NAMANGAN DAVLAT UNIVERSITETI
ILMIY AXBOROTNOMASI, [2026-9]
ISSN:2181-1458
ISSN:2181-0427

02.00.00-KIMYO FANLARI
journal.namdu.uz
CHEMICAL SCIENCES

UDK: 547.821.41

PIRIDIN HOSILALARI ASOSIDA 2- VA 4-(TRIXLORMETIL)PIRIDINLAR SINTEZI

Muxiddnov Baxodir Faxriddinovich
Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti professori
ORCID: 0009-0006-2411-2914
E-mail: muhiddinov.b@mail.ru
Ikramov Abduvaxab
Toshkent kimyo-texnologiya instituti professori
ORCID: 0000-0002-1393-625X
E-mail: ikramov.abduvahob@gmail.com
Vapoyev Husnitdin Mirzoyevich
Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti professori
ORCID: 0009-0005-6208-630X
E-mail:husniddin.73@mail.ru
Umrzoqov Abdulla Toshtemirovich
Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universitetiprofessori dotsenti
ORCID: 0009-0009-7520-3535
E-mail:umrzoqov1978@mail.ru
Qodirov Sardor Musurmonovich
Navoiy davlat konchilik va texnologiyalar universiteti dotsenti
ORCID: 0009-0006-8002-3449
E-mail: kadirovsardor00@gmail.com

Annotatsiya: *2- va 4-metilpiridinlarni molekulyar xlor bilan xlorlash orqali 2- va 4-(trixlormetil)piridinlarning fotokimyoviy sintezi tadqiq etildi. Jarayonning asosiy texnologik parametrlarining maqsadli mahsulotlar hosil bo‘ lishiga ta’siri o‘ rganildi. Xususan, boshlang‘ ich metilpiridin va xlorning mol nisbatlari hamda Cl_2 ning parsial bosimining xlorlanish darajasi, boshlang‘ ich birikmalar konversiyasi va 2- hamda 4-(trixlormetil)piridinlar unumiga ta’siri baholandi. Fotokimyoviy sharoitda metil guruhidagi vodorod atomlarining xlor bilan bosqichma-bosqich almashinishi natijasida mono-, di- va trixlormetil hosilalari shakllanishi aniqlandi. Xlor miqdori va uning parsial bosimining oshirilishi chuqur xlorlanish jarayonini jadallashtirib, trixlormetil hosilalarining hosil bo‘ lishiga yordam berishi aniqlandi. Shu bilan birga, xlorning ortiqcha miqdori va yuqori parsial bosimi polixlorlangan qo‘ shimcha mahsulotlarning hosil bo‘ lish ehtimolini oshirishi aniqlandi. Tadqiqot natijalari asosida asosiy mahsulotlar unumini oshirish uchun jarayon parametrlarini maqbullashtirish zarurligi asoslandi. Sintez qilingan 2- va 4-(trixlormetil)piridinlarning tarkibi va tuzilishi IQ-spektroskopiya hamda xromato-mass-spektrometriya usullari yordamida tasdiqlandi.*

Kalit so‘ zlar: *2-metilpiridin (2–Py–CH_3), 4-metilpiridin (4–Py–CH_3), 2-(trixlormetil)piridin, 4-(trixlormetil)piridin, fotokimyoviy xlorlash, molekulyar xlor, radikal-zanjirli mexanizm, mol nisbat.*

СИНТЕЗ 2- И 4-(ТРИХЛОРМЕТИЛ) ПИРИДИНОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНА

Аннотация: *Исследован фотохимический синтез 2- и 4-(трихлорметил)пиридинов путем хлорирования 2- и 4-метилпиридинов молекулярным хлором. Изучено влияние основных технологических параметров процесса на образование целевых продуктов. В частности, оценено влияние мольного соотношения исходного метилпиридина и хлора, а также парциального давления Cl_2 на степень хлорирования, конверсию исходных соединений и выход 2- и 4-(трихлорметил)пиридинов. Установлено, что в условиях фотохимического процесса происходит последовательное замещение атомов водорода метильной группы атомами хлора с образованием моно-, ди- и трихлорметильных производных. Показано, что увеличение количества хлора и его парциального давления способствует интенсификации процесса глубокого хлорирования и образованию трихлорметильных*

производных. Вместе с тем установлено, что избыток хлора и повышенное парциальное давление увеличивают вероятность образования полихлорированных побочных продуктов. На основании полученных результатов обоснована необходимость оптимизации параметров процесса для повышения выхода основных продуктов. Состав и структура синтезированных 2- и 4-(трихлорметил)пиридинов подтверждены методами ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

Ключевые слова: *2-метилпиридин (2−Py−CH_3), 4-метилпиридин (4−Py−CH_3), 2-(трихлорметил)пиридин, 4-(трихлорметил)пиридин, фотохимическое хлорирование, молекулярный хлор, радикально-цепной механизм, мольное соотношение.*

