

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Химико – технологический институт
Кафедра органической и биомолекулярной химии

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ

Зав. кафедрой _____ Русинов В. Л.
« _____ » _____ 2020 г.

**НОВЫЕ ПУШ-ПУЛЬНЫЕ ФЛУОРОФОРЫ НА ОСНОВЕ
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ 2,2'-БИПИРИДИНОВ**
МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ
Пояснительная записка

18.04.01. 20.14.52.110 008 ПЗ

Руководитель, м.н.с., д.х.н.
проф., д.х.н.

Нормоконтролер, ст. преподаватель, к.х.н.

Студент гр. ХМ - 280013

Д. С. Копчук
Г. В. Зырянов
О. С. Тания
М. И. Савчук

Екатеринбург
2020

Оглавление

Реферат	3
Abstract.....	4
Перечень листов графических документов.....	5
Список используемых сокращений	6
Введение.....	7
1 Литературный обзор.....	8
1.1 Введение	8
1.2 Методы получения 2,2'-бипиридинов с остатками спиртов в <i>альфа</i> -положении	8
1.3 Методы получения 1,2,4-триазинов с остатками спиртов в положении C5	14
1.4 Последовательные реакции нуклеофильного замещения и аза-Дильса-Альдера в ряду 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинов и их 4-оксидов, как методология получения функционализированных 2,2'-бипиридинов	17
1.5 Заключение.....	22
2 Обсуждение результатов	23
2.1 Введение	23
2.2 Синтез 2,2'-бипиридинов с остатками спиртов в положении C6	23
2.3 Фотофизические свойства новых замещенных 2,2'-бипиридинов.....	27
2.4 Заключение.....	31
3 Экспериментальная часть	32
4 Технологическая часть.....	41
4.1 Свойства готового продукта.....	41
4.2 Свойства сырья	42
4.3 Схема материальных потоков	43
4.4 Расчет материального баланса	45
4.5 Технологический расчет и выбор основного и вспомогательного оборудования	67
4.6 Ведомость-спецификация оборудования	79
Заключение.....	80
Библиографический список.....	81
Приложение.....	87

Реферат

Магистерская диссертация: Новые пуш-пульные флуорофоры на основе функционализированных 2,2'-бипиридинов.

Стр. 87, рис. 14, табл. 45, библиограф. назв. 54.

6-АЛКОКСИ-2,2'-БИПИРИДИНЫ, 2-АЛКОКСИПИРИДИНЫ, 1,2,4-ТРИАЗИНЫ, РЕАКЦИЯ АЗА-ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА, АВТОКЛАВ, НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ИПСО-ЗАМЕЩЕНИЕ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

Составлен аналитический обзор литературы на тему «Методы синтеза 2,2'-бипиридинов с остатками спиртов в *альфа*-положении, в том числе через их 1,2,4-триазиновые аналоги, а также некоторые способы функционализации последних».

Предложен эффективный синтетический подход к альфа-алкокси(би)пиридинам (новым «push-pull» флуорофорам) через их 1,2,4-триазиновые аналоги. Изучены фотофизические свойства новых соединений, выполнен первичный анализ «структура-свойства».

Описан технологический процесс производства 6-(фенил)-3-(2-пиридил)-1,2,4-триазина.

Произведен расчет материального баланса производства, выполнены технологические расчеты основного оборудования. Составлена технологическая схема производства.

Abstract

We have been proposed an effective synthetic approach to 2(6)-alkoxy(bi)pyridines as new push-pull fluorophores *via* their 1,2,4-triazine analogs. The photophysical properties of the new compounds have been studied. The study of their «structure-property» relationship has been performed.

Keywords: 6-alkoxy-2,2'-bipyridines, 2-alkoxypyridines, 1,2,4-triazines, autoclave, aza-Diels–Alder reactions, luminescence, nucleophilic *ipso*-substitution.

Перечень листов графических документов

№ п/п	Наименование документа	Количество листов	Обозначение документа	Формат
1	Технологическая схема производства 6-(фенил)-3- (2-пиридил)-1,2,4- триазина.	1	18.04.01. 20.14.52.110 008 ТС	A1

Список используемых сокращений

ТГФ – тетрагидрофуран

mv – микроволновое излучение

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – диметилформамид

DDQ – 2,3-дихлоро-5,6-дициано-1,4-бензохинон

ТМС – тетраметилсилан

ТСХ – тонкослойная хроматография

DMSO-d₆ – дейтерированный диметилсульфоксид

ПТ – 6-(фенил)-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин

ГИН – гидразона изонитрозо-ацетофенон

ИНАФ – изонитрозо-ацетофенон

ФГ – фенилгидразоноксим

Введение

Производные 2,2'-бипиридинов являются наиболее часто используемыми в настоящее время лигандами в координационной и супрамолекулярной химии. При этом зачастую требуется обеспечение возможности варьирования их структуры в достаточно широких пределах в зависимости от их назначения (люминесцентные материалы, лиганды для координации различных катионов металлов, сенсоры для определения различных аналитов и т.д.) и требуемых при этом свойств (фотофизические характеристики, растворимость и др.). При этом производные 2,2'-бипиридинов, имеющие в *альфа*-положении остатки различных спиртов, представляют отдельный интерес, в частности, за счет улучшенных фотофизических характеристик, использования в качестве катализаторов и т.д. Таким образом, разработка новых удобных методов синтеза данных производных 2,2'-бипиридинов является актуальной задачей ввиду некоторой ограниченности синтетических подходов к данным соединениям, предложенным ранее.

Достаточно давно с целью синтеза замещенных аналогов 2,2'-бипиридинов используется «1,2,4-триазиновая» методология, что связано с весьма широкими возможностями функционализации исходных 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинов, в т.ч. с использованием реакций нуклеофильного замещения водорода, идущих с соблюдением принципов атомной экономии.

Целью данной магистерской диссертации является разработка нового удобного синтетического подхода к синтезу 2,2'-бипиридинов, имеющих в *альфа*-положении остатки алифатических спиртов (в т.ч. фторсодержащих) с применением «1,2,4-триазиновой» методологии. Достижение данной цели возможно в результате решения следующих задач:

1. Синтез функционализированных необходимым образом 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинов.
2. Разработка синтетических методов для получения на их основе соответствующих 2,2'-бипиридинов, в т.ч. с конденсированными алифатическими карбоциклами.
3. Изучение фотофизических свойств новых соединений, сравнение их с таковыми для некоторых ранее описанных флюорофоров 2,2'-бипиридинового ряда, анализ полученных данных.

1 Литературный обзор

1.1 Введение

Настоящий обзор посвящен методам синтеза 2,2'-бипиридинов с остатками спиртов в *альфа*-положении, в том числе через их 1,2,4-триазиновые аналоги, а также некоторым способам функционализации последних.

1.2 Методы получения 2,2'-бипиридинов с остатками спиртов в *альфа*-положении

1.2.1 Реакции кросс-сочетания

Для получения 2,2'-бипиридинов с остатками спиртов в *альфа*-положении широкое применение нашли различные варианты реакций кросс-сочетания [1]. Например, метоксипроизводное **1** было получено по стандартной реакции Стилле на основе 2-метокси-6-бромпиридина **2**, в качестве катализатора был использован $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ в присутствии LiCl . В результате был получен целевой бипиридин с хорошим выходом (Схема 1) [2].

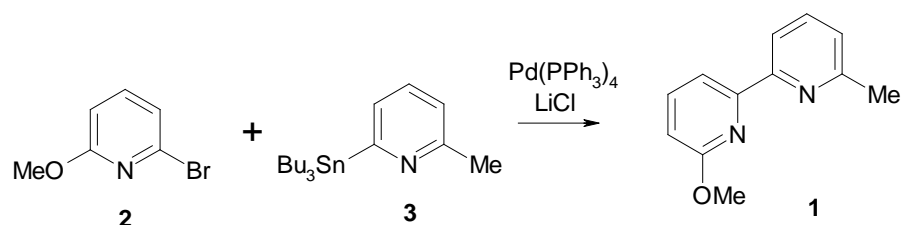


Схема 1 – Синтез 6-метокси-6'-метил-2,2'-бипиридина по реакции Стилле

Использование реакции кросс-сочетания по Негиши также приводит к желаемым продуктам. Например, взаимодействие 2-бром-5-метилпиридина **4** и 2-хлор-6-метоксипиридина **5** в ТГФ дает 6-метокси-5'-метил-2,2'-бипиридин **6** с выходом 85% [3] Схема 2.

