

П.Б. ВОРОБЬЕВ, А.П. СЕРЕБРЯНСКАЯ, Д.Х. СЕМБАЕВ

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОНОЛИЗ 3- И 4-ПИКОЛИНОВ И 3,4-ЛУТИДИНА НА ВАНАДИЙОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, ПРОМОТИРОВАННЫХ ДОБАВКАМИ Cr_2O_3 , SnO_2 И ZrO_2

Изучена реакция окислительного аммонолиза 3- и 4-пиколинов и 3,4-лутидина на ванадийоксидных катализаторах, промотированных добавками Cr_2O_3 , SnO_2 и ZrO_2 . Впервые установлено, что каталитическая активность изученных контактов увеличивается в том же порядке, что и величина сродства к протону ванадильного кислорода, характеризующая нуклеофильные свойства двойесплюсированного кислорода решетки.

Оксид ванадия (V) является основным компонентом многих катализаторов окисления и окислительного аммонолиза алкилароматических соединений [1–3]. Индивидуальный оксид ванадия (V) проявляет высокие каталитические свойства в процессах окислительного аммонолиза метилпиридинов [4, 5]. Для регулирования активности и селективности оксид ванадия (V) промотируют добавками других оксидов металлов, что сопровождается увеличением числа фаз и формированием активных центров различной природы [6].

Оксиды хрома, олова и циркония часто используются в качестве промоторов ванадийоксидных катализаторов окисления и окислительного аммонолиза метилароматических соединений. Ванадий-хромоксидные катализаторы проявили высокую активность и селективность при окислении 3- и 4-метилпиридинов [7, 8]. Известно, что добавки SnO_2 существенно повышают активность оксиднованадиевых катализаторов окисления бензальдегида в бензойную кислоту [9]. Ванадий-цирконийоксидные катализаторы проявили высокую селективность в процессе окислительного аммонолиза 3-пиколина [10]. При изучении процесса окисления толуола с использованием метода ИК-спектроскопии установлена важная роль кислотных центров Льюиса на поверхности катализатора $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ZrO}_2$ в образовании бензальдегида из толуола [11].

Целью данной работы является изучение промотирующего влияния добавок Cr_2O_3 , SnO_2 и ZrO_2 на активность и селективность ванадийоксидных катализаторов в процессе окислительного аммонолиза 3- и 4-метилпиридинов и 3,4-лутидина, а также на нуклеофильность ванадильного кислорода. Нуклеофильность оценивали как

сродство к протону (СП) с помощью неэмпирических квантово-химических расчетов [12] с использованием кластерного подхода. Величина СП характеризует реакционную способность нуклеофильного кислорода, связанного с катионом ванадия, в процессе отрыва протона от метильного заместителя, превращающегося в нитрильную группу.

При относительно низкой температуре реакции степень промотирующего воздействия используемых оксидов на каталитическую активность изученных ванадийоксидных контактов, оцениваемую по скорости расходования 3- и 4-пиколинов и 3,4-лутидина, увеличивается в ряду: Cr_2O_3 , SnO_2 , ZrO_2 (рис. 1А–ЗА). С ростом температуры наблюдается нивелирование скоростей общего превращения исходных соединений на всех изученных катализаторах.

В том же порядке располагаются оксиды-промоторы по степени влияния на скорости накопления 3- и 4-циан- и 3-метил-4-цианпиридинов при относительно низкой температуре, когда удельный вес побочных реакций невелик (рис. 1Б–ЗБ). При высокой температуре скорость накопления нитрилов снижается. Температура, при которой наблюдается максимальная скорость накопленияmonoцианпиридинов, различна для изученных контактов и снижается по мере увеличения активности катализатора в ряду: $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{SnO}_2$, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{ZrO}_2$. Характер процессов, вызывающих снижение скорости накопления monoцианпиридинов при высокой температуре, различен. При окислительном аммонолизе 3- и 4-пиколинов к снижению данного показателя приводят параллельные реакции глубокого окисления исходных соединений

