ЖУРНАЛ ОБЩЕЙ ХИМИИ, 2019, том 89, № 10, с. 1486–1495

УДК 66.094.37:(547.821.411:546.171.1)

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НЕКОТОРЫХ МОНО- И ДИМЕТИЛПИРИДИНОВ В УСЛОВИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНОЛИЗА

© 2019 г. П. Б. Воробьев*, А. П. Серебрянская

Институт химических наук имени А. Б. Бектурова, ул. Ш. Уалиханова 106, Алматы, 050010 Казахстан
**e-mail: pavel.vr@mail.ru*

Поступило в Редакцию 15 апреля 2019 г.
После доработки 15 апреля 2019 г.
Принято к печати 22 апреля 2019 г.

Изучена реакционная способность 3- и 4-метил-, 2,3- и 3,4-диметилпиридинов в условиях окислительного аммонолиза на ванадийоксидных катализаторах. Установлена связь между выходом моноцианпиридинов и расчетными значениями энтальпии депротонирования превращающихся в цианогруппу метильных заместителей в газовой фазе и в условиях, моделирующих хемосорбцию на кислотном центре катализатора. Выявлены различия в механизме превращения первичных продуктов окислительного аммонолиза 2,3- и 3,4-диметилпиридинов (3-метил-2-циано- и 3-метил-4-цианопиридинов) при высокой температуре.

Ключевые слова: окислительный аммонолиз, 3(4)-метилпиридины, 2,3(3,4)-диметилпиридины, ванадийоксидные катализаторы

DOI: 10.1134/S0044460X19100020

Процессы каталитического окислительного аммонолиза моно- и диметилпиридинов лежат в основе получения важных в практическом отношении нитрилов и имидов пиридинкарбоновых кислот [1]. Вопросы связи между строением и реакционной способностью моно- [2] и диметилпиридинов [3] в условиях каталитического окислительного аммонолиза исследованы в единичных работах. Наши экспериментальные исследования и полуэмпирические квантово-химические расчеты с использованием кластерного приближения показали, что при окислительном аммонолизе диалкилпиридинов несимметричного строения последовательность превращения заместителей в цианогруппу определяется величиной энтальпии их депротонирования. При этом первыми в реакцию вступают более реакционноспособные заместители в положениях 2 и 4, имеющие более низкие величины энтальпии депротонирования. Для характеристики реакционной способности исходных веществ ранее использовали полуэмпирические методы, имеющие свои недостатки [4].

Целью данной работы является исследование связи между CH-кислотностью 3- и 4-метил-, 2,3- и 3,4-диметилпиридинов в газовой фазе и в условиях, моделирующих хемосорбцию на кислотных центрах Льюиса поверхности ванадийоксидного катализатора, и их реакционной способностью в процессе окислительного аммонолиза на бинарных ванадийоксидных катализаторах, модифицированных добавками SnO_2, ZrO_2 и Cr_2O_3. Для теоретической оценки реакционной способности субстратов в газовой фазе нами использовались более точные неэмпирические квантово-химические методы [4], при моделировании хемосорбции исходных соединений и первичных продуктов их превращения на поверхности оксидного катализатора применяли метод функционала плотности [5].

Изученные процессы характеризуются высокой селективностью превращения метильных групп в нитрильные и малым удельным весом реакций деструктивного окисления, связанных с окислительным элиминированием заместителей