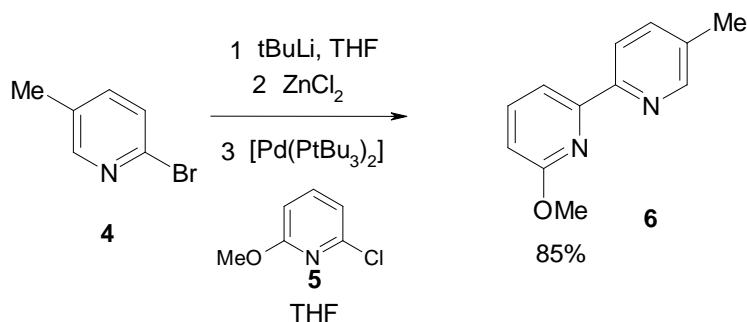


Схема 2 – Синтез 6-метокси-5'-метил-2,2'-бипиридина по реакции Негиши

1.2.2 Замещение атомов галогена

Замещение атомов галогена является также одним из способов получения 6-алкоксибипиридинов. Так, была проведена реакция замещения хлора в 6-метокси-4-трифторометил-2-хлорпиридине **7** в присутствии цинка, триэтиламмония иодида и $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ в ТГФ при комнатной температуре (Схема 3). В результате реакции был получен симметричный бипиридин **8** с двумя метоксигруппами [4].

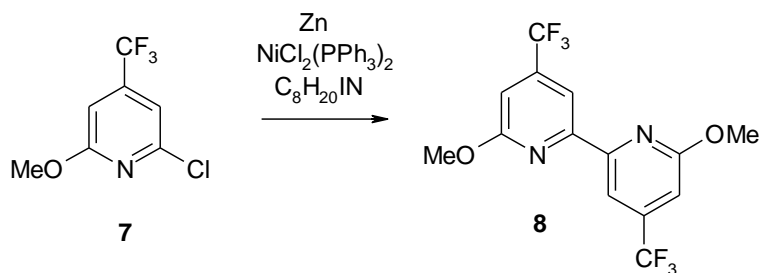


Схема 3 – Замещение хлора в 6-метокси-4-трифторометил-2-хлорпиридине

Также возможно замещение атомов галогенов в уже готовых бипиридиновых структурах по реакции Вильямсона. Такое взаимодействие с метилатом натрия было реализовано для терпиридина **9** в диоксане при нагревании до 100 °С в течение двух дней в атмосфере азота, в результате целевое соединение **10** было получено с выходом 96%. Исходный *альфа*-бромтерпиридин **9** был получен по методу Кренке (Схема 4) [5].

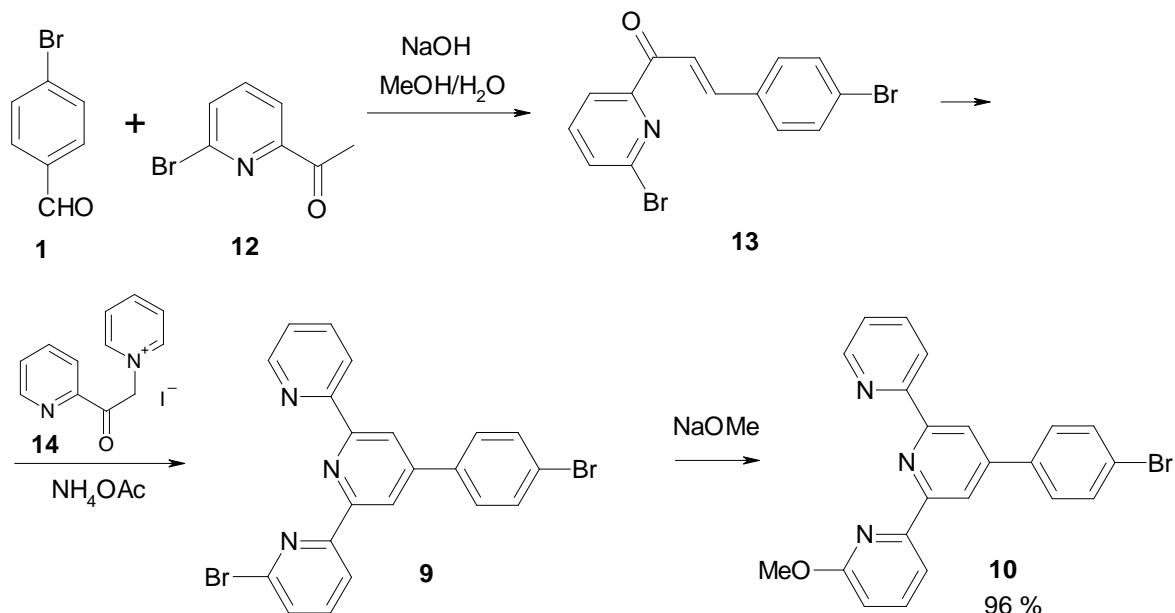


Схема 4 – Замещение брома по реакции Вильямсона

Имеются примеры проведения данной реакции с использованием микроволнового излучения. Так, исходные бромпроизводные **15** были получены димеризацией 2-бромпиридина по реакции кросс-сочетания по Негиши. Затем в присутствии соответствующего алкоголята натрия под микроволновым излучением были получены целевые бипиридины **16** с хорошими выходами (Схема 5). Данные соединения были использованы в дальнейшем в качестве лигандов для комплексов одновалентной меди, которые используют для светоизлучения электрохимической ячейки [6].

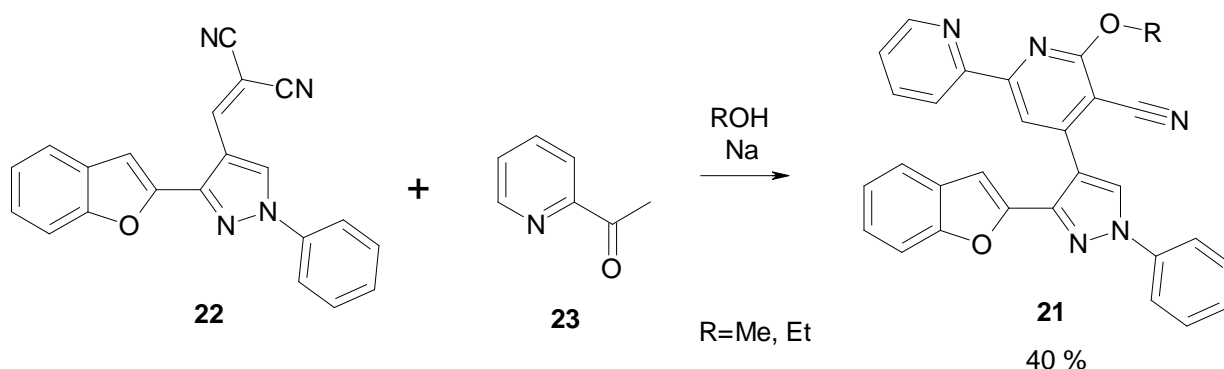


Схема 7 – Реакция гетероциклизации в присутствии металлического натрия

Предложен метод получения 2,2'-бипиридинов в результате взаимодействия 3,3-диметилтио-1-(2-пиридил)проп-2-ен-1-она **24** с арилацетонитрилами **25** при комнатной температуре в ДМСО с добавлением щелочи с последующей внутримолекулярной циклизацией при кипячении в среде метанола. В результате конечные соединения **26** были получены с выходами 40 % (Схема 8) [9].

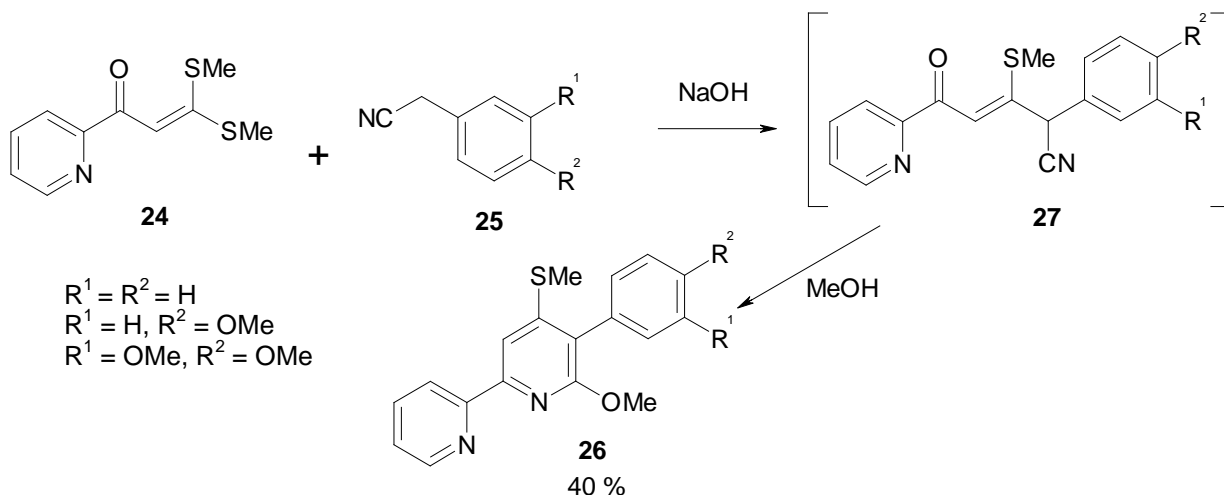


Схема 8 – Реакция гетероциклизации с использованием 3,3-диметилтио-1-(2-пиридил)проп-2-ен-1-она

На примере 1,10-фенантролина **28** показана возможность введения в соединения 2,2'-бипиридинового типа фрагментов спиртов. Для этого фенантролин подвергают действию раствору хлорноватистой кислоты с образованием 5,5-дихлор-6-оксо-5,6-дигидро-1,10-фенантролина **29**, который в среде метанола при нагреве превращается в 5-хлор-6-гидрокси-2-метокси-1,10-фенантролин **30** в результате реакции нуклеофильного *теле*-замещения (Схема 9) [10].