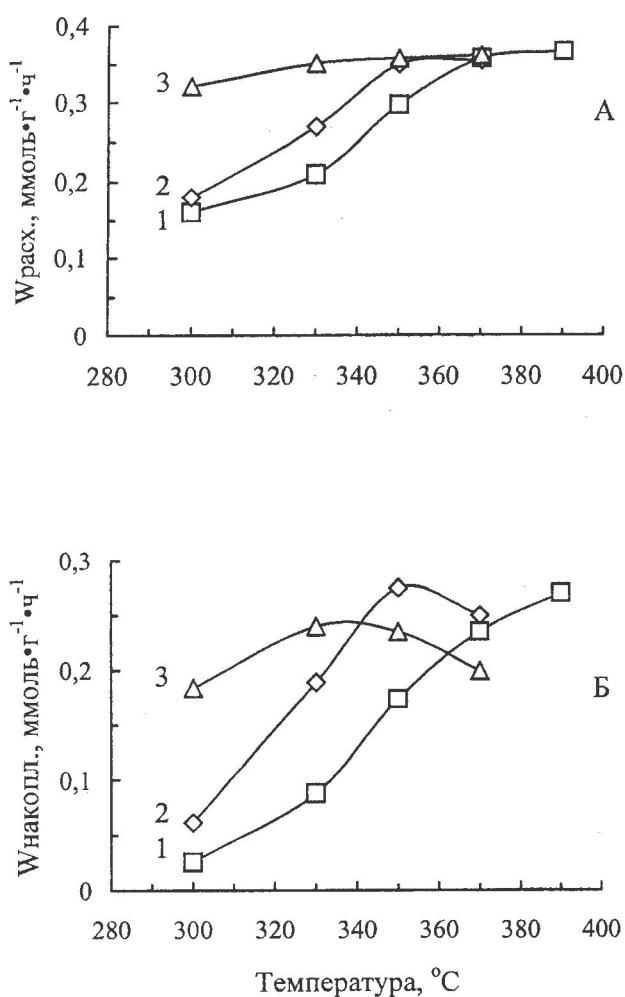


Рис. 1. Зависимость скоростей расходования 3-пиколина (А) и накопления 3-цианпиридина (Б) от температуры в условиях окислительного аммонолиза на различных катализаторах.

Начальная концентрация 3-пиколина 0,4 ммоль·л⁻¹,
мольное отношение исходное
вещество:O₂:NH₃:H₂O=1:15,6:6:27,9. Катализаторы:
1 – V₂O₅·Cr₂O₃, 2 – V₂O₅·4SnO₂, 3 – V₂O₅·4ZrO₂.

и последовательные реакции окислительной деструкции промежуточных соединений [1]. При окислительном аммонолизе 3,4-лутидина (рис. 3) повышение температуры вызывает одновременно снижение скорости накопления 3-метил-4-цианпиридина и рост скорости накопления имида пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты. Это свидетельствует о вовлечении мононитрила в реакцию внутримолекулярной циклизации:

