

УДК 541.124-13:542.943.6:547.82

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА НА ЗНАЧЕНИЕ ДЕТЕРМИНАНТЫ В КОГЕРЕНТНО-СИНХРОНИЗИРОВАННОЙ РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПИПЕРИДИНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА**Н.И.Али-заде¹, И.Т.Нагиева²**¹ *Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М.Нагиева**Национальной АН Азербайджана**AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail: itpcht@lan.ab.az*² *Бакинский Государственный Университет**AZ 1148 Баку, ул. 3.Халилова, 23; e-mail: info@bsu.az*

Показано влияние параметров процесса на величину детерминанты в когерентно-синхронизированной реакции дегидрирования пиперидина пероксидом водорода. На основании этих величин дана количественная оценка влияния первичной реакции (распад пероксида водорода) на вторичную (дегидрирование пиперидина). Предложен наиболее вероятный механизм когерентно-синхронизированных реакций распада пероксида водорода и дегидрирования пиперидина по свободно-радикальному цепному механизму, в котором ключевую роль в окислении субстрата играет HO₂-радикал.

Ключевые слова: *дегидрирование пиперидина, пероксид водорода.*

Как известно, в газовой фазе реакция разложения пероксида водорода (первичная реакция) индуцирует вторичную (окисление углеводородов), основную [1-3]. Ссылаясь на эти результаты, нами была предпринята попытка количественно оценить индуцирующее действие распада пероксида водорода на реакцию дегидрирования пиперидина.

С этой целью нами была изучена реакция дегидрирования пиперидина (ПП), являющегося фрагментом многих алкалоидов. Эксперименты показали, что в реакции дегидрирования пиперидина в интервале 500–5400С (рис. 1), в основном образуется пиридин с высокой селективностью [4-7].

В результате исследований выявлены оптимальные условия дегидрирования пиперидина (скорость подачи ПП = 0.156мл/ч, концентрация H₂O₂ – 25 мас.% и объемное соотношение ПП:H₂O₂ = 1:3), при которых достигнут сравнительно большой выход пиридина (65.2 мас%) с селективностью не ниже 98% [4-7]. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что пиперидиновое кольцо

дегидрируется в более мягких условиях, чем боковая углеводородная цепь, и что этим способом из соответствующих алкилпиперидинов могут быть синтезированы алкил-, алкенилпиперидины и их N-мо-нооксиды.

Представляет интерес выявление влияния параметров процесса на величину (*D*) и тем самым показать индуцирующее действие первичной реакции на вторичную. Данные этих исследований также дадут возможность предложить механизм дегидрирования пиперидина пероксидом водорода.

С этих позиций количественно оценим индуцирующее действие первичной реакции (распад пероксида водорода) на вторичную, основную реакцию, которая выполняется с помощью уравнения детерминанты [1-3]:

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

где *v* – стехиометрический коэффициент, *r*₁ и *r*₂ – скорости расходования актора (H₂O₂) в первичной и вторичной реакциях соответственно, *r* – скорость расходования акцептора (субстрата).