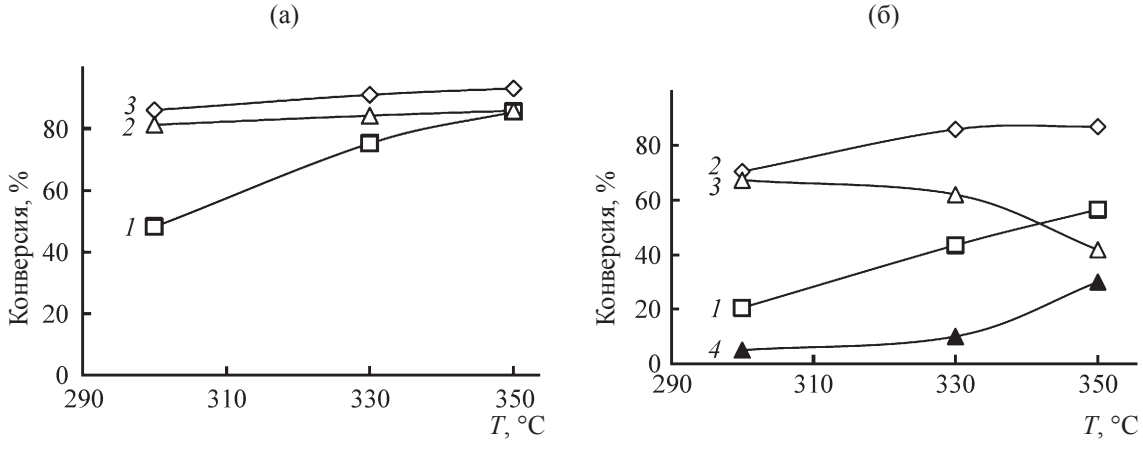


Рис. 1. Влияние температуры на конверсию 3- и 4-метил-, 3,4-диметилпиридинов (а) и выход моноцианопиридинов (б) в условиях окислительного аммонолиза на катализаторе состава 37.64% V_2O_5 + 62.36% SnO_2. Начальная концентрация исходных веществ $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, мольное отношение исходное вещество:O_2:NH_3:H_2O=1:15:3:40. *1* – 3-метилпиридин и 3-цианопиридин, *2* – 4-метилпиридин и 4-цианопиридин, *3* – 3,4-диметилпиридин и 3-метил-4-цианопиридин, *4* – имид пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты.

или с атакой окислителя на пиридиновый цикл. Причем, как оказалось, превращения 2,3- и 3,4-диметилпиридинов при относительно низкой температуре протекают исключительно за счет окисления метильных групп в положениях 2 и 4 пиридинового цикла соответственно. Поэтому относительную реакционную способность метильных заместителей оценивали по выходу мононитрилов (3- и 4-циано-, 3-метил-2-циано- и 3-метил-4-цианопиридины).

Исследование относительной реакционной способности исходных соединений на том или ином катализаторе проводили после достижения его стационарного состояния в условиях реакции, которое характеризуется постоянством состава продуктов в параллельных опытах. Общую реакционную способность оценивали по величине конверсии субстратов, а реакционную способность метильного заместителя – по выходу соответствующих моноцианопиридинов в одинаковых

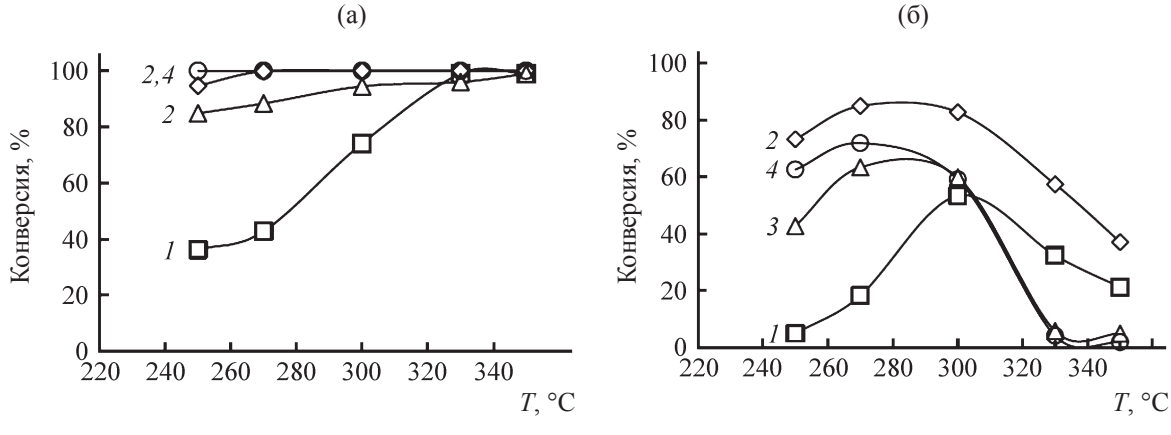


Рис. 2. Влияние температуры на конверсию исходных веществ (а) и выход моноцианопиридинов (б) в условиях окислительного аммонолиза на катализаторе 26.96% V_2O_5 + 73.04% ZrO_2. Скорость подачи исходных веществ 36.8 г на 1 л катализатора в час, мольное отношение исходное вещество:O_2:NH_3:H_2O=1:17:6.5:32.5. *1* – 3-метилпиридин и 3-цианопиридин, *2* – 4-метилпиридин и 4-цианопиридин, *3* – 2,3-диметилпиридин и 3-метил-2-циано-пиридин, *4* – 3,4-диметилпиридин и 3-метил-4-цианопиридин.

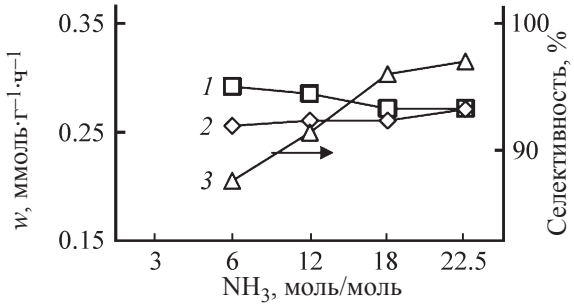


Рис. 3. Влияние подаваемого в зону реакции аммиака на скорость расходования 3,4-лутидина (*1*), накопления 3-метил-4-цианопиридина (*2*) и селективности его образования (*3*) в условиях окислительного аммонолиза на катализаторе 23.2% V_2O_5 + 76.8% SnO_2 при 300°C. Начальная концентрация 3,4-лутидина 0.4 ммоль/л, мольное отношение исходное вещество:O_2:H_2O=1:15.6:32.1.