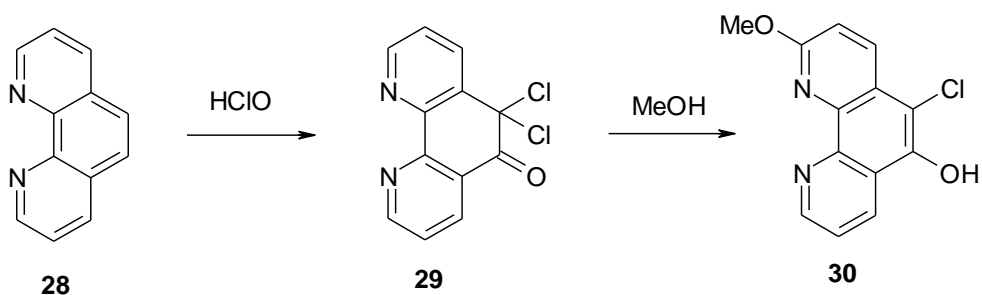


Схема 9 – Введение метоксигруппы в 1,10-фенантролин

Для 2,9-диметокси-1,10-фенантролина **31** также описана двойная внутримолекулярная циклизация диалкинилдиизоцианобензола **32** в среде метанола в присутствии K_2CO_3 с хорошим выходом (64%) (Схема 10) [11].

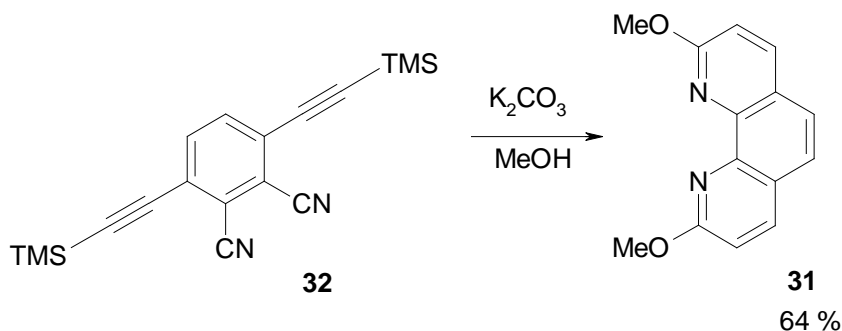


Схема 10 – Внутримолекулярная циклизация диалкинилдиизоцианобензола

Также описан подход, основанный на взаимодействии 1,1'-дифтор-2,2'-бипиридин бис(тетрафторбората) **33** (MEC-31) с различными первичными спиртами при температуре $60^\circ C$ в течение 24 часов. В ходе данной реакции получают бипиридиновые производные, содержащие нефторированные остатки спиртов **34**. В случае фторированных спиртов реакция не идет. Однако, был предложен метод получения соединений с такими остатками, основанный на взаимодействии бипиридина с остатком диэтилен гликоля **35** с последующей обработкой трифторид диэтиламиносульфидом (DAST) или трифторид бис(2-метоксиэтил)аминосульфидом при комнатной температуре (Схема 11) [12].

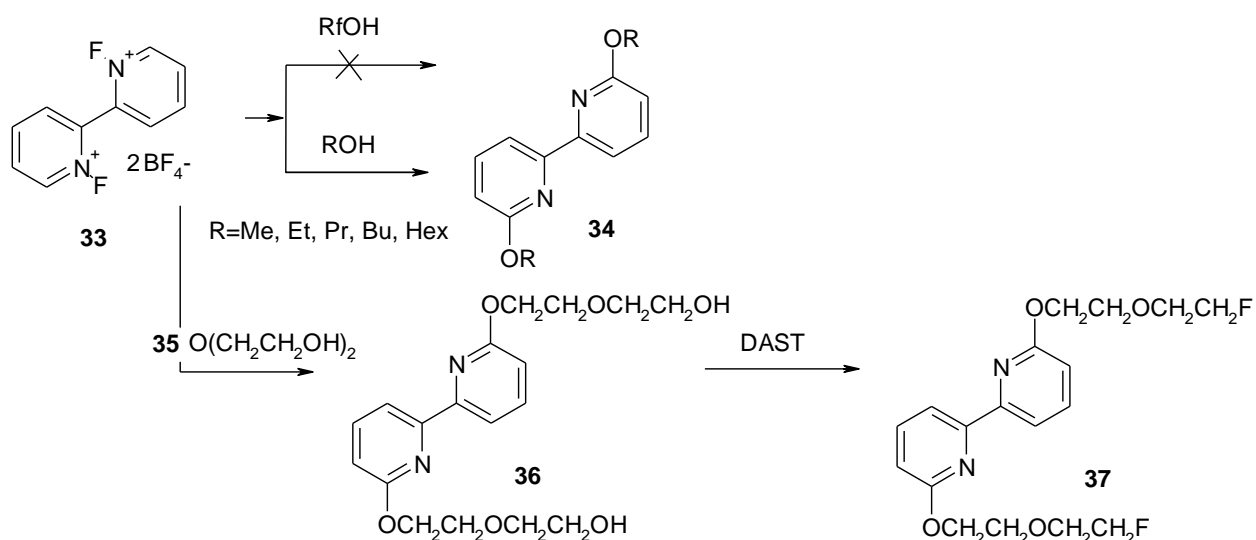


Схема 11 – Взаимодействие MEC-31 с различными первичными спиртами

Кроме этого, имеются примеры сочетания литиевых солей 2-метоксипиридинов с различными производными пиридина. Метилирование метоксипиридинов **38** производилось с помощью основания BuLi-LINDMAE в гексане при 0°C в течение часа. Последующее присоединение гетероциклического остатка проводилось в ТГФ при комнатной температуре в течение 2 часов (Схема 12). В результате были получены бипиридины **39** с выходами 58-64% [13].

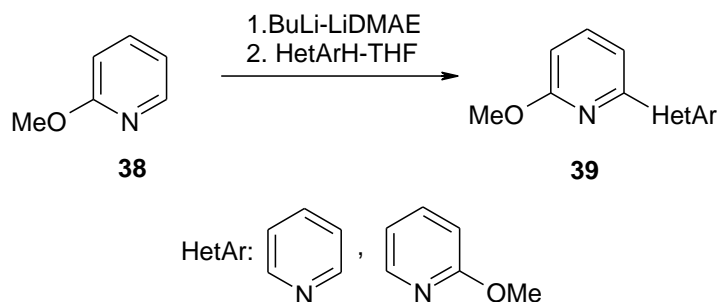


Схема 12 – Сочетания литиевых солей 2-метоксипиридинов с различными производными пиридина

Кроме этого, представлена димеризация замещенного пиридина **40** при нагреве в присутствии молекулярного иода и меди в ДМФА. Дальнейшее замещение нитрогруппы в присутствии метилата натрия при нагреве приводит к 4-метокси замещенному бипириди-ну **41** с выходом 38% (Схема 13) [14].