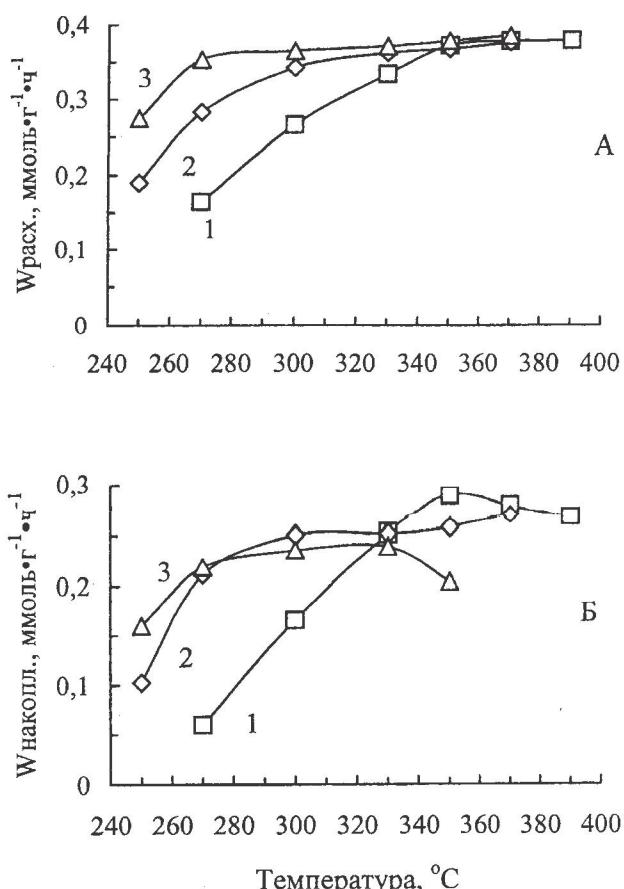
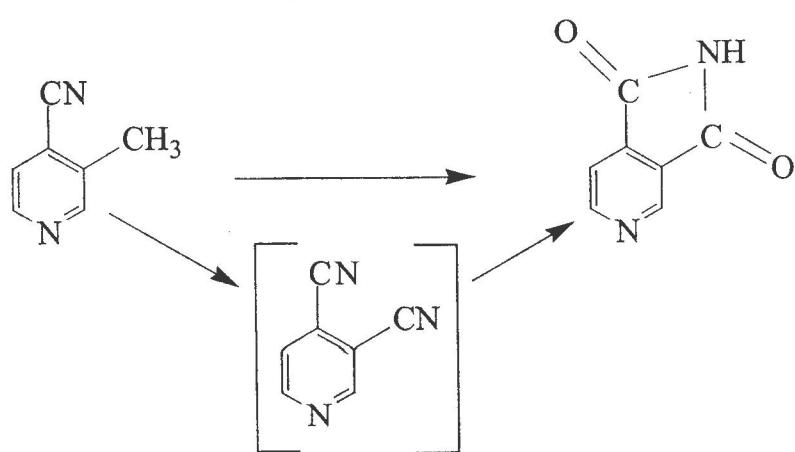


Рис. 2. Зависимость скоростей расходования 4-метилпиридин (А) и накопления 4-цианпиридина (Б) от температуры в условиях окислительного аммонолиза на различных катализаторах.

Начальная концентрация 4-метилпиридин 0,4 ммоль·л⁻¹,
мольное отношение исходное
вещество:O₂:NH₃:H₂O=1:15,6:6:27,9. Катализаторы:
1 – V₂O₅·Cr₂O₃, 2 – V₂O₅·4SnO₂, 3 – V₂O₅·4ZrO₂.