условиях (температура, мольное соотношение реагентов). Экспериментальные данные по окислительному аммонолизу 3- и 4-метилпиридинов, 2,3- и 3,4-диметилпиридинов на модифицированных ванадийоксидных катализаторах в одинаковых условиях на различных катализаторах приведены на рис. 1, 2.

Как показано на рис. 1а, на катализаторе состава 37.64% V_2O_5 + 62.36% SnO_2 при температуре 300−350°C конверсия исходных веществ увеличивается в ряду: 3-метилпиридин < 3,4-диметилпиридин < 4-метилпиридин. При температуре 300–330°C в той же последовательности изменяется реакционная способность метильных групп, оцениваемая по выходу моноцианопиридинов (рис. 1б). Снижение выхода 3-метил-4-цианопиридина, наблюдаемое при температуре выше 330°C, связано с его превращением в имид пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты, который в заметных количествах накапливался в катализатах высокотемпературных опытов. Механизм формирования имидного цикла обсуждался нами в работе [6].

На рис. 2 приведены результаты изучения реакции окислительного аммонолиза 3- и 4-метил- и 2,3- и 3,4-диметилпиридинов на катализаторе состава 26.96% V_2O_5 + 73.04% ZrO_2. При 250°C конверсия исходных веществ увеличивается в ряду: 3-метилпиридин < 2,3-диметилпиридин < 3,4-диметилпиридин < 4-метилпиридин. С повышением температуры разница в степени превращения нивелируется, поскольку конверсия всех соединений приближается к 100% (рис. 2а). Выход мононитрилов, характеризующий реакционную способность метильных групп изученных соединений, увеличивается в том же порядке (рис. 2б).

Как и в случае ванадийциркониевого катализатора, в процессе окислительного аммонолиза 3- и 4-метил-, 2,3- и 3,4-диметилпиридинов на катализаторе состава 54.47% V_2O_5 + 45.53% Cr_2O_3 конверсия исходных веществ и выход моноцианопиридинов увеличиваются в ряду: 3-метилпиридин < 2,3-диметилпиридин < 3,4-диметилпиридин < 4-метилпиридин.

Таким образом, в условиях окислительного аммонолиза на бинарных ванадийоксидных катализаторах реакционная способность изученных моно- и диметилпиридинов, оцененная по выходу моноцианопиридинов, увеличивается в ряду: 3-метилпиридин < 2,3-диметилпиридин < 3,4-диметилпиридин < 4-метилпиридин.

Следует отметить, что среди продуктов окислительного аммонолиза 3,4-диметилпиридина не был обнаружен 3,4-дицианопиридин. Мы объяснили этот факт тем, что, как показано ранее на примере *о*-ксилола [7], аммиак затрудняет реакции внутримолекулярного взаимодействия, вследствие чего превращения метильной группы в положении 4 протекают независимо от соседней и завершаются образованием 3-метил-4-цианопиридина. Поэтому повышение концентрации аммиака в зоне контакта при относительно низкой температуре способствует заметному росту селективности образования этого продукта на трех изученных катализаторах (рис. 3). При высокой температуре промежуточные окисленные формы, образующиеся из метильной группы в положении 3, вступает в реакцию внутримолекулярной циклизации на стадиях, предшествующих формированию второй цианогруппы, в результате чего заметно увеличивается выход имида пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты. Надо полагать, этому способствует ускорение процесса под влиянием сформировавшейся на ранних стадиях электроноакцепторной цианогруппы в положении 4. При окислительном аммонолизе 2,3-диметилпиридина в опытах с высокой температурой увеличивается выход 3-цианопири-

дина, продукта окислительного элиминирования заместителя в положении 2 пиридинового цикла [7, 8].

Для теоретической интерпретации результатов экспериментального изучения относительной реакционной способности изученных метилпроизводных пиридина мы исходили из того, что все они являются слабыми СН-кислотами (АН) [9–12] и под действием нуклеофильного кислорода поверхности ванадийоксидных катализаторов [13] способны отдавать протон метильной группы с образованием карбаниона A^- (1). В качестве индекса реакционной способности метильных групп исходных соединений выбрали энтальпию их депротонирования (DPE, Deprotonation Entalpy).

$$AH + B \rightarrow A^- + BH^+ - DPE, \quad (1)$$

$$DPE = E_{полн}(A^-) + E_{полн}(BH^+) - E_{полн}(AH) - E_{полн}(B), \quad (2)$$

где $E_{полн}$ – полная энергия соответствующего соединения, В – основной центр, акцептор протона.