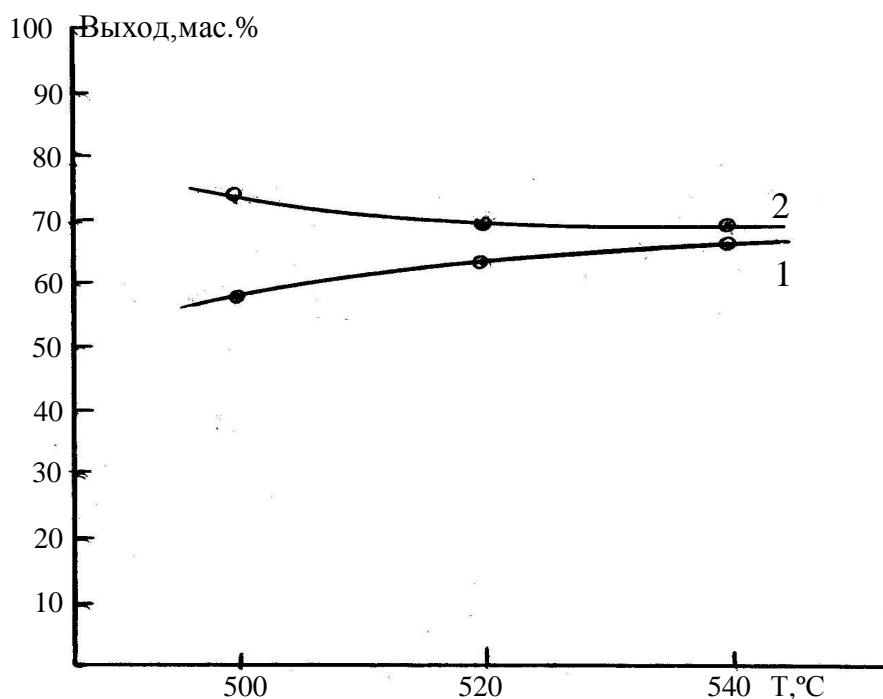


Рис.1. Влияние температуры на выход пиридина (1) и кислорода (2). Скорость подачи ПП = 1.56мл/ч, конц.Н₂О₂= 25мас.%, об.соотношение ПП: Н₂О₂=1:3.

Применяя уравнение детерминанты (1) и подставляя значения $v=1$, $r_1=0.0241$ моль/ч, $r_2 = 0.0111$ моль/ч в (1), получим количественную оценку (для оптимального условия (рис.1)) индуцирующего действия первичной реакции распада пероксида водорода на вторичную, основную, реакцию дегидрирования пиперидина $D = 0.32$.

Исследована температурная зависимость действия первичной реакции (распад пероксида водорода) на вторичную

(дегидрирование ПП). Как видно из рис.2, повышение температуры от 500°C до 540°C увеличивает величину D от 0.24 до 0.3 (рис.2, кривая 1), а количество молекулярного кислорода несколько уменьшается. Это объясняется тем, что увеличивается количество высокоактивных центров – НО₂-радикалов и их вклад в участии во вторичной реакции (дегидрировании ПП) становится более сильным.