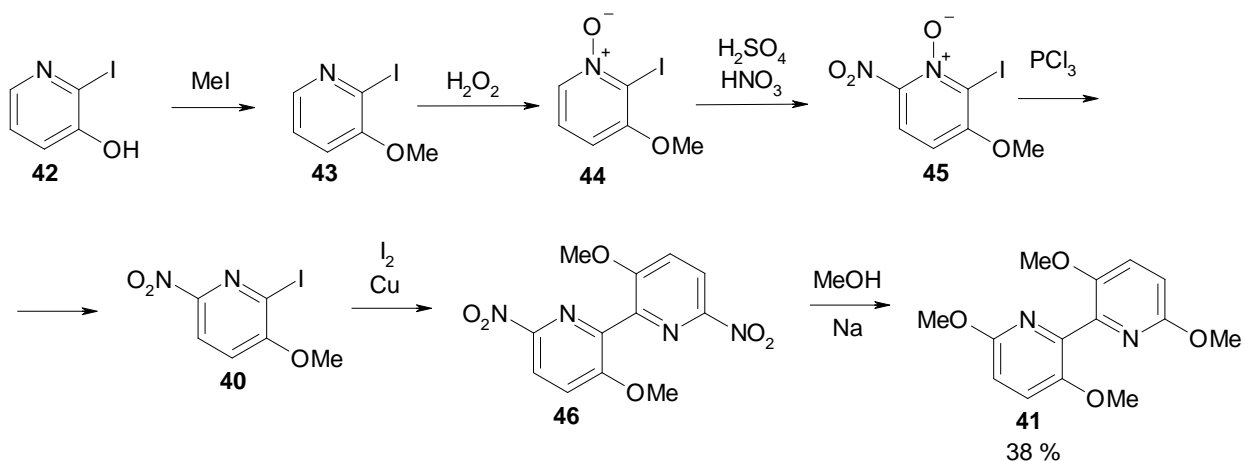


Схема 13 – Димеризация в присутствии молекулярного иода и меди

1.2.4 Реакции через 1,2,4-триазиновые аналоги

Отдельно необходимо отметить возможность получения таких соединений через их 1,2,4-триазиновые аналоги, что является эффективной методологией во многих случаях [15]. В частности, предложен метод получения 6,6'-диметокси-2,2'-бипиридина **47** на основе бис-1,2,4-триазинового прекурсора **48**, который возможно получить прямой димеризацией 3-метокси-1,2,4-триазина **49** (Схема 14). В данном примере на последней стадии используется реакция аза-Дильса-Альдера с 2,5-норборнадиеном [16].

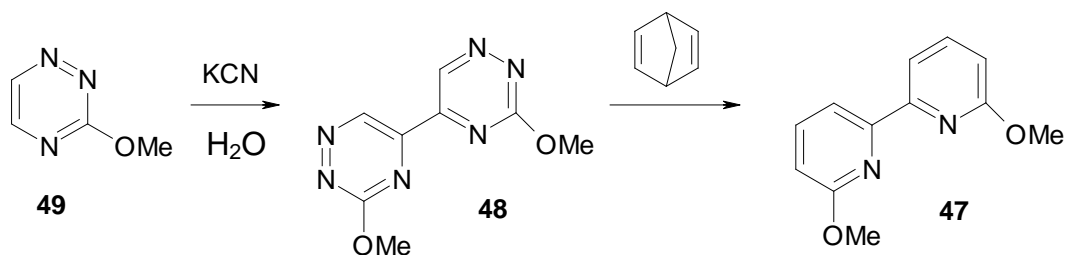


Схема 14 – Получение 6,6'-диметокси-2,2'-бипиридина

1.3 Методы получения 1,2,4-триазинов с остатками спиртов в положении С5

Ранее в литературе описано получение 5-алкокси-1,2,4-триазинов несколькими способами: в результате функционализации 1,2,4-триазин-5-онов, нуклеофильного *ипсо*-замещения атома хлора или цианогруппы.

1.3.1 Нуклеофильное *ипсо*-замещение цианогруппы в положении С5 на остатки спиртов

Остаток спирта в данном случае вводится в результате взаимодействия 5-циано-1,2,4-триазина **50** со спиртом, в качестве катализатора обычно используют основания (щелочь или алкоголят натрия) (Схема 15) [17].

Также возможно проведение данной реакции в 1,4-диоксане с гидридом натрия и необходимым спиртом при 60 °С в течение 3 ч (Схема 18). Данный метод является запатентованным [23]. Также имеется патент на метод введения данного заместителя путем нуклеофильного замещения хлор-производного [24].

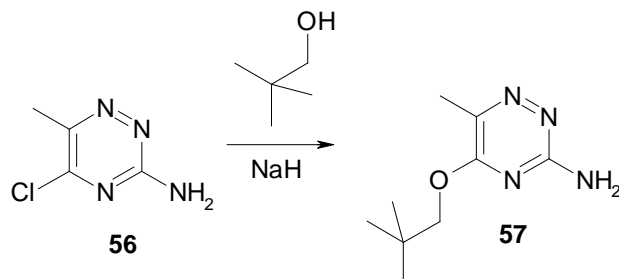


Схема 18 – Замещение хлора в присутствии гидрида натрия

1.3.3 Реакция О-алкилирования 1,2,4-триазин-5-онов

Для получения необходимых соединений могут быть использованы реакции алкилирования соответствующих триазин-5-онов. В частности, в литературе описано взаимодействие с иодистым метилом в ацетоне в присутствии карбоната калия. Соединение **58** получается в смеси с другими продуктами метилирования (Схема 19) [25].

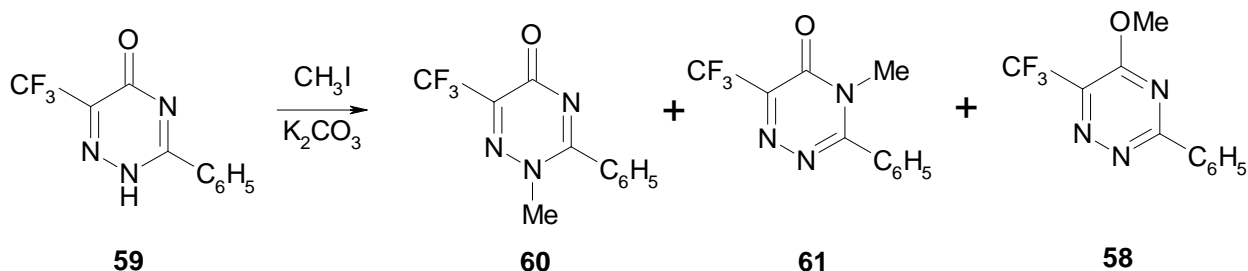


Схема 19 – Реакция алкилирования триазин-5-онов иодистым метилом

Так же описан метод, где метилирующим агентом является диметилсульфат, реакцию проводят в присутствии щелочи при 20-25 °С в течение 3 ч, в результате также получается смесь продуктов (Схема 20) [26].

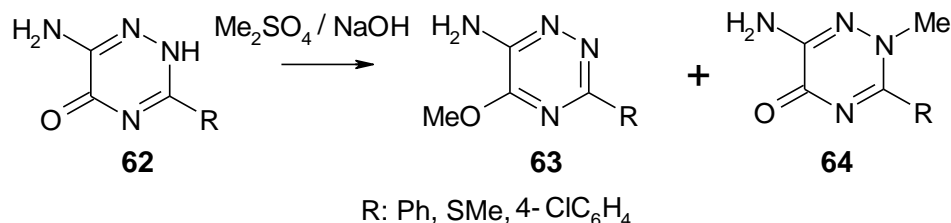


Схема 20 – Реакция алкилирования триазин-5-онов диметилсульфатом

Известны также способы метилирования диазометаном (Схема 21) [27].

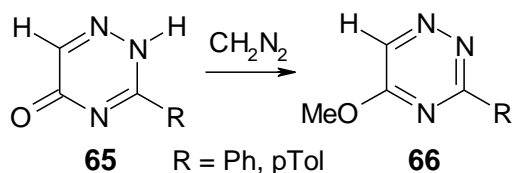


Схема 21 – Реакция алкилирования триазин-5-онов диазометаном

Помимо этого, следует отметить возможность *inco*-замещения метилтиогруппы в данном положении действием этилата натрия (Схема 22) [28] или триэтилоксионийтетрафторобората (Схема 23) [29].

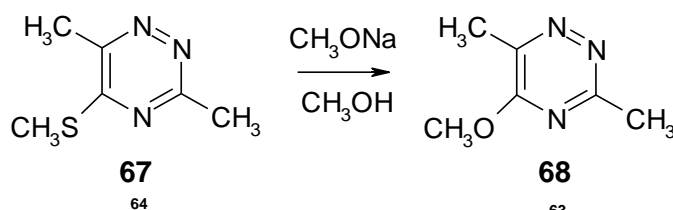


Схема 22 – Замена метилтиогруппы действием этилата натрия

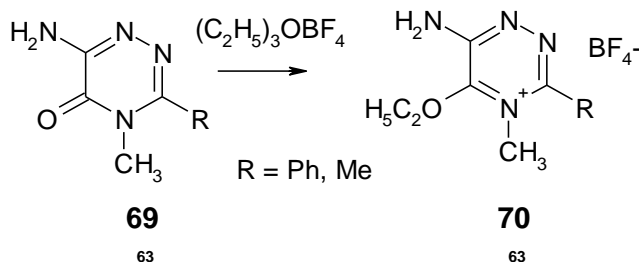


Схема 23 – Реакция алкилирования триазин-5-онов триэтилоксионийтетрафтороборатом

1.4 Последовательные реакции нуклеофильного замещения и аза-Дильса-Альдера в ряду 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинов и их 4-оксидов, как методология получения функционализированных 2,2'-бипиридинов

В последнее время получила развитие новая стратегия синтеза функционализированных бипиридинов, включающая в себя синтез 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинов, имеющих необходимые заместители, введение которых было выполнено в результате использования реакций нуклеофильного замещения водорода или иных легкоуходящих групп (в частности, цианогруппы) и трансформацию триазинового цикла в пиридиновый.