SYNTHESIS OF 2- AND 4-(TRICHLOROMETHYL)PYRIDINES BASED ON PYRIDINE DERIVATIVES

Abstract: The photochemical synthesis of 2- and 4-(trichloromethyl)pyridines via chlorination of 2- and 4-methylpyridines with molecular chlorine was investigated. The effects of the main technological parameters of the process on the formation of the target products were studied. In particular, the effects of the molar ratio of the initial methylpyridine to chlorine and the partial pressure of Cl_2 on the degree of chlorination, conversion of the starting compounds, and yields of 2- and 4-(trichloromethyl)pyridines were evaluated. It was established that, under photochemical conditions, hydrogen atoms in the methyl group are sequentially replaced by chlorine atoms, resulting in the formation of mono-, di-, and trichloromethyl derivatives. Increasing the amount and partial pressure of chlorine was found to promote deeper chlorination and the formation of trichloromethyl derivatives. At the same time, excess chlorine and elevated partial pressure increased the probability of forming polychlorinated by-products. Based on the obtained results, the necessity of optimizing the process parameters to increase the yields of the main products was substantiated. The composition and structure of the synthesized 2- and 4-(trichloromethyl)pyridines were confirmed by FTIR spectroscopy and gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS).

Keywords: *2-methylpyridine (2-Py-CH_3), 4-methylpyridine (4-Py-CH_3), 2-(trichloromethyl)pyridine, 4-(trichloromethyl)pyridine, photochemical chlorination, molecular chlorine, radical chain mechanism, molar ratio.*

Введение

2- и 4-(трихлорметил)пиридины относятся к важному классу хлорсодержащих производных пиридина, представляющих интерес для органического и промышленного синтеза. Наличие одновременно пиридинового азотсодержащего гетероцикла и высокореакционноспособной трихлорметильной группы определяет их ценные химические свойства и возможность дальнейшей функционализации. Благодаря этому соединения данного типа могут рассматриваться как перспективные промежуточные продукты при получении различных биологически активных веществ, в том числе соединений, применяемых в синтезе средств защиты растений и других продуктов тонкого органического синтеза.

Анализ литературы

Особый интерес представляют **2-(трихлорметил)пиридин и 4-(трихлорметил)пиридин**, поскольку положение трихлорметильной группы относительно атома азота пиридинового кольца существенно влияет на электронные и реакционные свойства соединений. Трихлорметильная группа **–CCl_3** является функциональной группой, способной подвергаться различным превращениям, включая гидролиз, замещение и последующую трансформацию в другие функциональные группы. Поэтому 2- и 4-(трихлорметил)пиридины могут служить удобными исходными соединениями для получения более сложных производных пиридина**[1-3]**.

Одним из наиболее перспективных подходов к синтезу трихлорметильных производных пиридина является **радикальное хлорирование соответствующих метилпиридинов**. При последовательном замещении атомов водорода в метильной группе на атомы хлора происходит превращение фрагмента **–CH_3 →–CH_2Cl →–$CHCl_2$ →–CCl_3**. Данный процесс позволяет получать трихлорметильные производные непосредственно из доступных метилпиридинов. На направление и селективность хлорирования оказывают влияние температура, концентрация хлора, продолжительность реакции, интенсивность освещения, природа катализатора и строение исходного производных пиридина**[4,5]**.

Вместе с тем синтез **2- и 4-(трихлорметил)пиридинов** представляет определённые технологические сложности. При чрезмерном хлорировании возможно образование побочных продуктов, включая продукты хлорирования самого пиридинового кольца и соединения с различной степенью замещения боковой цепи. Поэтому важной задачей является разработка условий, обеспечивающих высокую степень превращения исходного метилпиридина при сохранении высокой селективности образования целеевого **–CCl_3 соединения[6,7]**.

Целью настоящей работы является рассмотрение современных подходов к получению 2- и 4-(трихлорметил)пиридинов, анализ основных закономерностей их синтеза и определение оптимальных условий хлорирования 2- и 4-метилпиридинов для получения целевых продуктов с высоким выходом и чистотой.

Методология исследования

Объектом настоящего исследования является процесс получения **2- и 4-(трихлорметил)пиридинов**, которые есть возможности производить на АО «Навоиазот» на основе 2- и 4-метилпиридинов и хлора.

Для решения поставленных задач использовались следующие методы исследования: физико-химические и аналитические методы анализа, проводимые в лаборатории АО «Навоиазот», а также ИК-спектроскопический метод анализа на приборе марки IRT racer-100. А также качественные и количественные характеристики (хромато-масс-спектр) ионов находящихся в растворах определяли на приборе марки MCD 5977 и марки ГХ Agilent 8890.

Результаты и их обсуждение

Одним из эффективных методов хлорирования алкилзамещённых производных пиридина является **фотохимическое хлорирование**, осуществляемое под воздействием светового излучения. В частности, **2-метилпиридин (**2−Py−CH_3**) и 4-метилпиридин (**4−Py−CH_3) могут быть превращены в соответствующие **2- и 4-(трихлорметил)пиридины** посредством последовательного замещения атомов водорода метильной группы атомами хлора.

С химико-кинетической точки зрения данное превращение относится к **последовательным радикально-цепным реакциям замещения**. Световое излучение выполняет функцию инициирующего фактора, вызывая гомолитический разрыв связи Cl–Cl с образованием высоко реакционноспособных радикалов хлора.

Образовавшиеся радикалы инициируют отрыв атома водорода от метильной группы метилпиридина с формированием соответствующего углеродцентрированного радикала. Последующее взаимодействие данного радикального интермедиата с молекулярным хлором приводит к образованию хлорированного продукта и регенерации радикала хлора, обеспечивающего дальнейшее развитие цепного процесса. Повторение указанных стадий приводит к последовательному превращению групп $–CH_3$ в $–CH_2Cl$, $–CHCl_2$ и, в конечном итоге, в $–CCl_3$.