Табл. 1. Зависимость величины D от температуры и скорости подачи ПП

Т°С	Скорость подачи, моль/ч.		Выход пиридина, % масс.	Величина D
	ПП	Н ₂ О ₂		

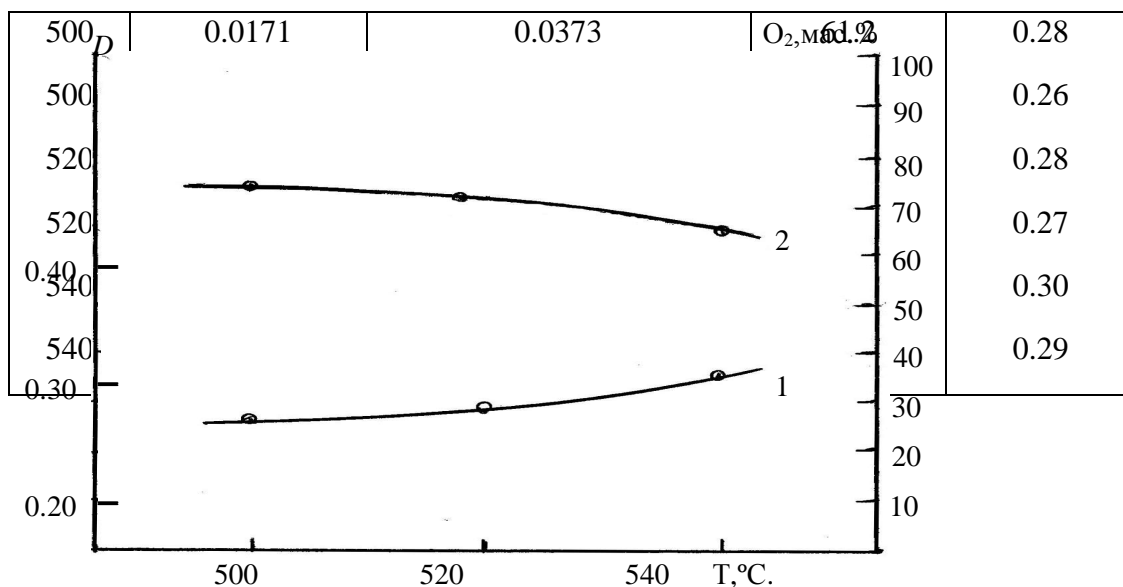


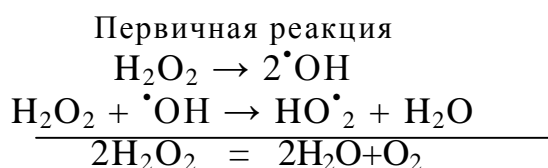
Рис.2. Влияние температуры на величину D (1) и кислорода (2): скорость подачи ПП=1.56мл/ч, концентрация $H_2O_2=25\%$, объемное соотношение ПП: $H_2O_2 = 1:3$.

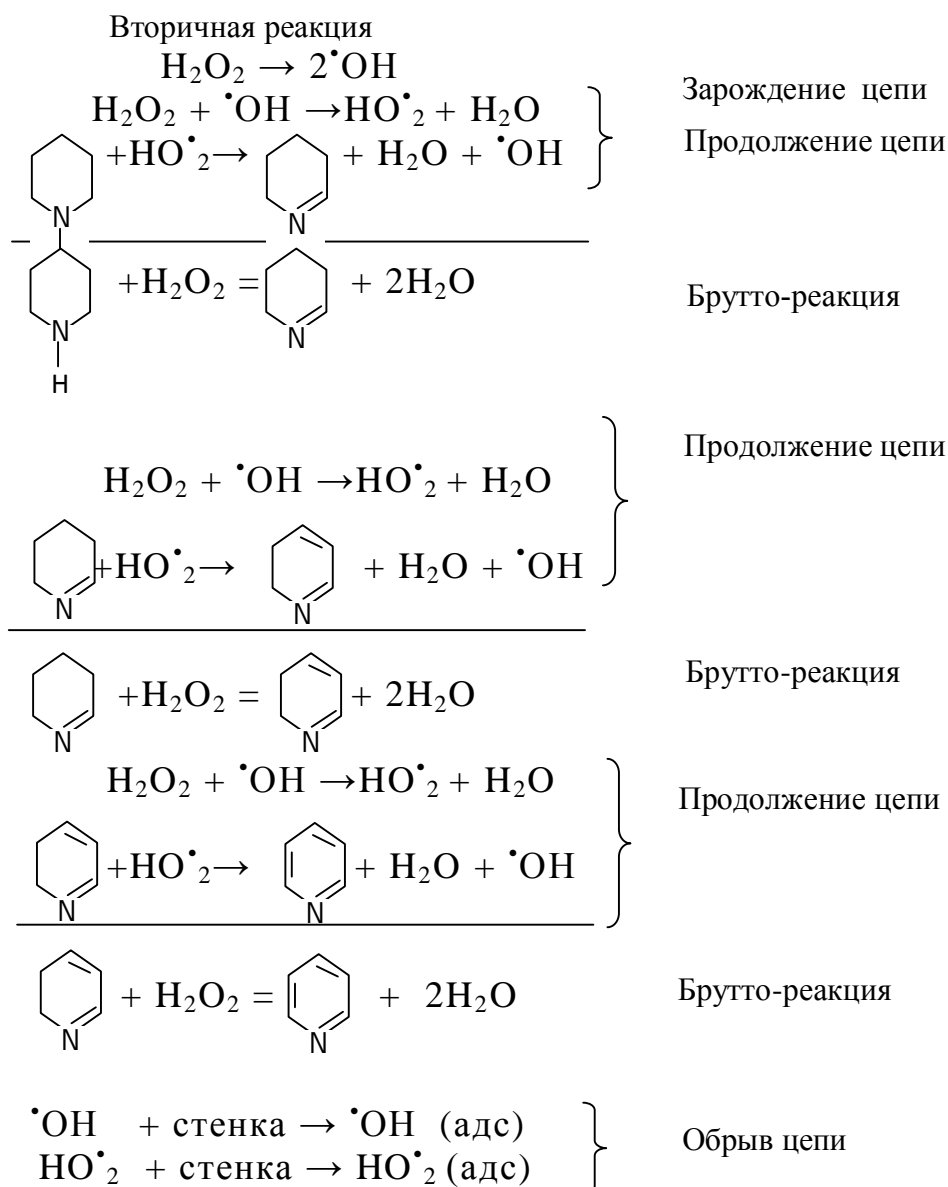
В таблице 1 приведены величины D в зависимости от температуры и скорости подачи ПП. Как видно из таблицы 1, величина D (в выбранных условиях процесса) находится в интервале 0.26-0.30.