Так, прямое цианирование пиридил-1,2,4-триазин-4-оксидов **71** ацетонцианогидрином в присутствии триэтиламина приводит к 3-(2-пиридил)-5-циано-1,2,4-триазинам **72**. Последующая реакция Дильса-Альдера циано-1,2,4-триазинов с 2,5-норборнадиеном или 1-пирролидиноциклопентеном приводит к 6-циано-2,2'-бипиридинам **73** и их циклопентен-аннелированным аналогам **74** (Схема 24). Присутствие электроноакцепторной группы значительно облегчает протекание данных реакций [31, 32]. Наличие в молекуле бипиридина цианогруппы позволяет осуществить широкий спектр типичных для нитрилов превращений, что приводит к новым функциональным производным олигопиридинов.

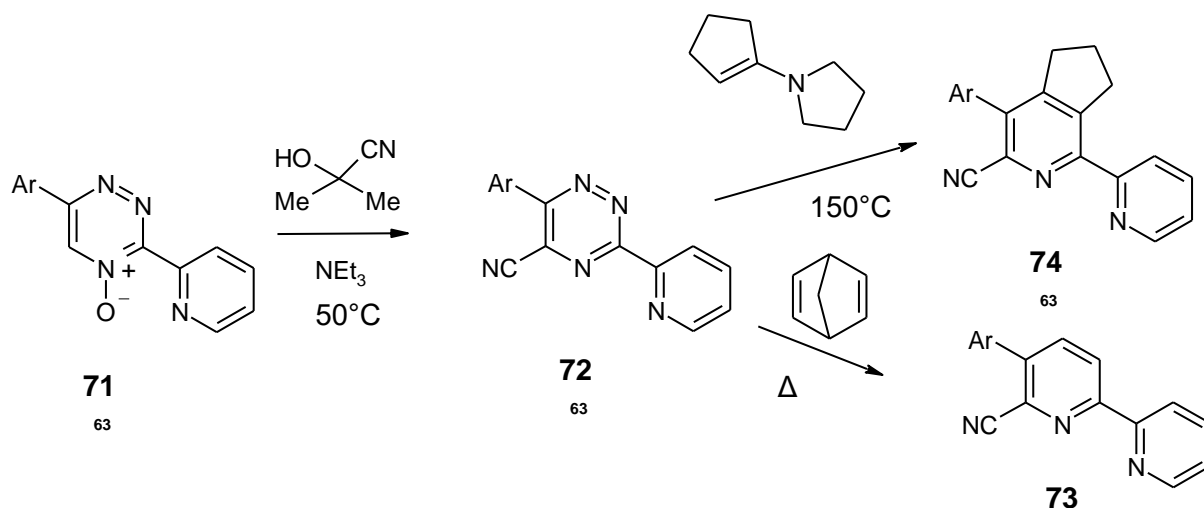


Схема 24 – Цианирование пиридил-1,2,4-триазин-4-оксидов и последующая реакция аза-Дильса-Альдера

Кроме этого, в качестве нуклеофилов могут быть использованы литиевые производные ацетиленов, карборанов и резорцин. Их использование привело, соответственно, к получению 5-этинил-, 5-карборанил- и 5-(2,4-дигидроксифенил)-3-пиридил-1,2,4-триазинов **75**, **76** и **77**. Взаимодействие последних с 2,5-норборнадиеном привело к образованию соответствующих замещенных 2,2'-бипиридинов **78-81** (Схема 25)

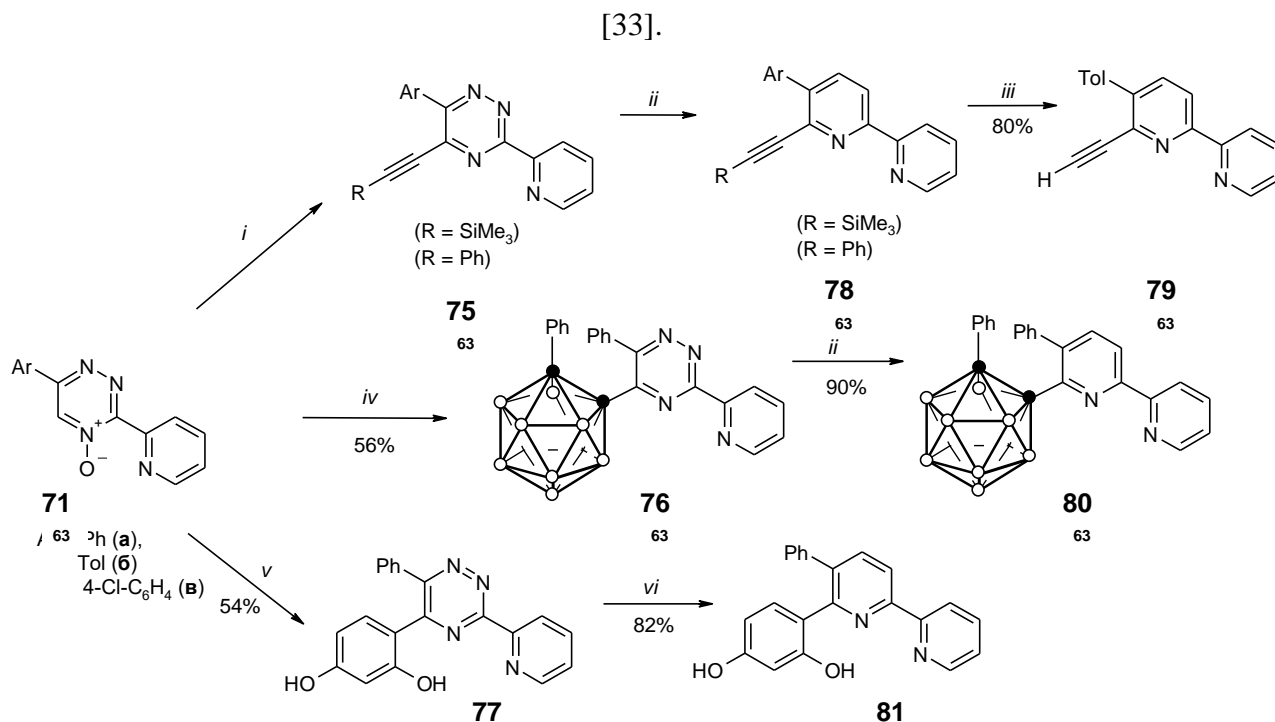


Схема 25 – Получение 2,2'-бипиридов с остатками ацетилено-, карборанов и резорцина. Реагенты и условия: (i) $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CH}$ или $\text{PhC}\equiv\text{CH}$, BuLi , затем **71а-в**, -78°C , 20 мин, затем MeCOCl ; (ii) 2,5-норборнадиен, толуол, кипячение, 5 ч; (iii) $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{MeOH}$, 20°C , 1 ч; (iv) $\text{Ph-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11}$, BuLi , 15 мин, затем **71а**, -50°C , 20 мин, и затем $(\text{MeCO})_2\text{O}$; (v) резорцин, TFA, Т. комн., 14 ч; (vi) 2,5-норборнадиен, *o*-ксилол, кипячение, 32 ч.

Также в литературе описан пример использования антипирина **82** в качестве нуклеофила. В этом случае пиридин-2-ил производные **83** были получены в результате дезоксигенативного нуклеофильного замещения водорода в исходном 1,2,4-триазин-4-оксиде **84** (в качестве ацилирующего агента применялся бензоил хлорид) и последующей его реакции аза-Дильса-Альдера с 2,5-норборнадиеном (Схема 26) [34].