Эффективность фотохимического хлорирования определяется совокупным влиянием **температуры, давления, мольного соотношения Cl_2 и метилпиридина, продолжительности реакции, скорости подачи хлора, интенсивности светового воздействия и условий газожидкостного массопереноса**. Температурный интервал **70-75 °C** может обеспечивать достаточно высокую скорость последовательного хлорирования боковой цепи при соответствующих условиях проведения процесса. Давление оказывает дополнительное влияние на концентрацию хлора в реакционной фазе и, следовательно, на интенсивность газожидкостного массопереноса. Поэтому выбор рабочего давления должен осуществляться с учётом растворимости Cl_2, кинетики химического превращения и конструктивных характеристик реакционного оборудования.

Особое значение имеет мольное соотношение исходного метилпиридина и хлора. Теоретически для полного превращения одной метильной группы в трихлорметильную требуется три моля Cl_2 на один моль метилпиридина. Однако вследствие последовательного характера реакции, ограничений межфазного массопереноса и образования промежуточных соединений стехиометрическое соотношение не всегда обеспечивает максимальный выход конечного продукта. При недостаточном количестве Cl_2 или недостаточной продолжительности реакции происходит накопление продуктов неполного хлорирования - **2- и 4-(хлорметил)пиридинов**, а также соответствующих **2- и 4-(дихлорметил)пиридинов**. Их присутствие в реакционной смеси свидетельствует о незавершённости последовательного превращения боковой цепи до трихлорметильной группы.

Вместе с тем чрезмерное увеличение расхода хлора и продолжительности процесса не всегда приводит к дальнейшему повышению выхода целевого продукта. После достижения высокой степени превращения метильной группы возрастает вероятность протекания конкурирующих реакций, включая более глубокое хлорирование молекулы и образование хлорсодержащих побочных соединений. Это может приводить к снижению селективности процесса и усложнению последующего выделения и очистки целевых продуктов.

Основной механизм синтеза 2- и 4-(трихлорметил)пиридины идёт по этой реакции:

Под действием светового излучения происходит фотолитическое расщепление молекулярного хлора с образованием активных радикалов хлора.

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2Cl^{\circ}$$

Радикал хлора отрывает атом водорода метильной группы с образованием пиридилметильного радикала.

2−Py−CH_3+$Cl^{\bullet}$–~~2~~–Py−$CH_2^{\bullet}$+HCl

Образовавшийся радикал взаимодействует с молекулярным хлором с образованием 2-(хлорметил)пиридина и регенерацией радикала $Cl^{\bullet}$.

Далее

2−Py−$CH_2^{\bullet}$+Cl_2→2−Py−CH_2Cl+$Cl^{\bullet}$

2−Py−CH_2Cl+$Cl^{\bullet}$→2−Py−$C^{\cdot}HCl$+HCl

2−Py−$C^{\cdot}HCl$+Cl_2→2−Py−$CHCl_2$+$Cl^{\bullet}$

На второй стадии образуется 2-(дихлорметил)пиридин.

Затем:

2−Py−$CHCl_2$+$Cl^{\bullet}$→2−Py−$C^{\bullet}Cl_2$+HCl

2−Py−$C^{\bullet}Cl_2$+Cl_2→2−Py−CCl_3+$Cl^{\bullet}$

На заключительной стадии боковая группа –$CH^{\cdot}Cl_2$ превращается в –CCl_3 с образованием целевого 2-(трихлорметил)пиридина.

Суммарно:

$$2\text{-Py-}CH_3 + 3Cl_2 \xrightarrow[70\text{-}75^{\circ}C]{h\nu} 2\text{-Py-}CCl_3 + 3HCl$$

Однако вследствие радикально-цепного характера процесса возможны следующие побочные продукты: 2-(хлорметил)пиридин; 2-(дихлорметил)пиридин; непрореагировавший 2-пиколин; 4-(хлорметил)пиридин; 4-(дихлорметил)пиридин; непрореагировавший 4-пиколин; хлор-2-(трихлорметил)пиридин; дихлор-2-(трихлорметил)пиридин; хлор-4-(трихлорметил)пиридин; дихлор-4-(трихлорметил)пиридин и др.

Полученные результаты зависимости образования 2- и 4-(трихлорметил)пиридинов от мольного соотношения исходных продуктов представлены в табл. 1и 2.

Таблица 1

Зависимость образования 2- (трихлорметил)пиридина от мольного соотношения 2-метилпиридина: Cl_2 (температура синтеза- 70-75°С, УФ-лампа 100 Вт, длина волны 185 нм, продолжительность времени 10 ч.)

Мольное соотношение 2-метилпиридина: Cl_2	**Степень хлорирова-ния**	**Выход 2-(трихлорме-тил) пиридина, %**	**Основные побочные вещества**
1: 3	неполное	30	2-(хлорметил)пиридин, 2-(дихлорметил)пиридин
1: 5	среднее	52	дихлорметильное производное
1: 7	высокое	67	остаточный дихлорметилпиридин
1: 10	глубокое хлорирование	78	хлорпроизводные кольца
1: 15	избыток Cl_2	82	полихлорированные продукты

Анализ представленных данных (табл.1 и 2) показывает, что изменение мольного соотношения 2-и 4-метилпиридинов оказывает существенное влияние на глубину хлорирования метильной группы и, соответственно, на выход 2- и 4-(трихлорметил)пиридинов. Эта обусловлена последовательным характером радикального хлорирования метильной группы. При соотношении 1:3 количество молекулярного хлора формально соответствует стехиометрически необходимому для полного превращения метильной группы –CH_3 в –CCl_4. Несмотря на это, выход 2- и 4-(трихлорметил)пиридинов составляет **30 и 34% соответственно**.