Роль акцептора протона (В) могут играть различные формы активного кислорода на поверхности оксида ванадия. В данной статье в качестве такового рассматривается ванадильный кислород. Для одного и того же катализатора разность $E_{полн}(BH^+) - E_{полн}(B)$ в уравнении (2), равную энергии связывания протона, можно считать постоянной, и для расчета энтальпии депротонирования, характеризующей относительную силу СН-кислот, использовать уравнение (3).

$$DPE = E_{полн}(A^-) - E_{полн}(AH). \quad (3)$$

Чем меньше величина DPE, тем легче СН-кислота отдает протон, тем она сильнее. В литературе [9–12] отсутствуют экспериментальные значения СН-кислотности изученных нами диметилпроизводных пиридина в газовой фазе. Поэтому с помощью неэмпирических квантово-химических расчетов с использованием трехэкспоненциального базисного набора Попла (HF/6-311+G**) в приближении Борна–Оппенгеймера [4] нами были получены расчетные аналоги СН-кислотности метильных групп молекул исходных соединений в виде энтальпии депротонирования (DPE), исходя из величин полных энергий исходных молекул (АН) и соответствующих карбанионов (A^-) [уравнение (3), табл. 1].

В условиях окислительного аммонолиза при относительно низких температурах 2,3- и 3,4-диметилпиридины вступают в реакцию исключительно за счет метильных групп в положениях 2 и 4 соответственно, имеющих меньшую энтальпию отрыва протона. Сопоставление экспериментальных (рис. 1, 2) и расчетных (табл. 1) данных показывает, что реакционная способность превращающегося в цианогруппу метильного заместителя исходных соединений, оцениваемая по выходу моноцианпиридинов, увеличивается по мере снижения расчетных величин энтальпии депротонирования в газовой фазе (DPE, кДж/моль) в ряду: 3-метилпиридин (1668.9) < 2,3-диметилпиридин (1646.3) < 3,4-диметилпиридин (1633) < 4-метилпиридин (1624.4).

Таблица 1. Полные энергии моно- и диметилпиридинов и их карбоанионов, энтальпии депротонирования метильных заместителей в газовой фазе, рассчитанные методом *ab initio* (HF/6-311+G**) в приближении Борна–Оппенгеймера[a]

Структура	$-E_{полн}$, ат. ед.	DPE, кДж/моль
3-Метилпиридин	285.7992787	–1668.9
3-Карбанион	285.1636244	
4-Метилпиридин	285.8014194	–
4-Карбанион	285.1827073	1624.4
2,3-Диметилпиридин	324.8466401	–
3-Метил-2-карбанион	324.2195807	1646.3
2-Метил-3-карбоанион	324.2125297	1664.9
3,4-Диметилпиридин	324.844596	–
4-Метил-3-карбанион	324.,2113974	1662.5
3-Метил-4-карбанион	324.2226084	1633.0

[a] $DPE = [E_{полн}(анион) - E_{полн}(молекула)] \cdot 2625.5$.

При неэмпирических расчетах энергии и оптимизации геометрии молекул обычно используется приближение Борна–Оппенгеймера, которое не учитывает движение ядер [4]. Для устранения возможных погрешностей в определении полной энергии молекулы и учета эффектов молекулярной трансляции, вращения и вибрации, проводили расчеты частот для исходных соединений с оптимизированной геометрией (команда Freq Test) (табл. 2). Для получения точного значения полной энергии системы полученные в результате расчетов величины нулевой энергии

Таблица 2. Полная энергия и энергия нулевой точки моно-, диметилпиридинов и их карбанионов в газовой фазе, энтальпия депротонирования метильных заместителей, рассчитанные методом *ab initio* с учетом движения ядер (HF/6-311+G**Freq Test)[a]

Структура	$-E_{полн}$, ат. ед.	ZPE, ат. ед.	DPE, кДж/моль
3-Метилпиридин	285.7992787	0.1232045	–
3-Карбанион	285.1636244	0.1068546	1626
4- Метилпиридин	285.8014194	0.1232505	–
4-Карбанион	285.1827073	0.1080485	1584.5
2,3-Диметилпиридин	324.8466401	0.1525233	–
3-Метил-2-карбанион	324.2195807	0.1370189	1605.6
2-Метил-3-карбанион	324.2125297	0.136402	1622.5
3,4-Диметилпиридин	324.844596	0.1526616	–
4-Метил-3-карбанион	324.2113974	0.1364699	1620
3-Метил-4-карбанион	324.2226084	0.1370866	1592.1

[a] DPE={[($E_{полн}$(анион) + ZPE(анион)] – [($E_{полн}$(молекула) + ZPE(молекула)]}·2625.5.

(ZPE) прибавляли к полной энергии молекулы для учета влияния движения ядер атомов [14]. Из табл. 2 видно, что при оптимизации геометрии исходных молекул и их карбанионов и расчетах их CH-кислотности в газовой фазе с учетом движения ядер, величины DPE изменились, но ряд реакционной способности сохранился: 3-метилпиридин (1626) < 2,3-диметилпиридин (1605.6) < 3,4-диметилпиридин (1592.1) < 4-метилпиридин (1584.5).