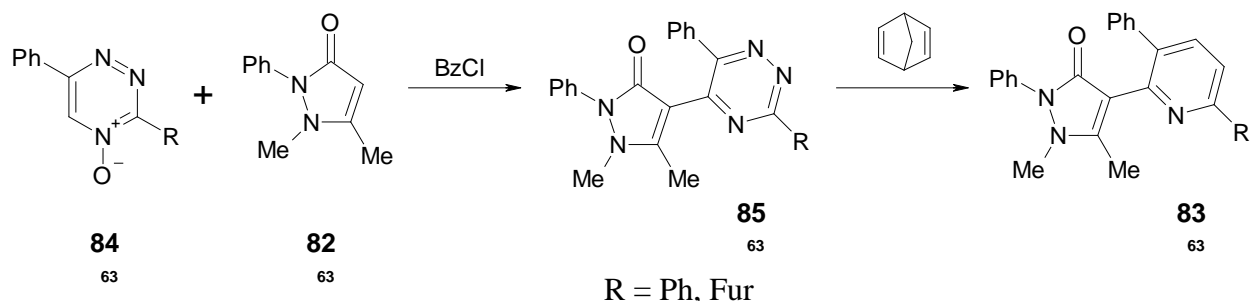
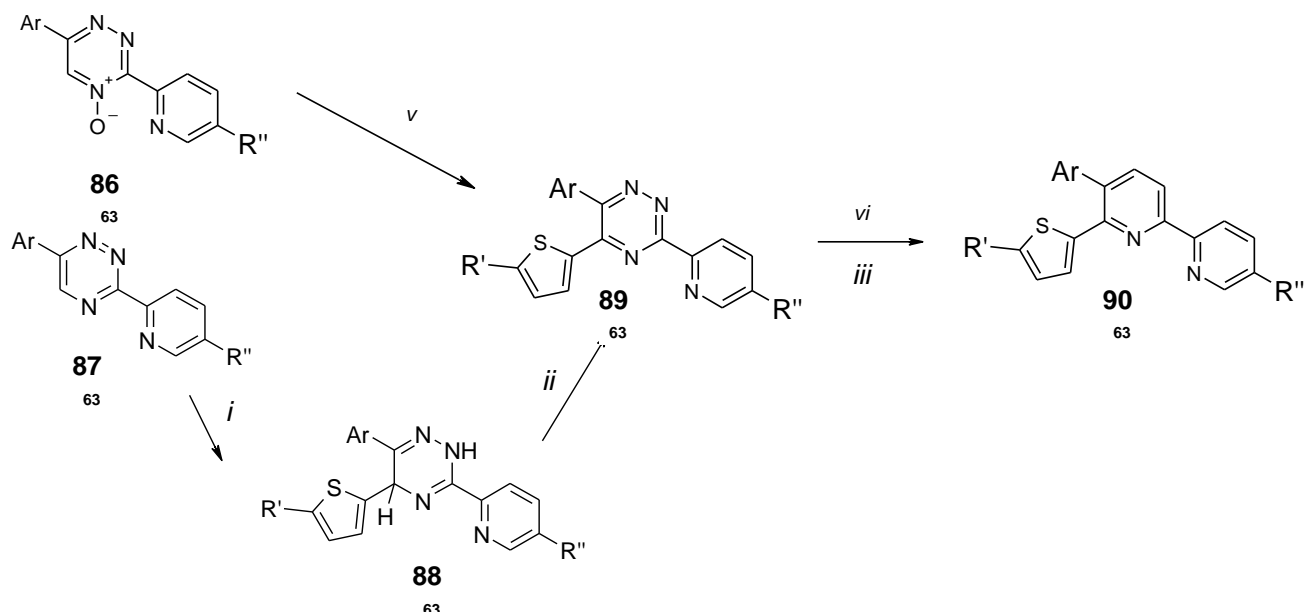


Схема 26 – Введение остатка антипирина в производные пиридина

Для получения аналогичных (2-тиенил)-производных описано два подхода: в первом исходным соединением является 1,2,4-триазин-4-оксид **86** и синтез осуществляется с использованием реактива Гриньяра, получаемого на основе 2-бромтиофена [33], а во втором синтез осуществляют на основе 1,2,4-триазина **87** с использованием 2-незамещенных производных тиофена, реакция реализуется в среде трифторуксусной кислоты. При этом в ходе синтеза выделяются стабильные аддукты, которые затем подвергаются окислительной ароматизации (Схема 27) [35].



Ar = 4-Cl-C₆H₄ (a), Ph, Tol, 4-MeOC₆H₄, 3-NO₂C₆H₄; R' = H, Br, Et, Hex; R'' = H, COOMe, COOC₉H₁₉).

Схема 27 – Получение 2-тиенил-производных 2,2'-бипиридинов. Реагенты и условия: *i*) R'-тиофен (R' = H, Br, Et, Hexyl), CF₃COOH, 24 ч; *ii*) Pb₃O₄, уксусная кислота; *iii*) 2,5-норборнадиен, *o*-ксилол, 200 °С, 12 ч; *v*) 2-бромтиофен, Mg, к.т., 3 ч, затем Me₂NCOCl, 15 мин; *vi*) 2,5-норборнадиен, *o*-ксилол, кипячение, 8 ч;

Так же, используя вышеописанную стратегию, были получены функционализованные 2,2'-бипиридины, имеющие остатки полиаренов (Схема 28) [36].

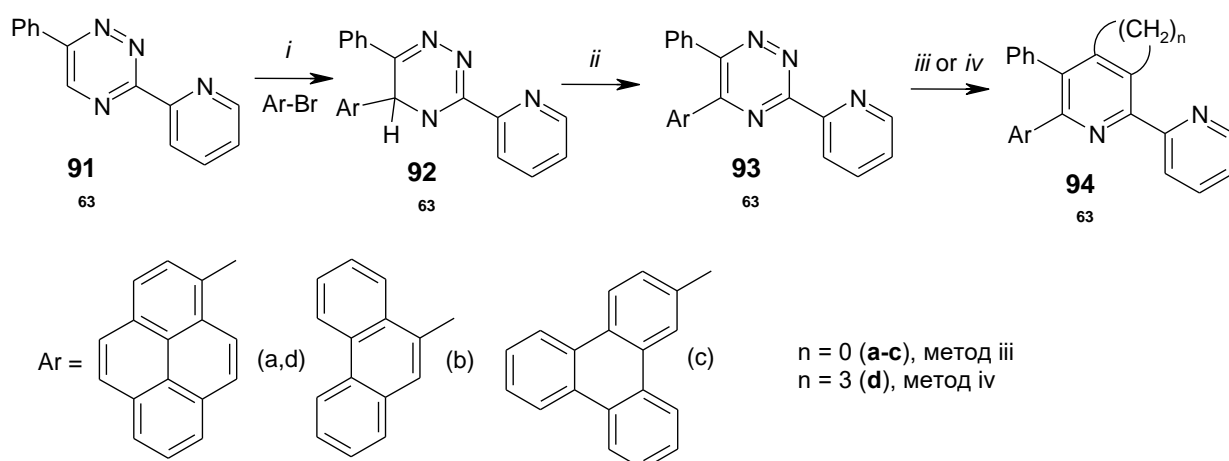


Схема 28 – Получение 2,2'-бипиридинов с остатками полиаренов. Реагенты и условия: *i*) *sec*-BuLi, сухой ТГФ-сухой толуол (1:1), $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $20\text{ }^{\circ}\text{C}$; *ii*) DDQ, CH_2Cl_2 , $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 30 мин; *iii*) 2,5-норборнадиен, *o*-ксилол, $143\text{ }^{\circ}\text{C}$, 16 ч; *iv*) 1-морфолиноциклопентен, *o*-ксилол, $143\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10 ч.

Для получения пентафторфенил-модифицированных азгетероциклов подобная методология также может быть применена. В качестве исходного соединения был использован замещенный 1,2,4-триазин **95**, реакция замещения водорода протекала через образование стабильного аддукта **96**, который затем был окислен с помощью DDQ. После проведения реакции циклоприсоединения были получены целевые бипиридины **97**, **98** с хорошими выходами до 85% (Схема 29) [37].