Таблица 2

Зависимость образования 4-(трихлорметил)пиридина от мольного соотношения 4-метилпиридина: Cl_2 (температура синтеза- 70-75°С, УФ-лампа 100 Вт, длина волны 185 нм, продолжительность времени 10 ч.)

Мольное соотношение 4-метилпиридина: Cl_2	**Степень хлорирова-ния**	**Выход 4-(трихлорме-тил) пиридина, %**	**Основные побочные вещества**
1: 3	неполное	34	4-(хлорметил)пиридин, 4-(дихлорметил)пиридин
1: 5	среднее	59	дихлорметильное производное

1: 7	высокое	72	остаточный дихлорметилпиридин
1: 10	глубокое хлорирование	85	хлорпроизводные кольца
1: 15	избыток Cl_2	87	полихлорированные продукты

Увеличение количества 2-и 4-метилпиридинов и хлора до соотношения 1:5 сопровождается повышением выхода 2- и 4-(трихлорметил)пиридинов **52 и 59 % соответственно**.

По сравнению со стехиометрическим соотношением создаётся избыток Cl_2, способствующий дальнейшему превращению накопившихся моно- и дихлорированных промежуточных продуктов.

При увеличении отношения 2-и 4-метилпиридинов и хлора до 1:7 выход целевого продуктов составляет **67 и 72 % соответственно**, что свидетельствует о существенном повышении глубины хлорирования.

В этих условиях концентрация Cl_2 становится достаточной для более полного последовательного превращения.

При соотношении 2-и 4-метилпиридинов и хлора до 1:10 наблюдается дальнейшее увеличение выхода 2- и 4-(трихлорметил)пиридинов составляет **78 и 85 % соответственно**. Данный результат свидетельствует о достижении области глубокого хлорирования метильной группы.

В условиях значительного избытка Cl_2 концентрация хлорирующего агента уже не является главным ограничивающим фактором превращения боковой цепи. В результате подавляющая часть моно- и дихлорметильных интермедиатов может последовательно превращаться в трихлорметильное производное.

При дальнейшем увеличении количества хлора до отношения 1:15 и выше выход 2- и 4-(трихлорметил)пиридинов составляет **82 и 87 % соответственно**, однако прирост выхода по сравнению с отношением 1:10 становится значительно менее выраженным.

Дополнительное увеличение концентрации Cl_2 уже не может пропорционально повышать выход 2- и 4-(трихлорметил)пиридинов. Напротив, возрастает вероятность конкурирующих реакций, в частности более глубокого хлорирования молекулы и образования полихлорированных производных.

Поэтому максимальный выход продукта не обязательно соответствует оптимальному технологическому режиму. При выборе оптимального соотношения необходимо учитывать не только выход, но и селективность процесса, расход Cl_2, количество побочных продуктов и последующие затраты на очистку целевого соединения.

Один из основных моментов при хлорировании является давление хлора при синтезе. Поэтому было изучено влияние парциальное давление хлора на выход готовых продуктов и результаты представлены в таблицах

3 и 4.

Анализ результатов исследования табл.3, показывает, что с увеличением давления хлора глубоко хлорирования 2-метилпиридина возрастает. При увеличении давления с 0,1 до 0,5 МПа наблюдается последовательное повышение степени превращения исходного 2-метилпиридина и увеличение содержания целевого 2-(трихлорметил)пиридина. Одновременно снижается доля промежуточных продуктов хлорирования - 2-(хлорметил)- и 2-(дихлорметил)пиридина.

хлора и, соответственно, повышением его концентрации в жидкой реакционной фазе, что способствует более интенсивному протеканию последовательных стадий замещения атомов водорода метильной группы по схеме $-CH_3 \rightarrow CH_2Cl \rightarrow CHCl_2 \rightarrow CCl_3$.

Таблица 3

Влияние парциальные давления хлора на фотохимическое хлорирование 2-метилпиридина (температура синтеза- 70-75°С, УФ-лампа 100 Вт, длина волны 185 нм, продолжительность времени 10 ч.)

Р, МПа	**Конверсия 2-метилпиридина, %**	**Выход, %**			**Прочие, %**
		$-CH_2Cl$,	**$-CHCl_2$,**	**2-(CCl_3)-**	
0,1	63	17	24	19	3
0,2	72	14	23	31	4
0,3	80	11	20	44	5
0,4	86	8	17	55	6
0,5	90	6	14	63	7
0,6	93	5	11	69	8
0,7	95	4	9	73	9

0,8	96	3	7	75	11
0,9	97	2	6	76	13
1,0	98	2	5	75	16

Такая закономерность связана с увеличением парциального давления В области давлений 0,5-0,7 МПа процесс характеризуется более глубокой степенью хлорирования. Согласно расчётно-прогнозируемым данным, при 0,7 МПа конверсия 2-метилпиридина достигает 95 %, а содержание 2-(трихлорметил)пиридина - около 73 %. При дальнейшем повышении давления до 0,8-0,9 МПа прирост содержания целевого продукта становится значительно менее выраженным и достигает максимального значения около 76 %. Это свидетельствует о постепенном переходе процесса из области, в которой существенную роль играет доступность хлора в жидкой фазе, в область, где дальнейшее повышение его давления уже не обеспечивает пропорционального увеличения выхода целевого продукта.