Таблица 3. Полные энергии моно- и диметилпиридинов и их карбанионов, связанных с кластером, моделирующим кислотный центр Льюиса пентоксида ванадия, энергия гетеролитического разрыва связи C–H метильных заместителей, рассчитанные методом DFT (B3LYP/Lanl2DZ)[a]

Структура	$-E_{полн}$, ат. ед.	$E_{C–H}$, кДж/моль
3-Метилпиридин/кластер	883.494875	–
3-Карбанион/кластер	883.049217	1170.1
4-Метилпиридин/кластер	883.497472	–
4-Карбанион/кластер	883.092333	1063.7
2,3-Диметилпиридин/кластер	992.808690	–
3-Метил-2-карбанион/кластер	922.395640	1084.4
2-Метил-3-карбанион/кластер	922.359562	1179.2
3,4-Диметилпиридин/кластер	922.812801	–
4-Метил-3-карбанион/кластер	922.364047	1178.2
3-Метил-4-карбанион/кластер	922.405006	1070.6

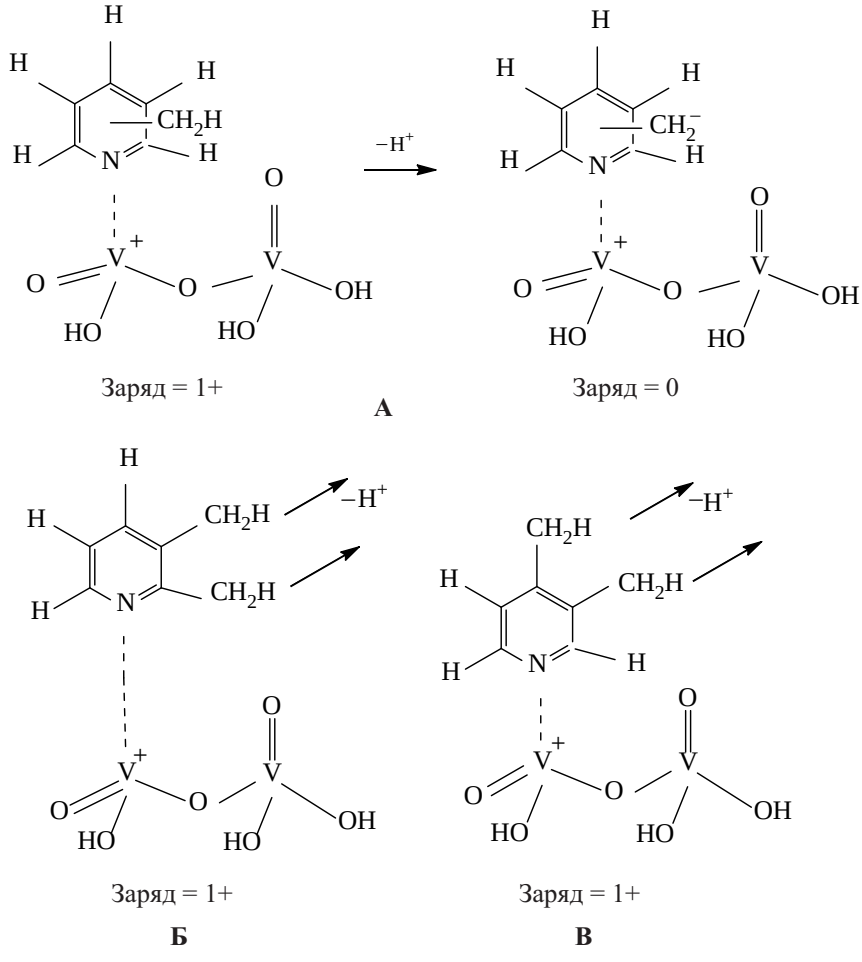
[a] DPE=[$E_{полн}$(анион/кластер) – $E_{полн}$(молекула/кластер)]·2625.5.

Благодаря наличию гетероатома азота в кольце, исходные вещества способны взаимодействовать с кислотным центром Льюиса поверхности ванадийоксидного катализатора на начальных стадиях процесса. Для оценки относительной реакционной способности метильных групп изучаемых соединений в условиях, моделирующих их хемосорбцию на поверхности ванадийоксидного катализатора и активацию окисляющегося метильного заместителя, построили комплексы субстратов и промежуточных карбанионов с активным центром, который моделировали двухъядерным кластером, содержащим катион ванадия (кислотный центр Льюиса) и ванадильный кислород (схемы 1, 2).

Для оптимизации геометрии и расчета полной энергии комплексов использовали метод обменно-корреляционного функционала плотности B3LYP и двухэкспонентный базисный набор Lanl2DZ с эффективным остовным потенциалом.

На первом этапе оценивали величины энергии гетеролитического разрыва связи C–H метильных групп ($E_{C–H}$) по разнице полных энергий комплексов исходных соединений и соответствующих карбанионов с оптимизированной геометрией (схема 1, табл. 3). Установлено, что выход моноцианопиридинов

Схема 1.