Таким образом, дана количественная оценка индуцирующего действия первичной реакции на вторичную, основную реакцию, которая выполнена с помощью уравнения детерминанты (1), определены величины D для каждого эксперимента. Вычисленные величины детерминанты, согласно шкале химической интерференции, находятся в области

химического сопряжения, имея ввиду, что для когерентно-синхронизированных процессов $D \rightarrow 1$ [1-3].

На основании полученных экспериментальных данных и в согласии с известным механизмом когерентно-синхронизированных реакций окисления водным раствором пероксида водорода [1-3], нами предложена наиболее вероятный, свободно-радикальный цепной механизм превращения ПП в пиридин, в котором ключевую роль в окислении (ПП) играет $HO_2\cdot$ -радикал:





Рассматривая радикально-цепную схему превращения ПП в пиридин при помощи пероксида водорода можно заметить, что предполагаемый механизм аналогичен когерентно-синхронизированному механизму окисления других углеводородов, в частности циклогексана [8-9] с той лишь разницей, что в данном случае происходит последовательное дегидрирование ПП в пиридин. Поэтому в процессе реакции следовало бы ожидать образование продуктов неполного дегидрирования ПП (тетрагидропиперидина,

дигидропиперидина). Однако проведенный масс-спектральный анализ показал отсутствие этих соединений в продуктах реакции.

Таким образом, экспериментальные и теоретические исследования позволили предложить наиболее вероятный радикально-цепной механизм когерентно-синхронизированной реакции дегидрирования пиперидина водным раствором пероксида водорода, в котором основную роль в окислении ПП играет высокоактивный свободный $\text{HO}\cdot_2$ -радикал.

ЛИТЕРАТУРА

1.Нагиев Т.М. Химическое сопряжение. М.: Наука, 1989. 216 с.

Nagiev T.M. Himicheskoe sopryazhenie. M.: Nauka, 1989. 216 s.)

2.Нагиев Т.М. Взаимодействие синхронных реакций в химии и биологии. Баку: Элм, 2001. 403 с.

Nagiev T.M. Vzaimodejstvie sinhronnyh reakcij v himii i biologii. Baku: Elm, 2001. 403 s

3.Nagiev T.M. Coherent Synchronized Oxidation by Hydrogen Peroxide. Amsterdam: Elsevier. 2007. 325 p.

4.Али-заде Н.И. Селективное окисление производных пиридина пероксидом водорода. /XI Международная конференция по Химии Органических и Элементарно-органических пероксидов. Москва, 2003, с.297–299.

Ali-zade N.I. Selektivnoe okislenie proizvodnyh piridina peroksidom vodoroda. /XI Mezhdunarodnaja konferencija po Himii Organicheskix i Jelementorganicheskix peroksidov. Moskva, 2003, s.297–299.)

5.Али-заде Н.И. Газофазное селективное окисление производных пиридина пероксидом водорода. //Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 1. С. 69.

Ali-zade N.I. Gazofaznoe selektivnoe okislenie proizvodnyh piridina peroksidom vodoroda. //Kinetika i kataliz. 2006. T. 47. № 1. S. 69.)

6.Али-заде Н.И. Синхронизация реакций окисления пиридиновых оснований и разложения пероксида водо-

рода./Азерб.Хим. Журн. 2010, №2. с.147-158.

Ali-zade N.I. Sinhronizacija reakcij okislenija piridinovyh osnovanij i razlozhenija peroksida vodoroda./Azerb. Him. Zhurn. 2010, №2.s.147-158).