При повышении давления до 1,0 МПа прогнозируется незначительное снижение содержания 2-(трихлорметил)пиридина при одновременном увеличении доли прочих продуктов. Данное явление может быть обусловлено развитием вторичных реакций, в частности последующим хлорированием пиридинового кольца и образованием более глубоко хлорированных соединений.

Анализ результатов исследования табл.4, показывает, что с увеличением давления хлора глубоко хлорирования 4-метилпиридина возрастает. При давлении 0,1 МПа степень превращения исходного соединения сравнительно невысока, а в реакционной смеси наряду с 4-(трихлорметил)пиридином сохраняется значительное количество промежуточных моно- и дихлорметильных производных.

Таблица 4

Влияние парциальные давления хлора на фотохимическое хлорирование 4-метилпиридина (температура синтеза- 70-75°С, УФ-лампа 100 Вт, длина волны 185 нм, продолжительность времени 10 ч.)

Р, МПа	**Конверсия 4-метилпиридина, %**	**Выход, %**			**Прочие, %**
		–CH_2Cl,	**–$CHCl_2$,**	**4-(CCl_3)-**	
0,1	66	16	23	23	4
0,2	75	13	21	36	5
0,3	83	10	18	49	6
0,4	88	7	15	59	7
0,5	92	5	12	67	8
0,6	95	4	9	73	9
0,7	97	3	7	77	10
0,8	98	2	6	79	11
0,9	99	1	5	80	13
1,0	99	1	4	79	15

С увеличением давления до 0,3-0,5 МПа наблюдается заметное повышение конверсии 4-метилпиридина и увеличение доли целевого 4-(трихлорметил)пиридина. При 0,5 МПа расчётная конверсия составляет около 92 %, а содержание трихлорметильного производного достигает приблизительно 67 %. Одновременно содержание 4-(хлорметил)- и 4-(дихлорметил)пиридина уменьшается, что свидетельствует о более полном протекании последовательных стадий хлорирования боковой цепи.

При дальнейшем повышении давления до 0,7 МПа содержание 4-(трихлорметил)пиридина возрастает примерно до 77 %, тогда как при 0,8-0,9 МПа увеличение становится менее выраженным. Максимальное прогнозируемое значение достигается в области 0,9 МПа и составляет около 80 %. Таким образом, после достижения определённого давления дальнейшее увеличение концентрации хлора в реакционной системе уже не приводит к пропорциональному увеличению содержания целевого соединения.

При давлении 1,0 МПа наблюдается тенденция к небольшому снижению доли 4-(трихлорметил)пиридина при увеличении количества прочих продуктов. Это может быть связано с протеканием вторичных реакций глубокого хлорирования. Следовательно, чрезмерное повышение давления хлора является нецелесообразным не только с точки зрения селективности процесса, но и вследствие увеличения требований к герметичности и безопасности фотохимического реактора.

Для установления структуры синтезированных веществ были сняты ИК-спектры, результаты, которые приведены на рисунках 1 и 2.