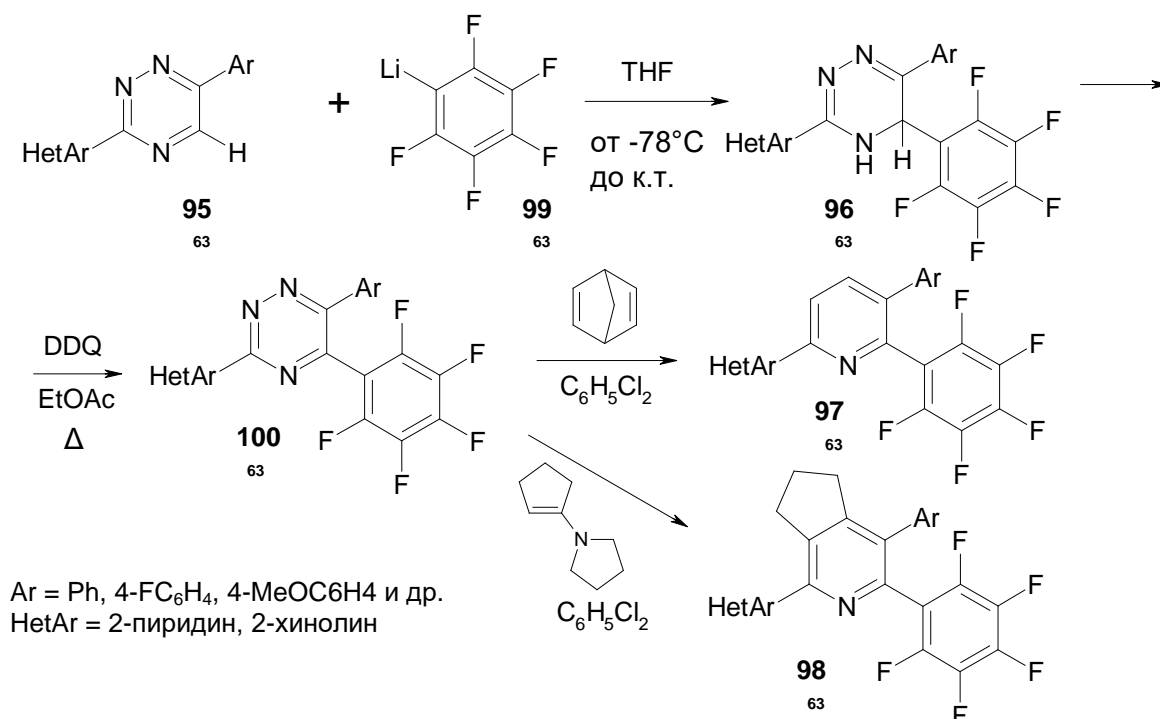


Схема 29 – Получение пентафторфенил-модифицированных азгетероциклов

Взаимодействие 3,6-дифенил-1,2,4-триазина **101** с 5,7-диметоксикумаринами **102** также позволяет осуществить нуклеофильное ароматическое замещение водорода; стабильные аддукты **103** были выделены и в этом случае (Схема 30) [38].

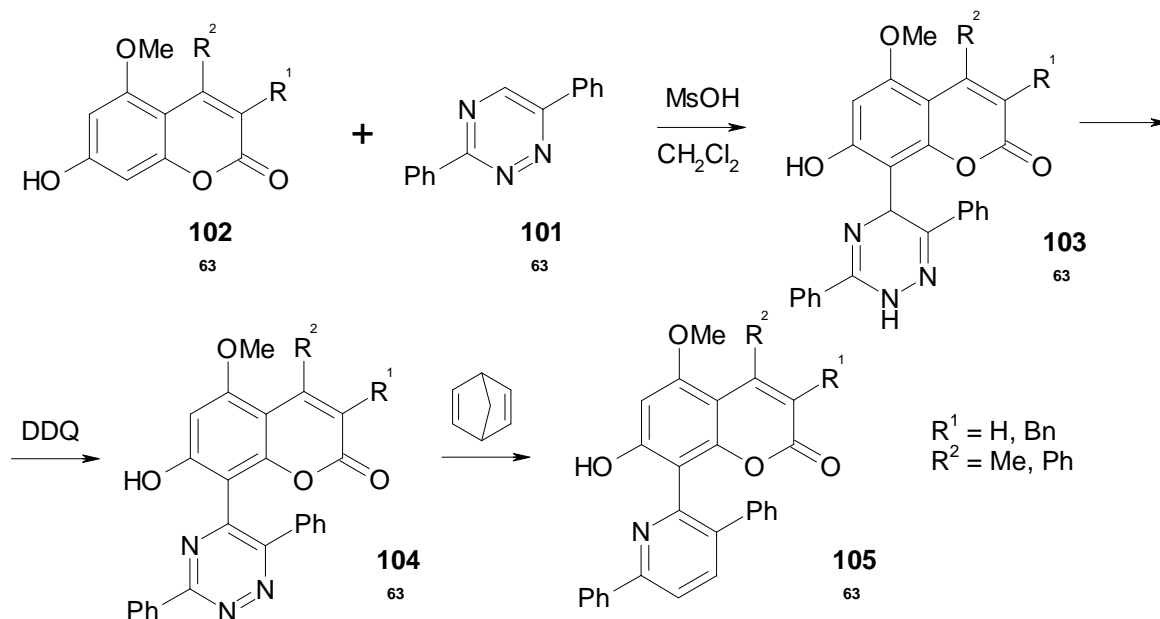


Схема 30 – Получение производных 5,7-диметоксикумаринов

Получение 5-арил-6-метил-2,2'-бипиридинов **106** возможно с использованием двух подходов: в первом в качестве исходного соединения используется замещенный 1,2,4-триазин **107**, в результате нуклеофильного замещения водорода образуется стабильный σ^{H} -аддукт **108**. Его окисление приводит к 5-метил-1,2,4-триазину **109**. Альтернативный подход основан на *ipso*-замещении цианогруппы в 1,2,4-триазине **110**, что также приводит к 5-замещенному 1,2,4-триазину **109**. В качестве нуклеофильного реагента был использован метиллитий. Для получения конечных соединений используется реакция азидильса-Альдера (Схема 31) [39].

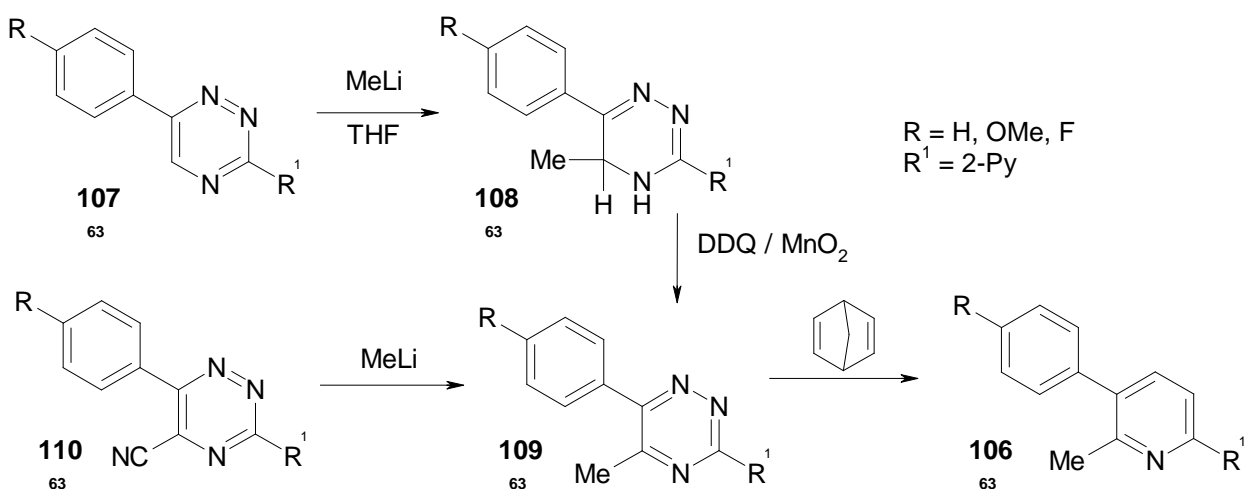
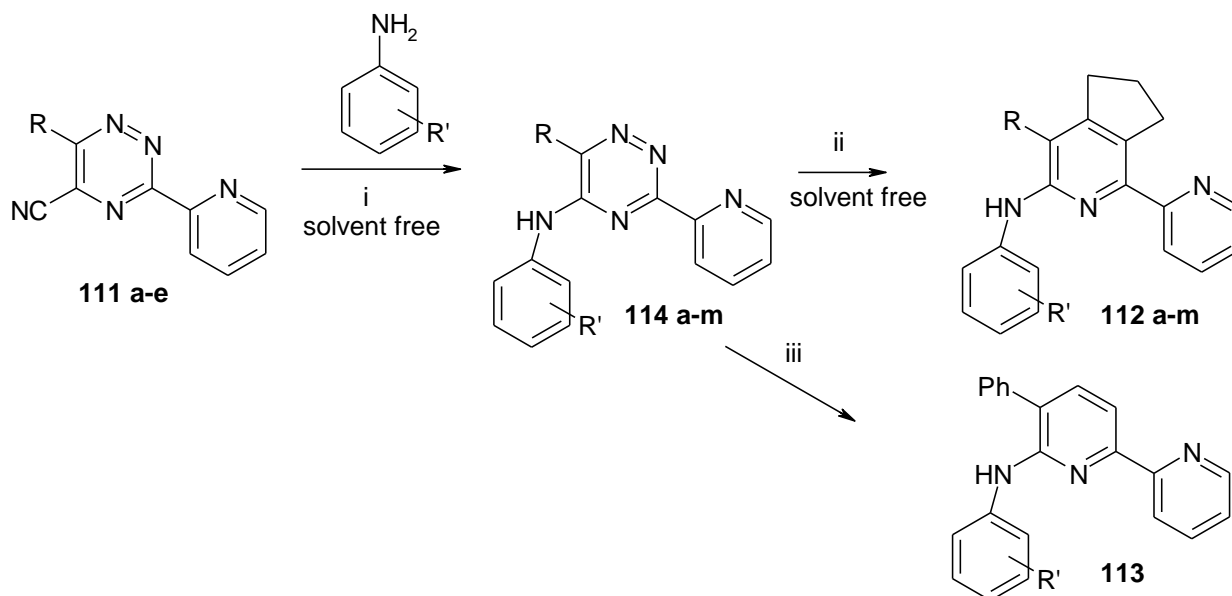


Схема 31 – Получение 5-арил-6-метил-2,2'-бипиридинов

Кроме этого, в результате *inco*-замещения цианогруппы в положении С5 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинов **111a-e** на остатки анилинов в условиях отсутствия растворителя и дальнейшей реакции аза-Дильса-Альдера с 2,5-норборнадиеном или 1-морфолиноциклопентеном были получены 2,2'-бипиридины **112 a-m** и **113**, имеющие в альфа-положении остатки анилинов (Схема 32) [40, 41].