7. Ali-zadeh N.I., Nagieva I.T., Babaeva B.T. et al. Oxidation of Pyridine Basess by Hydrogen Peroxide. //Journal of Chemistry and Chemical Engineering.2011. v.5. №1. p.82-88.

8.НагиевТ.М., Агаева С.И., Байрамов Ф.Г.и др. Исследование реакции сопряженного дегидрирования циклогексана //Азерб. хим. журн. 1977, №4, с.16–21.

Nagiev T.M., Agaeva S.I., Bajramov F.G.i dr. Issledovanie reakcii soprjazhennogo degidrirovaniya ciklogeksana //Azerb. him. zhurn. 1977, №4, s.16–21.

9.Нагиев Т.М., Байрамов В.Г., Нагиева З.М. Кинетическая модель сопряженного дегидрирования циклогексана перекисью водорода //Азерб. хим.журн. 1980, №2, с.32–36.

Nagiev T.M., Bajramov V.G., Nagieva Z.M. Kineticheskaja model soprjazhennogo degidrirovaniya ciklogeksana perekisju vodoroda //Azerb. him.zhurn. 1980, №2, s.32–36.

PROSES PARAMETRLƏRİNİN PİPERİDİNİN HİDROGEN PEROKSİDLƏ KOHERENT- SİNHRONLAŞMIŞ DEHİDROGENLƏŞMƏSİ REAKSİYASINDA DETERMİNANTIN GİYMƏTİNƏ TƏSİRİ

¹N.İ.Əli-zadə, ²İ.T.Nağıyeva

¹AMEA Kataliz və Qeyri-Üzvi Kimya İnstitutu

AZ 1143 Bakı, H.Cavid pr.,113; e-mail: itpcht@lan.ab.az

²Bakı Dövlət Universiteti

AZ Bakı 1143, Z.Xəlilov küç., 23; e-mail: info@bsu.az

Proses parametrlərinin piperidinin hidrogen peroksidlə koherent-sinxronlaşmış dehidrogenləşməsi reaksiyasında determinantın giymətinə təsiri göstərilmişdir. Bu giymətlər əsasında ilkin reaksiyanın (hidrogen peroksidin parçalanması) ikinci reaksiyaya (piperidinin dehidrogenləşməsi) təsiri kəmiyyətcə göstərilmişdir. Koherent-sinxronlaşmış hidrogen peroksidin parçalanması və piperidinin dehidrogenləşməsi reaksiyasının sərbəst-radikal zəncirvari mexanizm üzrə ən ehtimal olunan mexanizmi verilmiş və bu mexanizmdə subtratın oksidləşməsində HO₂-radikalının həlledici rolu göstərilmişdir.

Açar sözlər: piperidinin dehidrogenləşməsi, hidrogen peroksid.

EFFECTS OF PROCESS PARAMETERS ON THE VALUE OF DETERMINANTS IN THE COHERENT- SYNCHRONIZED REACTION DEHYDROGENATION OF PİPERIDINE BY HYDROGEN PEROXIDE

¹N.İ.Ali-zadeh, ²İ.T.Nagieva

¹Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after Acad.M.Nagiyev
H.Javid ave., 113, Baku AZ 1143, Azerbaijan Republic; e-mail: itpcht@lan.ab.az

²Baku State University

Z.Xalilov str., 23, Baku AZ 1148, Azerbaijan Republic : e-mail: info@bsu.az

Effect of process parameters on the value of determinant in the coherent-synchronized reaction of dehydrogenation of piperidine by hydrogen peroxide has been shown. Proceeding from these values, the authors provided a quantitative assessment of the influence of primary reaction (decomposition of hydrogen peroxide) on the secondary (dehydrogenation of piperidine). The most probable mechanism of the coherent-synchronized reaction of hydrogen peroxide decomposition and dehydrogenation of piperidine through a free-radical chain mechanism has been suggested where a key role in the oxidation of the substrate is performed by HO₂-radical.

Keywords dehydrogenation of piperidine, hydrogen peroxide

Поступила в редакцию 18.09.2014.