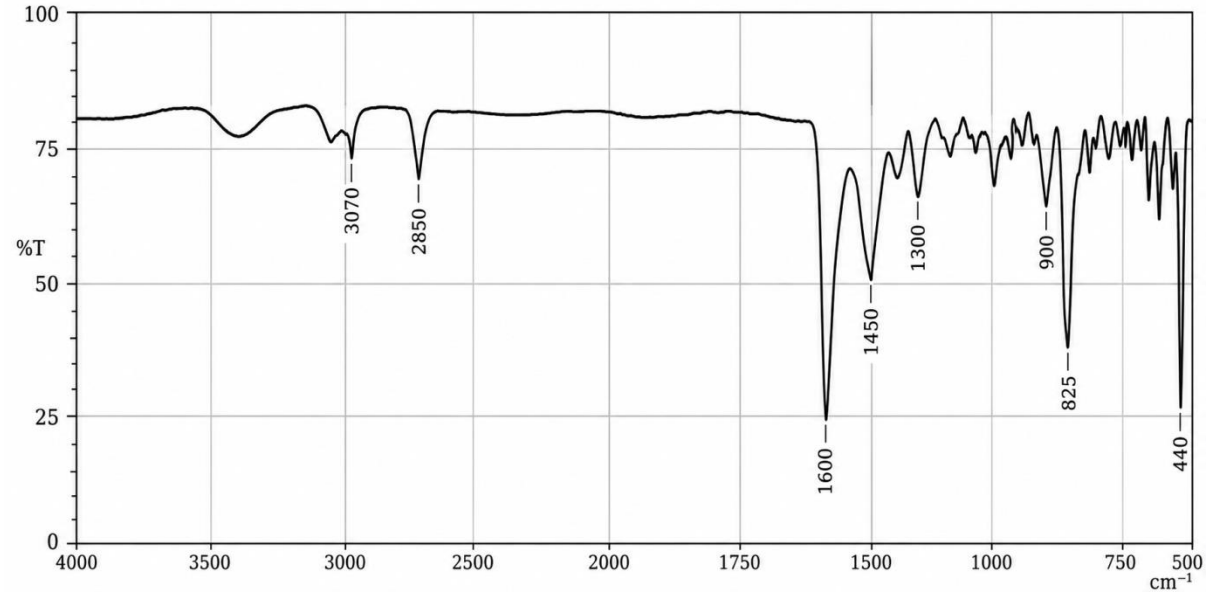


Рис.1. ИК-спектр 2-(трихлорметил)пиридина

Анализ ИК-спектра синтезированного образца **2-(трихлорметил)пиридина представлен на рис.1.** В спектре наблюдается совокупность полос поглощения, соответствующих колебаниям связей пиридинового кольца и трихлорметильного заместителя -CCl_3.

Полоса поглощения при **3070 см$^{-1}$** может быть отнесена к валентным колебаниям ароматических связей **С-Н пиридинового кольца**. Полоса при **2850 см$^{-1}$** находится в области валентных колебаний С-Н насыщенных фрагментов и может быть связана со следовыми количествами исходного вещества или органических примесей.

Интенсивная полоса при **1600 см$^{-1}$** относится преимущественно к валентным колебаниям **С=С, С=N- и С-С связей пиридинового кольца**. Полоса при **1450 см$^{-1}$** обусловлена скелетными колебаниями гетероароматического цикла, включающими колебания связей С=С, С=N и С-С. Поглощение около **1300 см$^{-1}$** также связано со скелетными колебаниями пиридинового кольца и колебаниями связей **С-N и С-С**.

В более низкочастотной области спектра полоса около **900 см$^{-1}$** соответствует преимущественно внеплоскостным деформационным колебаниям ароматических **С-Н связей**. Интенсивное поглощение при **825 см$^{-1}$** может быть связано с внеплоскостными деформационными колебаниями

С-Н замещённого пиридинового кольца. Положение и интенсивность полос в этой области чувствительны к положению заместителя в пиридиновом цикле и поэтому могут использоваться при сравнении спектров различных изомеров.

Интенсивная полоса в низкочастотной области около **440 см$^{-1}$** может быть отнесена к колебаниям **С-Cl связей трихлорметильной группы - CCl_3**. Наличие выраженного поглощения в низкочастотной области согласуется с присутствием хлорсодержащего заместителя в молекуле.

Таким образом, наиболее информативными для идентификации исследуемого соединения являются полосы при **3070, 1600, 1450, 1300, 900, 825 и 440 см$^{-1}$**. Совокупность наблюдаемых полос согласуется с присутствием **пиридинового кольца и трихлорметильной группы -CCl_3** и подтверждает образование **2-(трихлорметил)пиридина**.

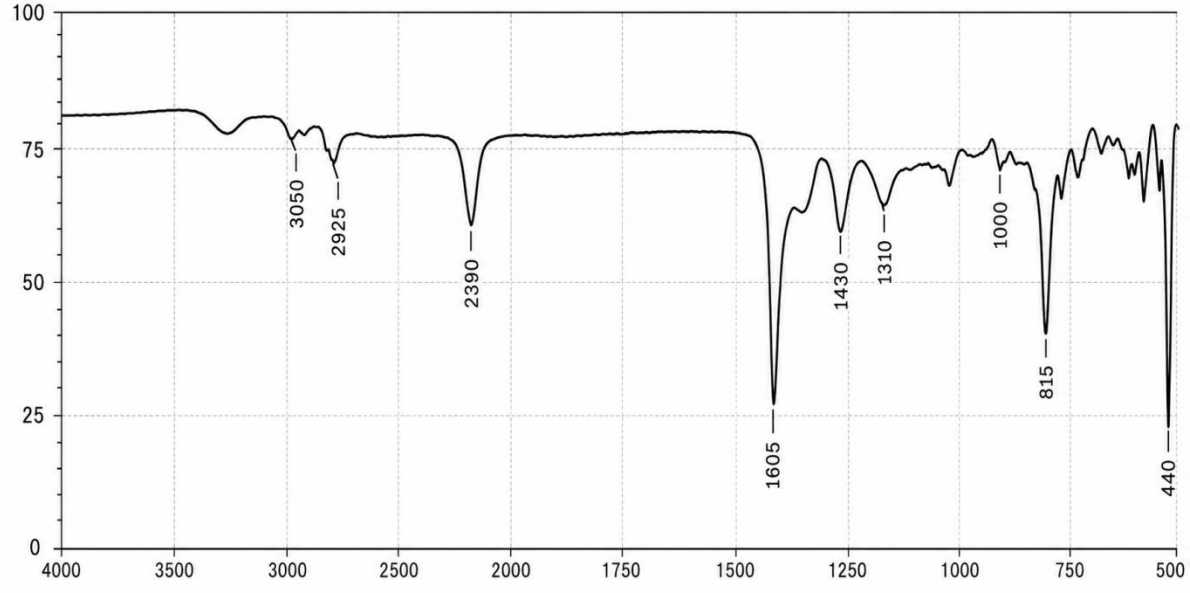


Рис.2. ИК-спектр 4-(трихлорметил)пиридина

В ИК-спектре синтезированного образца **4-(трихлорметил)пиридина** (рис.2) наблюдается ряд характерных полос поглощения. В области **3050 см$^{-1}$** проявляются валентные колебания связей **С-Н пиридинового кольца**. Полоса около **2925 см$^{-1}$** может быть связана со слабыми колебаниями С-Н или присутствием следовых органических примесей. Полоса при **2390 см$^{-1}$** имеет умеренную интенсивность.