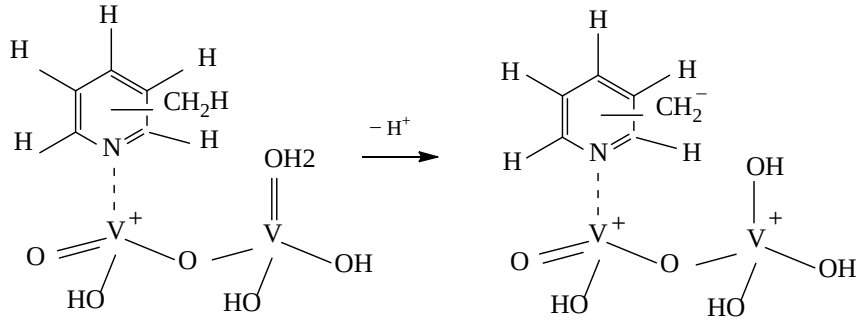


в условиях окислительного аммонолиза увеличивается по мере уменьшения величины $E_{C–H}$ (кДж/моль$^{-1}$) метильных групп субстратов, связанных с кластером, в ряду: 3-метилпиридин (1170.1) > 2,3-диметилпиридин (1084.4) > 3,4-диметилпиридин (1070.6) > 4-метилпиридин (1063.7). Следует обратить внимание на высокие значения энергии гетеролитического расщепления связи С–Н метильных групп.

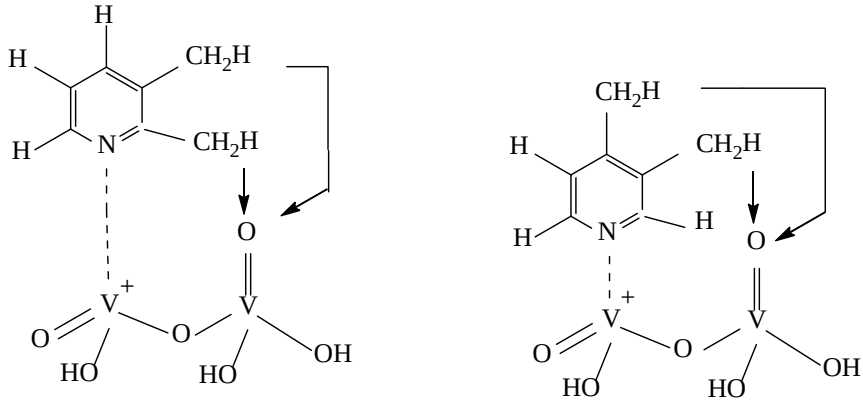
По мнению Борескова Г.К. [15], увеличение скорости гетерогенно-каталитических реакций, протекающих по раздельному механизму, возможно за счет увеличения степени компенсации энергии разрыва старых связей за счет энергии, выделяемой на стадии образования новых связей. В нашем случае речь идет о преодолении высокого энергетического барьера на стадии гетеролитического разрыва связей С–Н в окисляемой метильной группе (табл. 3) благодаря энергии, выделяемой при образовании новой связи V–O–H в результате присоединения отрываемого от метильной группы протона к ванадильному кислороду. Подобный эффект компенсации демонстрируют результаты наших расчетов с моделированием переноса протона от метильной группы на ванадильный кислород (схема 2, табл. 4).

Из табл. 4 видно, что, согласно расчетам, при переносе протона от метильной группы субстратов на ванадильный кислород энтальпия депротонирования значительно ниже, чем энергия гетеролитического разрыва связи С–Н ($E_{C–H}$, табл. 3). Характерно, что экспериментально установленная реакционная способность субстратов увеличивается в ряду: 3-метилпиридин/кластер (238.5) < 2,3-диметилпиридин/кластер (170.2) < 3,4-диметилпиридин/кластер (157.1) < 4-метилпиридин/кластер (155.7) по мере уменьшения расчетных значений энтальпии

Схема 2.



А-1



Б-1 **В-1**

депротонирования адсорбированных субстратов (DPE, кДж/моль$^{-1}$).

Таким образом, результаты квантово-химических расчетов энтальпии отрыва протона от метильных заместителей изученных соединений в газовой фазе и в условиях, моделирующих хемосорбцию на поверхности ванадийоксидного катализатора, правильно отражают закономерности относительной реакционной способности метильных групп 3- и 4-пиколинов, 2,3- и 3,4-лутидинов в условиях окислительного аммонолиза. При этом в молекулах 2,3- и 3,4-диметилпиридинов метильные заместители в положениях 2 и 4 пиридинового кольца обладают более высокой реакционной способностью, чем в положении 3, и исключительно за счет окисления этих заместителей протекает превращение диметилпиридинов в мягких условиях. При высоких температурах в реакцию вступают метильные заместители в положении 3 образующихся на первой стадии цианметилпиридинов, при этом в случае 3-метил-2-цианопиридина имеет место окислительное элиминирование заместителя в положении 2 и основным продуктом становится 3-цианопиридин [16], а в случае 3-метил-4-цианопиридина окисление метильной группы в положении 3 сопровождается внутримолекулярной циклизацией с образованием имида пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные 3- и 4-метилпиридины, 2,3- и 3,4-диметилпиридины марки Ч после сушки и перегонки имели характеристики, отвечающие индивидуальным веществам [17].