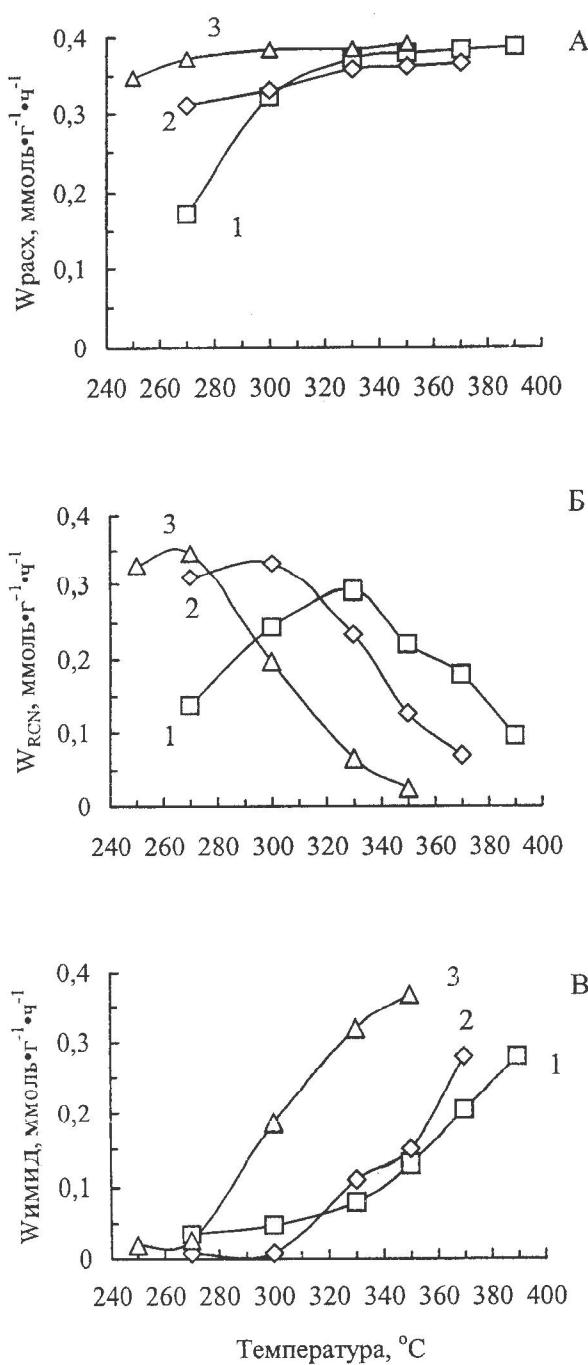


Рис. 3. Зависимость скоростей расходования 3,4-лутидина (А), накопления 3-метил-4-цианпиридида (Б) и имида пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты (В) от температуры в условиях окислительного аммонолиза на различных катализаторах.

Начальная концентрация 3,4-лутидина 0,4 ммоль·л⁻¹.

Мольное отношение исходное

вещество:O₂:NH₃:H₂O=1:15,6:32,1. Катализаторы:
1 – V₂O₅·Cr₂O₃, 2 – V₂O₅·4SnO₂, 3 – V₂O₅·4ZrO₂.

В отличие от о-ксилола, в катализатах опытов по окислительному аммонолизу 3,4-лутидина нами не был обнаружен соответствующий динитрил (3,4-дицианпиридин). Причины этого, на наш взгляд, могут заключаться в следующем. Во-первых, более реакционноспособные, чем в молекуле о-толунитрила, заместители 3-метил-4-цианпиридина могут вступать в реакцию внутримолекулярной циклизации раньше, чем из метильной группы в положении 3 сформируется вторая цианогруппа. Во-вторых, образующийся 3,4-дицианпиридин может, подобно фталодинитрилу [13, 14], образовывать с присущим в катализаторе свободным оксидом ванадия (V) цианиновый комплекс, который в присутствии кислорода и паров воды распадается с выделением имида пиридин-3,4-дикарбоновой кислоты. Следует отметить, что кривые скоростей накопления имида смещаются в низкотемпературную область по мере повышения активности катализатора в том же ряду: V₂O₅·Cr₂O₃, V₂O₅·4SnO₂, V₂O₅·4ZrO₂.

Общепринятым является мнение, что активность и селективность оксидных катализаторов окисления углеводородов связана с присутствием на поверхности катализатора различных форм кислорода, причем большую роль играет двоесвязанный кислород решетки [6]. Одной из причин различного промотирующего действия оксидов хрома (III), олова (IV) и циркония (IV) на катализитическую активность изученных нами ванадийоксидных контактов может быть различная степень влияния оксидов-промоторов на реакционную способность связи V=O, участвующей в отрыве протона от метильного заместителя, превращающегося в нитрильную группу. Для проверки этой гипотезы нами методом *ab initio* в минимальном базисе [12] рассчитаны величины сродства к протону ванадильного кислорода для трех кластеров, моделирующих активные центры исследуемых катализаторов и содержащих фрагменты V₂O₅ и различных оксидов-промоторов (таблица). Расчеты показали, что величина сродства к протону ванадильного кислорода (СП) увеличивается в ряду: V₂O₅·Cr₂O₃, V₂O₅·4SnO₂, V₂O₅·4ZrO₂, т.е. изменяется в том же порядке, что и активность изученных катализаторов в условиях окислительного аммонолиза 3- и 4-пиколинов и 3,4-лутидина. Этот факт свидетельствует о том, что механизм

Таблица. Полные энергии ванадийсодержащих кластеров и их протонированных форм ($E_{\text{полн}}$), сродство к протону кислорода, связанного с ионом ванадия (СП), рассчитанные методом ab initio (HF/STO-3G)

Реакция	$-E_{\text{полн}}$, ат. ед.		СП ¹ , кДж· моль ⁻¹
	начальное состояние	конечное состояние	
	4522,469225	4522,830498	948,5
	8346,992/61	8347,445236	1188,0
	5887,185866	5887,641343	1195,8

Примечание. ${}^1\text{СП} = (E_{\text{нач}} - E_{\text{кон}}) \cdot 627,5 \cdot 4,184$

промотирующего действия оксидов хрома (III), олова (IV) и циркония (IV) связан с их воздействием на нуклеофильные свойства ванадильного кислорода.