Наиболее характерные изменения наблюдаются в области колебаний пиридинового кольца. Интенсивная полоса около **1605 см$^{-1}$** соответствует преимущественно валентным колебаниям **С=N и С=С** гетероароматического кольца. Полосы при **1430 и 1310 см$^{-1}$** могут быть отнесены к скелетным колебаниям пиридинового цикла и деформационным колебаниям связей С-Н.

В области **1000-800 см$^{-1}$** наблюдаются полосы внеплоскостных деформационных колебаний С-Н замещённого пиридинового кольца. Выраженный пик около **815 см$^{-1}$** характерен для колебаний пара-замещённой структуры пиридинового цикла. В низкочастотной области спектра, включая полосу около **440 см$^{-1}$**, проявляются колебания, связанные с фрагментом -**CCl_3**, прежде всего деформационные и валентные колебания связей **С-Cl**.

Таким образом, совокупность полос при **3050, 1605, 1430, 1310, 1000, 815 и 440 см$^{-1}$** согласуется с наличием в исследуемом соединении пиридинового кольца и трихлорметильной группы и может рассматриваться как спектральное подтверждение образования **4-(трихлорметил)пиридина**.

Также методам хромато-масс-спектрометрией анализированы и доказаны качественные и количественные характеристики синтезированного вещества 2-(трихлорметил)пиридина (рис.3).

Полученные спектры идентифицировали с помощью стандартной библиотеки i-NIST. Состав исследуемой пробы рассчитывали по данным TIC (Total ion chromatogram)-хроматограммы.

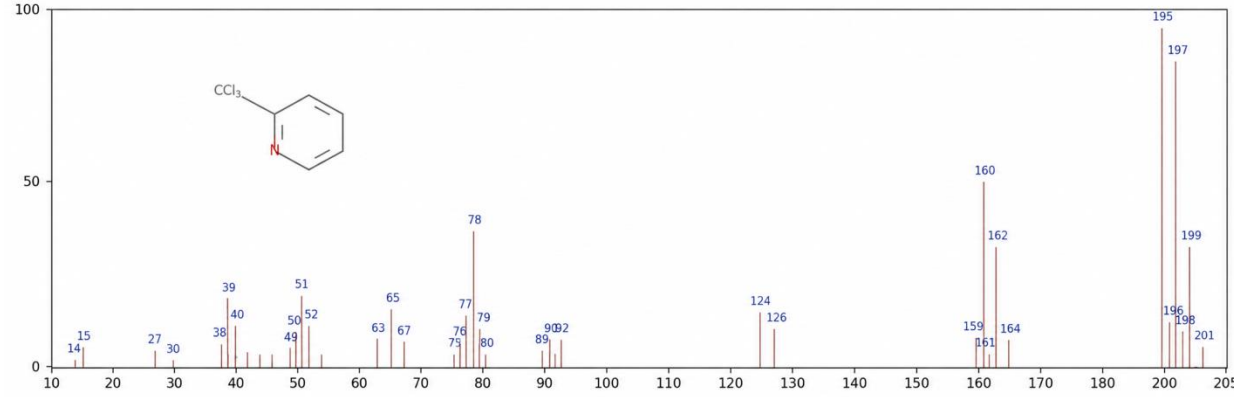


Рис.3. Хромато-масс-спектр 2-(трихлорметил)пиридина

Анализ спектра (рис.3) показывает наличие пиридинового кольца и трихлорметильной группы -CCl_3. Особенно информативным является кластер молекулярных ионов в высокомассовой области, обусловленный присутствием трёх атомов хлора.

Наиболее интенсивный пик наблюдается при **m/z 195**, который соответствует молекулярному иону **[**M]$^{+\bullet}$ 2-(трихлорметил)пиридина с изотопами ^{35}Cl. Наличие атомов хлора приводит к появлению характерного изотопного кластера. Поэтому наряду с основным молекулярным пиком регистрируются интенсивные сигналы при **m/z 197 и 199**, а также более слабые пики в области **m/z 196, 198 и 201**. Выраженное распределение сигналов M, M+2, M+4 и M+6 является характерным признаком соединения, содержащего несколько атомов хлора.

Значимые фрагментные пики наблюдаются при **m/z 160 и 162**. Их образование связано с фрагментацией молекулярного иона с отщеплением атома хлора. Сохранение пары пиков, разделённых на две массовые единицы, свидетельствует о присутствии атомов хлора в образовавшихся фрагментных ионах. Более слабые сигналы при **m/z 159, 161 и 164** соответствуют сопутствующим направлениям фрагментации хлорсодержащей части молекулы.

Пики при **m/z 124 и 126** также относятся к хлорсодержащим фрагментам, образующимся в результате дальнейшего последовательного распада трихлорметильной группы. Наличие пары сигналов с разницей **2 а.е.м.** дополнительно указывает на сохранение атома хлора в соответствующем ионном фрагменте.

