 2008 0028 (Az.R.) Piridin in alınma üsulu. Nagiev T. M., Əli-zadə N. İ., Məmmədیارov G. M., İsgəndərov R. A. 2008.
24. Али-заде Н.И., Нагиева И. Т., Бабаева Б.Т., Магеррамов А.М. Когерентно-синхронизированное окисление производных пиридина пероксидом водорода. // *akademik M.F. Nağıyevin 100-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransın məruzələrinin tezisləri*. (Bakı. 2008). S. 74 – 76.
25. Али-заде Н.И., Нагиева И.Т., Бабаева Б.Т., Магеррамов А.М. Когерентно-синхронизированное гидрокселирование пиридина пероксидом водорода. // *akademik M.F. Nağıyevin 100-illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfransın məruzələrinin tezisləri*. (Bakı. 2008). S. 76 – 77.
26. Ali-zadeh N.I., Nagieva I.T., Magerramov A.M., Nagiev T.M. Coherent-synchronous N-monoxidation of 4-vinylpyridine by hydrogen peroxide. // *18<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering. CHISA-2008. (24-28 August 2008. Prague. Czech Republic)*. p.145-146.
27. Ali-zadeh N.I., Nagieva I.T., Magerramov A.M., Nagiev T.M. Coherent-synchronous N-monoxidation of 4-vinylpyridine by hydrogen peroxide // *18<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering. CHISA-2008. (24-28 August. 2008. Prague. Czech Republic)*. CD ROM of Full Text.
28. Ali-zadeh N.I., Nagieva I.T., Magerramov A.M., Nagiev T.M. Gas-Phase Synchronous N-Oxidation of 4-Ethylpyridine by Hydrogen Peroxide. // *XXII National Chemistry Congress. (Magusa. K.K.T.C. 2008. 6-10 october)*. P. FKP 127.
29. Али-заде Н.И. Когерентно-синхронное dealкилирование 2-пиколина пероксидом водорода. // *Азерб. хим. журн. № 3. 2009. С.109– 114*.
30. Али-заде Н.И. Coherent Synchronization Nitrogen-Containing Heterocyclic Compounds by Hydrogen Peroxide. // *Chemical Problems. 2009. №3. P. 447– 481*.
31. Али-заде Н.И. Синхронизация реакций окисления пиридиновых оснований и разложения пероксида водорода. // *Азерб. хим. журн. 2010. № 2. С.147-158*.
32. Али-заде Н.И., Бабаева Б.Т. Хроматографическое разделение азеотропной смеси состоящей из пиридина, 2,2-оксидипиридила и воды. // *Азерб. хим. журн. № 3. 2010. С. 108– 111*.
33. Ali-zadeh N.I., Nagieva I.T., Babaeva B.T., Magerramov A.M., Nagiev T.M. Oxidation of Pyridine Bases by Hydrogen Peroxide. // *7<sup>th</sup> European Congress of Chemical Engineering, 19<sup>th</sup> International Congress*

- of Chemical and Process Engineering CHISA-2010. (Prague. Czech Republic). P 1.21.P.179.
34. Ali-zadeh N.I., Nagieva I.T., Babaeva B.T., Magerramov A.M., Nagiev T.M. Oxidation of Pyridine Bases by Hydrogen Peroxide. // 7<sup>th</sup> European Congress of Chemical Engineering, 19<sup>th</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering. CHISA-2010. (Prague. Czech Republic) CHISA-2010.CD ROM of Full Text.
  35. Ali-zadeh N.I., Nagieva I.T., Babaeva B.T., Magerramov A.M., Nagiev T.M. Oxidation of Pyridine Bases by Hydrogen Peroxide. /Journal of Chemical and Chemical Engineering (USA). 2011. V.5. №1. P. 82– 88.
  36. Али-заде Н.И., Нагиева И. Т., Бабаева Б.Т. Когерентно-синхронизированное взаимодействие реакций распада пероксида водорода и окисления пиридина в 2,2-оксидипиридил. // Азерб. хим. журн. 2011. № 1. С. 75 – 82.
  37. Ali-zadeh N.I., Nagieva I.T., Babaeva B.T., Nagiev T.M. Coherent-synchronized oxidation of pyridine by hydrogen peroxide. // 17<sup>th</sup> European Symposium on Organic Chemistry. (Greece. Greece. 10-15 July. 2011). P.1.006.
  38. Ali-zadeh N.I., Babaeva B.T., Nagieva I.T. Selective oxidation of piperidine and pyridine with hydrogen peroxide. // 2<sup>nd</sup> International Conference on Organic Chemistry “Advances in Heterocyclic Chemistry”. Tbilisi Georgia. September. 2011. PP. 8. P.83.
  39. Ali-zadeh N.I., Nagieva I.T., Nagiev T.M. Coherent-synchronized oxidation of 4-ethylpyridine by hydrogen peroxide. // International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA-2012. (25-29 August 2012. Prague. Czech Republic). P 3.8.P.130 .
  40. Ali-zadeh N.I., Nagieva I.T., Nagiev T.M. Coherent-synchronized oxidation of 4-ethylpyridine by hydrogen peroxide. // International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA-2012. (25-29 August 2012. Prague. Czech Republic). CHISA-2012.CD ROM of Full Text.
  41. Али-заде Н.И. Когерентно-синхронизированное дегидрирование пиперидина в пиридин пероксидом водорода. // Азерб. хим. журн. 2012. № 4. С. 36 – 41.
  42. Pat. İ 2013 0022. (Az. R.). 2,2-oksipiridilin alınma üsulu. Əli-zadə N.İ., Nağıyeva İ.T., Babayeva B.T., Məhərrəmov A.M. 2013.
  43. Ali-zadeh N.I., Nagieva I.T., Nagiev T.M. Coherent-synchronized oxidation of 4-ethylpyridine and piperidine by hydrogen peroxide. // Journal of Chemical and Chemical Engineering (USA). 2013. №7. p.76 –80.