Таким образом, в результате проведенного исследования впервые установлено, что активность изученных промотированных оксиднованадиевых катализаторов в условиях окислительного аммонолиза 3- и 4-пиколинов и 3,4-лутидина изменяется в том же порядке, что и рассчитанные неэмпирическим методом величины сродства к протону ванадильного кислорода. Найденная закономерность свидетельствует о том, что промоторы различной природы (Cr_2O_3 , SnO_2 , ZrO_2) в разной степени влияют на нуклеофильность двоесвязанного кислорода решетки V_2O_5 .

и катализическую активность промотированных оксиднованадиевых катализаторов. По-видимому, это связано с различиями в электронной структуре оксидов-промоторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные 3- и 4-метилпиридины марки «ч.» после сушки и перегонки имели характеристики, отвечающие индивидуальным веществам: 3-метилпиридин - т. кип. 140 °/692 мм, $d_4^{20}=0,9566$, $n_D^{20}=1,5050$; 4-метилпиридин - т. кип. 141 °/695 мм, $d_4^{20}=0,9548$, $n_D^{20}=1,5058$. Исходный 3,4-диметилпиридин марки «ч» после сушки и перегонки имели характеристики, отвечающие индивидуальному веществу: т. кип. 163,5°/164,5 °/760 мм, $d_4^{25}=0,9537$, $n_D^{25}=1,5099$ [15].

Установка с безградиентным реактором и методика проведения опытов описаны ранее [16].

Катализатор на основе V_2O_5 и Cr_2O_3 синтезировали прокаливанием смеси оксидов марки «ч.д.а.» с мольным отношением 1:1 в условиях, приведенных в работе [7]. Катализатор состава $V_2O_5 \cdot 4SnO_2$ получали прокаливанием смеси оксидов марки «ч.д.а.» при температуре 650 °C в течение 2 ч. Катализатор на основе V_2O_5 и ZrO_2 получали прокаливанием смеси оксидов марки «ч.д.а.» при температуре 630 °C в течение 3 ч.

Продукты реакции улавливали в скрубберах типа эрлифта, орошаемых водой. Условия анализа продуктов окислительного аммонолиза 3- и 4-пиколинов описаны в работе [17]. Условия наработки 3-метил-4-цианпиридинина, имида пиридина-3,4-дикарбоновой кислоты и анализа продуктов окислительного аммонолиза 3,4-лутидина описаны в работе [18].

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 %.