Интенсивный пик при **m/z 78** характерен для образования устойчивого фрагмента, связанного с **пиридиновым кольцом.** Сигналы при **m/z 77, 76, 75, 79 и 80** обусловлены дальнейшими превращениями и перераспределением водорода в гетероароматических фрагментах.

В низкомассовой области наблюдаются пики при **m/z 65, 63, 51, 52, 50, 49, 40 и 39**, возникающие вследствие дальнейшего разрушения пиридинового цикла и образования более мелких углерод- и азотсодержащих ионных фрагментов. Пики при **m/z 89-92** могут быть связаны с промежуточными продуктами фрагментации молекулярного иона и перегруппировками образующихся ионов.

Таким образом, наличие характерного молекулярного изотопного кластера в области **m/z 195-201**, интенсивных хлорсодержащих фрагментов при **m/z 160/162 и 124/126**, а также фрагмента пиридинового кольца при **m/z 78** согласуется со структурой **2-(трихлорметил)пиридина**. Совокупность полученных масс-спектрометрических данных подтверждает присутствие в исследуемом соединении пиридинового цикла и трихлорметильной группы -**CCl_3**.

Заключение

Исследован процесс синтеза 2- и 4-(трихлорметил) пиридинов на основе производных пиридина и хлора в разных условиях.

Установлено, что эффективность фотохимического получения 2- и 4-(трихлорметил)пиридинов определяется мольным соотношением метилпиридина и Cl_2, а также парциальным давлением хлора. При увеличении соотношения от 1:3 до 1:10 выход 2-(трихлорметил)пиридина возрастает с 30 до 78 %, а 4-(трихлорметил)пиридина - с 34 до 85 %. Дальнейшее увеличение количества хлора до соотношения 1:15 приводит лишь к незначительному повышению выхода - до 82 и 87 % соответственно - и способствует образованию полихлорированных побочных продуктов.

Повышение давления Cl_2 от 0,1 до 0,9 МПа увеличивает конверсию 2-метилпиридина с 63 до 97 %, а 4-метилпиридина - с 66 до 99 %. Содержание целевых продуктов при этом возрастает соответственно до 76 и 80 %. Рациональным является давление 0,7-0,9 МПа, поскольку дальнейшее его повышение увеличивает долю побочных продуктов без существенного роста содержания целевых соединений. Структура продуктов подтверждена методами ИК-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.

Использованные литературы

Кодиров С.М., Мухиддинов Б.Ф., Икрамов А., Вапоев Х.М., Умрзоков А.Т., Ахтамов Д.Т., Саидов С.С. Исследование влияние температуры и природы катализаторов на выход пиколинов. Научный вестник НамГУ–2024-yil_3-son www.journal.namdu.uz ISSN: 2181-0427.

Kodirov S. M. et al. Development of efficient bentonite-based catalysts for the synthesis of pyridine derivatives //Optical and Computational Technologies for Measurements and Industrial Applications (OptiComp 2025). – SPIE, 2025. – Т. 13803. – С. 668-673.

Kodirov S. et al. Synthesis of methylpyridines by catalytic method in the gas phase //E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2023. – Т. 417. – С. 02010.

An Improved Process for Chlorination of Methylpyridines. Indian Patent Application IN 202211062048 A. – 2022/2023.

Su L., Zhang Y., Huang K. Separation and purification of 2-chloro-5-trichloromethylpyridine from products of photochemical chlorination of 3-methylpyridine using preparative liquid chromatography // *Se Pu (Chinese Journal of Chromatography)*. – 2006. – Vol. 24, No. 6. – P. 578–580.

Synthesis and application of trifluoromethylpyridines as a key structural motif in active agrochemical and pharmaceutical ingredients // *Journal of Pesticide Science*. – 2021. – Vol. 46, No. 2.

Preparation method of 2-chloro-5-trichloromethylpyridine. Patent CN109384709B. – 2022.

Foydalanilgan adabiyotlar

1. Kodirov S.M., Mukhiddinov B.F., Ikramov A., Vapoev Kh.M., Umrzokov A.T., Akhtamov D.T., Saidov S.S. Issledovanie vliyaniya temperatury i prirody katalizatorov na vykhod pikolinov. Nauchnyy vestnik NamGU. – 2024. – № 3. – ISSN: 2181-0427.

2. Kodirov S. M. et al. Development of efficient bentonite-based catalysts for the synthesis of pyridine derivatives //Optical and Computational Technologies for Measurements and Industrial Applications (OptiComp 2025). – SPIE, 2025. – T. 13803. – C. 668-673.

3. Kodirov S. et al. Synthesis of methylpyridines by catalytic method in the gas phase //E3S Web of Conferences. – EDP Sciences, 2023. – T. 417. – C. 02010.

4. An Improved Process for Chlorination of Methylpyridines. Indian Patent Application IN 202211062048 A. – 2022/2023.

5. Su L., Zhang Y., Huang K. Separation and purification of 2-chloro-5-trichloromethylpyridine from products of photochemical chlorination of 3-methylpyridine using preparative liquid chromatography // Se Pu (Chinese Journal of Chromatography). – 2006. – Vol. 24, No. 6. – P. 578–580.

6. Synthesis and application of trifluoromethylpyridines as a key structural motif in active agrochemical and pharmaceutical ingredients // Journal of Pesticide Science. – 2021. – Vol. 46, No. 2.

7. Preparation method of 2-chloro-5-trichloromethylpyridine. Patent CN109384709B. – 2022.