44. Nagiev T.M., Nagieva I.T., Ali-zadeh N.I., Babaeva B.T. Gas-Phase Oxidation of pyridine by Hydrogen Peroxide in 2,2-Oxidipyridile over Biomimetic Catalyst. //18<sup>th</sup> European Symposium on Organic Chemistry . (Marseile. France. July7-12.2013). P2-294. P.270.
45. Али-заде Н.И., Нагиева И.Т. Влияние параметров процесса на значение детерминанты в когерентно-синхронизированной реакции дегидрирования 4-этилпиридина пероксидом водорода. //akademik M.F. Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransı. (Bakı. Noyabr. 2013). S. 66 –70.
46. Али-заде Н.И., Нагиева И.Т., Бабаева Б.Т. Селективное окисление пиридина в 2,2-оксидипиридил пероксидом водорода. //akademik M.F. Nağıyevin 105 illiyinə həsr olunmuş elmi konfransı. (Bakı. Noyabr. 2013). S. 70 –75.
47. Али-заде Н.И., Нагиева И.Т. Влияние параметров процесса на значение детерминанты в когерентно-синхронизированной реакции деалкодимеризации 2-пиколина пероксидом водорода. //Азерб. Хим. Журн. № 1. 2014. с.57-62
48. Али-заде Н.И., Нагиева И.Т. Влияние параметров процесса на значение детерминанты в когерентно-синхронизированной реакции дегидрирования пиперидина пероксидом водорода. //Химические Проблемы. 2014. № 4. С.387 –391.
49. Ali-zadeh N.I., Nagieva I.T., Malikova N.N., Babaeva B.T., Nagiev T.M. Selektive gas-phase oxidation of pyridine with hydrogen peroxide to 2,2-oxypyridil. //21<sup>st</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2014, Prague; 17<sup>th</sup> Conference on Process integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction PRES 2014, (23-27 August, 2014, Prague, Czech Republic). P. 3.87.
50. Ali-zadeh N.I., Nagieva I.T., Malikova N.N., Babaeva B.T., Nagiev T.M. gas-phase oxidation of pyridine with hydrogen peroxide to 2,2-oxypyridil. //21<sup>st</sup> International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2014, Prague; 17<sup>th</sup> Conference on Process integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction PRES 2014, (23-27 August, 2014, Prague, Czech Republic). CHISA-2014. CD ROM of Full Text. P. 3.87, Serial Number 0141.
51. Али-заде Н.И., Нагиева И.Т. Влияние параметров когерентно-синхронизированной реакции N-монооксидирования 4-винилпиридина пероксидом водорода на значение ее детерминанты. //Азерб. хим. журн. 2014. № 4. С. 86–89.

**PIRIDİN VƏ ONUN TÖRƏMƏLƏRİNİN HİDROGEN PEROKSİDLƏ  
KOHERENT-SİNHRONLAŞDIRILMIŞ SELEKTİV OKSİDLƏŞMƏSİ  
REAKSİYALARI**

**XÜLASƏ**

Tədqiqatlar nəticəsində 4-etilpiridin, 4-vinilpiridin, 2-pikolin, piperidin və piridin hidrogen peroksidin parçalanma reaksiyası ilə oksidləşmə reaksiyalarının müvafiq şəraitləri təyin olunmuşdur.