ЛИТЕРАТУРА

- Суворов Б.В. Окислительный аммонолиз органических соединений. Алма-Ата: «Наука» КазССР, 1971. 210 с.
- Шиманская М.В., Лейтис Л.Я., Сколмейстер Р.А., Иовель И.Г., Голендер Л.О. Ванадиевые катализаторы окисления гетероциклических соединений. Рига: Зинатне, 1990. 255 с.
- Суворов Б.В., Сембаев Д.Х., Кан И.И., Воробьев П.Б. Окислительный аммонолиз органических соединений. Гл. 9. С. 98–131 // В кн.: Катализаторы органического синтеза. Ч. 2. Алма-Ата: Фылым, 1992.
- Суворов Б.В., Толмачева Т.П., Афанасьева Т.А., Воробьев П.Б. Окислительные превращения 4-пиколина в газовой фазе в присутствии оксидно-ванадиевого катализатора // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 2. С. 392–397.
- Воробьев П.Б., Габдрахипов В.З., Михайлова Т.П., Сембаев Д.Х. Реакционная способность изомерных пиколинов в условиях окислительного аммонолиза на ванадий-оксидном катализаторе // Журн. общ. химии. 2001. Т. 71. Вып. 4. С. 650–652.
- Марголис Л.Я. Окисление углеводородов на гетерогенных катализаторах. М.:Химия, 1977. 328 с.
- Воробьев П.Б., Курмакызы Р., Никитина А.И., Сембаев Д.Х. Окисление 3-метилпиридинина на V₂O₅-оксидных катализаторах // Химический журнал Казахстана. 2007. № 1. С. 127–136.
- Воробьев П.Б., Курмакызы Р., Серебрянская А.П., Сембаев Д.Х. Окисление 3- и 4-метилпиридинов на ванадий-оксидных катализаторах, модифицированных оксидами Mo и Cr // Химический журнал Казахстана. 2008. № 2. С. 87–95.
- Sachler W.M.H., Dorgelo G.J.H., Fahrenfort J., Voorhoeve R.J.H. Correlations between catalytic and thermodynamic parameters of transition metal oxides // Rec. trav. chim. 1970. V. 89. № 5. P. 460–480.
- Chary K.V.R., Kishan G., Narayana K.V., Bhaskar T. Ammonoxidation of 3-Picoline to Nicotinonitrile over Highly Dispersed V_2O_5/ZrO_2 Catalysts // J. Chem. Research (S). 1998. P. 314–315.
- Hatayama F., Ohno T., Yoshida T., Ono T., Miyata H. FTIR investigation of the structure of vanadium oxides on ZrO_2 and oxidation of toluene on it // React. Kinet. and Catal. Lett. 1991. V. 44. № 2. С. 451–455.
- Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир. 1990. 383 с.
- Sembaev D.Kh., Suvorov B.V., Kolodina I.S., Kim S.M., Stepanova L.A., Chuhno N.I. On some peculiarities of phthalimide formation in the oxidative ammonolysis of o-xylene // React. Kinet. Catal. Lett. 1980. V. 13. № 4. P. 431–436.
- Сембаев Д.Х., Чухно Н.И., Колодина И.С., Суворов Б.В. Особенности влияния добавок воды на окислительный аммонолиз о-ксилола // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1977. № 2. С. 27–31.
- Справочник химика. Т. II. Л. ?М.:Химия. 1964. 1168 с.
- Любарский А.Г., Горелик А.Г., Сальникова О.Н. и др. Кинетика катализитического окисления бензола в малеиновый ангидрид // Нефтехимия. 1978. Т. 18. № 3. С. 397–403.
- Суворов Б.В., Промоненков В.К., Афанасьева Т.А., Кан И.И., Толмачева Т.П., Серазетдинова В.А., Бакирова С.Б. Синтез и гидролитическая переработка смесей 2- и 4-цианпиридинов // Вестник АН КазССР. 1984. № 3. С. 30–33.
- Воробьев П.Б., Серебрянская А.П., Курмакызы Р., Сембаев Д.Х. Относительная реакционная способность 3- и 4-пиколинов и 3,4-лутидина в условиях окислительного аммонолиза на V-Sn-оксидном катализаторе // Хим. журн. Казахстана. 2007. № 4. С. 190–197.

Резюме

Cr_2O_3 , SnO_2 және ZrO_2 үстемелерімен түрлендірілген ванадийоксидті катализаторларында 3- және 4-пиколиндер мен 3,4-лутидинді тотықтыра аммонолиздеу реакциясы зерттелінді. Алғаш рет, катализаторлардың катализикалық белсенділігі V_2O_5 торындағы қос байланысқан оттегінің нуклеофильдік қасиетін сипаттайты ванадильді оттегінің протонға деген үқастық шамасының реттілігімен өзгеретіндігі анықталынды.

Summary

Ammoxidation 3- both 4-picoline and 3,4-lutidine on vanadium oxide catalysts, promoting by additives Cr_2O_3 , SnO_2 and ZrO_2 , is investigated. For the first time it is established, that them catalytic activity changes in the same order, as size of affinity to a proton of the vanadil oxygen, describing nucleophilic properties double bonding oxygen of lattice V_2O_5 .

Институт химических наук
им. А.Б. Бектурова КН МОН РК,
г. Алматы

Поступила 18.05.09