Методика приготовления катализатора V_2O_5-Cr_2O_3 описана в работе [18]. Катализатор V_2O_5-SnO_2 получали прокаливанием смеси оксидов марки ЧДА в соотношении 37.64% V_2O_5 и 62.36% SnO_2 при 650°C в течение 2 ч. Катализатор V_2O_5–ZrO_2 синтезировали прокаливанием смеси окси-

Таблица 4. Полные энергии моно- и диметилпиридинов и их карбанионов, связанных с кластером, моделирующим кислотный центр Льюиса пентоксида ванадия, энтальпии депротонирования метильных заместителей (DPE), рассчитанные методом DFT (B3LYP/Lanl2DZ)[a]

Структура	$-E_{полн}$, ат. ед.	DPE, кДж/моль
3-Метилпиридин/кластер	883.494875	–
3-Карбанион/кластер+H^+	883.404028	238.5
4-Метилпиридин/кластер	883.497472	–
4-Карбанион/кластер+H^+	883.438186	155.7
2,3-Диметилпиридин/кластер	992.808690	–
3-Метил-2-карбанион/кластер+H^+	922.743870	170.2
2-Метил-3-карбанион/кластер+H^+	922.717682	238.9
3,4-Диметилпиридин/кластер	922.812801	–
4-Метил-3-карбанион/кластер+H^+	922.752965	238.2
3-Метил-4-карбанион /кластер+H^+	922.722064	157.1

[a] DPE = [$E_{полн}$(анион/кластер+H^+) – $E_{полн}$(молекула/кластер)]·2625.5.

дов в соотношении 26.96% V_2O_5 и 73.04% ZrO_2 при 620°C в течение 3 ч.

Устройство реактора для исследования окислительного аммонолиза 3- и 4-метил-, 2,3- и 3,4-диметилпиридинов описано в работе [19]. Жидкие исходные вещества дозировали шприцевым дозатором в смеситель, в который одновременно поступала подогретая воздушно-аммиачная смесь. Исходная реакционная смесь из смесителя поступала в проточный реактор из нержавеющей стали, заполненный гранулированным катализатором и обогреваемый электрической спиралью из нихрома. Эксперимент выполняли следующим образом: определенное количество катализатора загружали в реакционную трубку. Установку проверяли на герметичность при давлении 1.2–1.5 атм, нагревали до заданной температуры и подавали реакционную смесь. Жидкие продукты на выходе из реактора улавливали водой в скрубберах типа эрлифта. Газообразные продукты отбирали в стеклянные бюретки для анализа. Время проведения опытов составляло от 40 до 60 мин.

Опыты по окислительному аммонолизу 3- и 4-метил- и 3,4- диметилпиридинов на катализаторе состава 37.64% V_2O_5 + 62.36% SnO_2 проводили при начальной концентрации исходных веществ $3\cdot10^{-3}$ моль/л и мольном соотношении исходное вещество:O_2:NH_3:H_2O=1:15:3:40 в интервале температур 300–350°C. Влияние температуры на конверсию исходных веществ и выход моноцианопиридинов в условиях окислительного аммонолиза на катализаторе 26 .96% V_2O_5 + 73.04% ZrO_2 изучали при подаче исходных веществ 36.8 г на 1 л катализатора в час и мольном соотношении исходное вещество:O_2:NH_3:H_2O = 1:17:6.5:32.5 в интервале 250–350°C. Опыты по окислительному аммонолизу моно- и диметилпиридинов на катализаторе состава 54.47% V_2O_5 + 45.53% Cr_2O_3 проводили при подаче исходных веществ 36.8 г на 1 л катализатора в час и мольном соотношении исходное вещество:O_2:NH_3:H_2O=1:17:6.5:32.5 в интервале температур 270–370°C.

Исследование влияния аммиака на скорости расходования 3,4-лутидина и накопления 3-метил-4-цианопиридина на различных катализаторах проводили путем варьирования его подачи в зону контакта при неизменной подаче исходного вещества, кислорода (воздуха) и паров воды.

Продукты реакции улавливали в скрубберах типа эрлифта, орошаемых водой. Условия хроматографического анализа 3- и 4-метилпиридинов и продуктов их окислительного аммонолиза описаны в работе [20]. Условия наработки и анализа продуктов окислительного аммонолиза 3,4-лутидина приведены в работе [21].

Продукты глубокого окисления анализировали на хроматографе ЛХМ-8МД с детектором по теплопроводности. Колонки из нержавеющей стали имели длину 3.5 м и внутренний диаметр 3 мм. Адсорбентом для определения CO служил

активированный уголь марки АГ-5 (0.25–0.50 мм), для CO_2 – полисорб-1 (0.16–0.20 мм). Температура термостата колонок – 40°C. Во всех опытах баланс по определяемым веществам составлял 95–100%.