Piridin və onun törəmələrinin oksidləşməsi proseslərinin məqsədli məhsulların alınması istiqamətində aparılmasında hidrogen peroksidin yüksək effektivliyi göstərilmişdir.

Təcrübi göstəricilərə, həmçinin karbohidrogenlərin hidrogen peroksidlə oksidləşməsi reaksiyalarının məlum mexanizmlərinə əsaslanaraq məqsədli məhsulların alınma mexanizmləri öyrənilmişdir.

Determinant tənliyi vasitəsilə göstərilən reaksiyalar üçün optimal şəraitdə determinantın ( $D$ ) qiymətləri hesablanmışdır: 4-etilpiridin dehidrogenləşməsində – 0,21, 4-etilpiridin N-monooksidləşməsində – 0,10, 4-vinilpiridin N-monooksidləşməsində – 0,26, piperidin dehidrogenləşməsində – 0,32, 2-pikolin dealkodimerləşməsində – 0,17, 2-pikolin dealkilləşməsində – 0,12, piridin oksidləşməsində – 0,10.

Alınan rəqəmlərin köməkliyi ilə ilkin reaksiyanın (hidrogen peroksidin parçalanması) ikinci (əsas) reaksiyaya piridin əsaslı birləşmələrin oksidləşməsinə induksiyaedici təsiri qiymətləndirilmişdir, nəzərə alınsa ki, koherent-sinxronlaşdırılmış proseslər üçün  $D \rightarrow 1$ .

İşlənib hazırlanmış bu reaksiya sistemi sənayenin müxtəlif sahələrində istifadə olunan bir sıra qiymətli monomerlərin sadə və səmərəli texnologiya ilə alınmasına imkan yaradır və heterogen-katalitik proseslərə nisbətən bəzi üstünlüklərə malikdir.

ALI-ZADEH NAHMAD ISLAM

COHERENT-SINCHRONIZED REACTION OF SELEKTIVE  
OXIDATION OF PYRIDINE AND ITS DERIVATIVES BY  
HYDROGEN PEROXIDE

SUMMARY

As a result of corresponding investigations there have been established spheres of running coherent-synchronized oxidation of 4-ethylpyridine, 4-vinylpyridine, 2-picoline, piperidine and pyridine with the reaction of decomposition.

There has been shown a high effectiveness of hydrogen peroxide that is able to direct the processes of pyridine and its derivatives oxidation to the side of selective formation of the purposed products. On the base of the obtained experimental data, as well as in accordance with the well-known mechanism of hydrocarbons oxidation by hydrogen peroxide, there has been studied the mechanism of formation the purposed products.

While using the equation of determinant, there have been found the following values of determinant ( $D$ ) at the optimum conditions of carrying out the mentioned above reactions: in dehydration of 4-ethylpyridine – 0,21; in N-monoxidation of 4-ethylpyridine – 0,10; in N-monoxidation of 4-vinylpyridine – 0,26; in dehydration of piperidine – 0,32; in dealcodimerization of 2-picoline – 0,17; in dealkylation of 2-picoline – 0,12; in oxidation of pyridine – 0,10.

With the help of these values there has been estimated the effectiveness of inducing action of the primary reaction (decomposition of hydrogen peroxide) on the secondary, basic one, the oxidation is higher than the mentioned pyridine caustics, taking into consideration that in the limit for coherent-synchronized processes  $D \rightarrow 1$ .

The reactional system elaborated by us makes possible, according to the ordinary technology, to get a number of valuable monomers, that are used in many fields of industry and its has a number of advantages as compared with heterogenous-catalytical processes.



AMEA-nın mətbəəsində çap olunub  
Tiraj-100

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI**  
**akad. M.NAĞIYEV adına**  
**KATALİZ və QEYRİ-ÜZVİ KİMYA İNSTİTUTU**

---

*Əlyazması hüququnda*

**ƏLİ-ZADƏ NƏHMƏD İSLAM OĞLU**

**PİRİDİN VƏ ONUN TÖRƏMƏLƏRİNİN HİDROGEN  
PEROKSİDLƏ KOHERENT-SİNXRONLAŞDIRILMIŞ  
SELEKTİV OKSİDLƏŞMƏSİ REAKSİYALARI**

**2316.01 – “*Kimyəvi kinetika və kataliz*”**

**Kimya elmləri doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün  
təqdim olunmuş dissertasiya işinin**

**A V T O R E F E R A T I**

**BAKI – 2015**