Квантово-химические расчеты проводили с помощью программы GAUSSIAN 09W, версия D.01.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Воробьев П.Б., Михайловская Т.П., Серебрянская А.П., Югай О.К.* Окислительный аммонолиз метилароматических соединений. Алматы: ИП Бекитаева, 2017. 282 с.
2. *Воробьев П.Б., Габдракипов В.З., Михайловская Т.П., Сембаев Д.Х.* // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 4. С. 650; *Vorob'ev P.B., Gabdrakipov V.Z., Mikhailovskaya T.P., Sembaev D.K.* // Russ. J. Gen. Chem**.** 2001. Vol. 71. N 4. P.605. doi 10.1023/A:1012395504813
3. *Воробьев П.Б., Сембаев Д.Х.* // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 1. С. 159; *Vorob'ev, P.B. , Sembaev D.K.* // Russ. J. Gen. Chem. 2005. Vol. 75. N 1. P. 147. doi 10.1007/s11176-005-0186-1
4. *Кларк Т.* Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. 383 с.
5. *Koch W., Holthausen M.C.* A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Weinheim: Wiley-VCH, 2001. P. 293.
6. *Воробьев П.Б., Серебрянская А.П.* // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 12. С. 2033; *Vorobyev P., Serebryanskaya A.P.* // Russ. J. Gen. Chem. 2012. Vol. 82. N 12. P. 1987. doi 10.1134/S1070363212120146
7. Катализаторы органического синтеза / Под ред. Н.А. Закариной. Алма-Ата: Ғылым, 1992. Ч. 2. 244 с.
8. *Okada J., Morita S., Miwa Y.* // Chem. Pharm. Bull. 1974. Vol. 22. N 10. P. 2402. doi 10.1248/cpb.22.2402
9. *Крам Д.* Основы химии карбанионов. М.: Мир, 1967. 300 с.
10. *Кабачник М.И.* // Усп. химии. 1979. Т. 49. № 9. С. 1523.
11. *Реутов О.А., Белецкая И.П., Бутин К.П.* СН-Кислоты. М.: Наука, 1980. 247 с.
12. *Бейтс Р., Огле К.* Химия карбанионов. Л.: Химия, 1987. 112 с.
13. *Марголис Л.Я.* Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.: Химия, 1977. 328 с.
14. *Foresman J.B., Frish A*. Exploring Chemistry with Electronic Structures Methods. Pittssburg: Gaussian Inc., 1996. P. 302.
15. *Бересков Г.К.* // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1977. Т. 22. № 5. С. 495.
16. *Воробьев П.Б., Серебрянская А.П., Сембаев Д.Х.* // Хим. ж. Казахстана. 2009. № 3. С. 182.
17. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Л.; М.: Химия, 1964. Т. 2. 1168 с.
18. *Воробьев П.Б., Курмакызы Р., Никитина А.И., Сембаев Д.Х.* // Хим. ж. Казахстана. 2007. № 1. С. 127.
19. *Любарский А.Г., Горелик А.Г., Сальникова О.Н., Глухова Р.Г., Малыгин Е.Н., Грабова М.Н.* // Нефтехимия. 1978. Т. 18. № 3. С. 397.
20. *Суворов Б.В., Промоненков В.К., Афанасьева Т.А., Кан И.И., Толмачева Т.П., Сераэтдинова В.А., Бакирова С.Б.* // Вестн. АН КазССР. 1984. № 3. С. 30.
21. *Воробьев П.Б., Серебрянская А.П., Курмакызы Р., Сембаев Д.Х.* // Хим. ж. Казахстана. 2007. № 4. С. 190.

Reactivity of Some Mono- and Dimethylpyridines under Oxidative Ammonolysis Conditions

P. B. Vorob'ev* and A. P. Serebryanskaya

A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences, ul. Sh. Ualikhanova 106, Almaty, 050010 Kazakhstan
**e-mail: pavel.vr@mail.ru*

Received April 15, 2019; revised April 15, 2019; accepted April 22, 2019

The reactivity of 3- and 4-methyl-, 2,3- and 3,4-dimethylpyridines under the oxidative ammonolysis on vanadium oxide catalysts was studied. A relationship was established between the yield of monocyanpyridines and the calculated values of the deprotonation enthalpy of methyl substituents converting to the cyano group in the gas phase and under conditions simulating chemisorption at the acid center of the catalyst. Differences were revealed in the mechanism of conversion of the primary products of oxidative ammonolysis of 2,3- and 3,4-dimethylpyridines (2-cyano-3-methyl- and 4-cyano-3-methylpyridines) at high temperature.

Keywords: oxidative ammonol y sis, 3(4)-methylpyridines, 2,3(3,4)-dimethylpyridines, vanadium oxide catalysts