R = Ph (**a**), Tol (**b**), тиофен-2-ил (**c**), 4-FC₆H₄ (**d**), 4-MeOC₆H₄ (**e**). R'=H, 2-OMe, 4-OMe, 4-Me и др.

Схема 32 – Получение 2,2'-бипиридинов с остатками анилинов. Реагенты и условия: *i*) 150 °С, 10 ч; *ii*) 1-морфолиноциклопентен, 200 °С, 3 ч; *iii*) 2,5-норборнадиен, 1,2-дихлорбензол, кипячение, 21 ч.

1.5 Заключение

Проведенный анализ литературных данных показал, что в литературе имеется относительно небольшое количество методов синтеза 2,2'-бипиридинов с остатками спиртов в *альфа*-положении. Описанные способы, как правило, являются многостадийными, зачастую с использованием дорогих и редких реактивов. Для изучения фотофизических свойств требуется возможность варьировать структуру соединений в достаточно широких пределах, что с использованием выше описанных реакций становится сложным. Поэтому имеется потребность в разработке новых удобных синтетических подходов к 6-алкокси-2,2'-бипиридинам с широкими возможностями варьирования заместителей в их составе.

2 Обсуждение результатов

2.1 Введение

Интерес к 2,2'-бипиридинам обусловлен их перспективными люминесцентными свойствами, в т.ч. их металлокомплексов. Большое внимание при этом привлекает функционализация 2,2'-бипиридинов как инструмент настройки прикладных свойств. Например, установлено положительное влияние метоксигрупп в структуре 2,2'-бипиридинового лиганда на фото- и электролюминесцентные свойства комплексов меди [42,43], показано возможное применение европиевых комплексов 1,10-фенантролина, аналога 2,2'-бипиридина, в качестве УФ-светодиодов [44], а иридиевые комплексы алкокси-2,2'-бипиридинов могут использоваться в качестве катализаторов гидрирования CO₂ [45]. Также перспективными являются исследования фотофизических свойств данных соединений в виде свободных лигандов [46].

Целью работы являлось получение 5-арил-2,2'-бипиридинов, имеющих в положении С6 различные алкоксигруппы, с применением «1,2,4-триазиновой методологии».

Достижение поставленной цели осуществляется за счет решения следующих задач:

1. Получение 3-(2-пиридил)-1,2,4-триазинов, имеющих в положении С5 остатки спиртов;
2. Изучение возможностей превращения триазинового цикла в пиридиновый. Помимо этого, предполагается изучение фотофизических свойств новых соединений и сравнение их с таковыми для некоторых ранее опубликованных флуорофоров 2,2'-бипиридинового ряда.

2.2 Синтез 2,2'-бипиридинов с остатками спиртов в положении С6

С использованием «1,2,4-триазиновой» методологии в рамках данной магистерской диссертации был разработан удобный синтетический подход к синтезу 2,2'-бипиридиновых флуорофоров, содержащих в α -положении различные алкоксигруппы. В качестве исходного соединения нами были выбраны замещенные 1,2,4-триазины. Однако, в ходе попытки проведения реакции в различных условиях желаемый продукт замещения водорода в положении С5 1,2,4-триазинового цикла так и не был получен (Схема 33). Поэтому в качестве исходных соединений нами далее были использованы описанные ранее [47, 48] 5-циано-1,2,4-триазины **115 а-і** (Схема 34). Нуклеофильное *in situ*-замещение цианогруппы на алкоксигруппу было выполнено двумя способами: в результате взаимодействия с раствором алкоголята натрия в соответствующем спирте [49, 50], в случае высших спиртов (тетрадеканол), а также фторных спиртов (Схема 35) была использована предложенная ранее процедура без применения растворителя [51]. Дальнейшее взаимодействие полупродуктов **116 а-р** с 2,5-норборнадиеном протекало в соответствии с описанной ранее методикой [52] и было реализовано в условиях повышенных температуры и давления, причем в "классическом варианте", а именно при кипячении в высококипящих органиче-

ских растворителях, реакция не проходила. При наличии в положении С3 1,2,4-триазина заместителя, отличного от электроноакцепторного 2-пиридила, даже при таких условиях для завершения реакции требовалось более длительное время. В результате образовывались 6-алкокси(би)пиридины **117 а–р** с хорошими выходами.

В реакции с избытком 1-морфолиноциклопентена в отсутствие растворителя при 200 °С, согласно ранее описанной процедуре [53], 5-метокси-1,2,4-триазин **116а** образует циклопентенаннелированный 2,2'-бипиридин **118**. При этом было показано, что для полной конверсии требуется более длительное время реакции, а именно 8 ч, в отличие от ранее указанных 3 ч. Далее 6-алкокси-(2,2'-би)пиридины **117** и **118** очищали флеш-хроматографией.

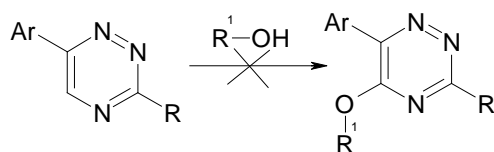
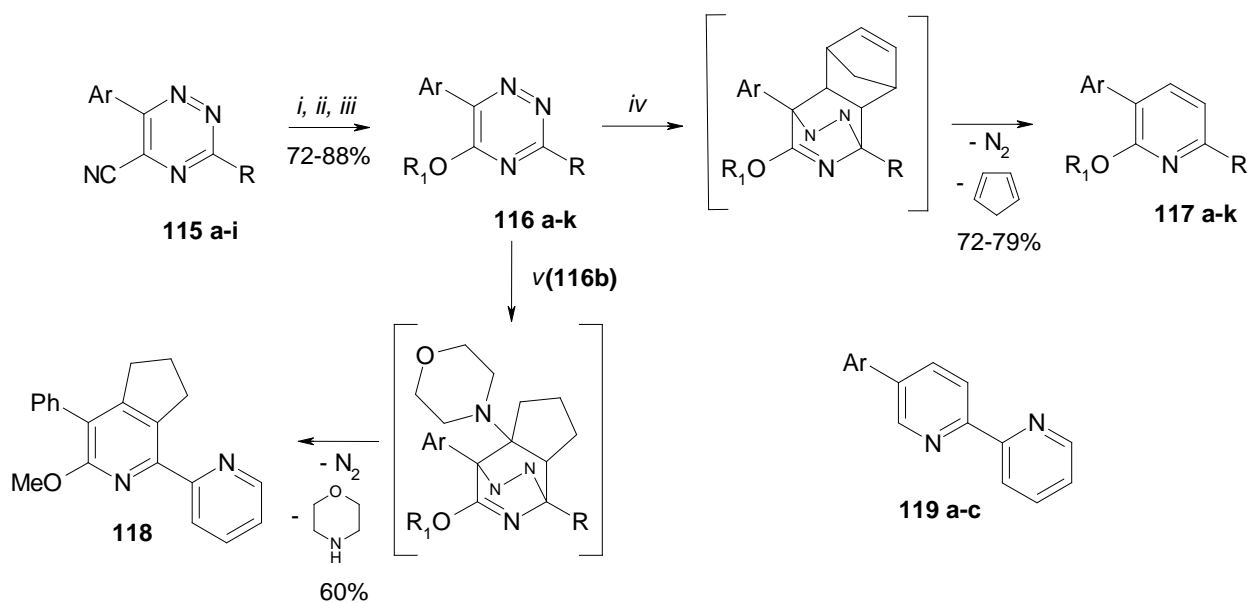


Схема 33 – Замещение водорода на остатки спиртов в 1,2,4-триазине



i: C₁₄H₂₉OH, 150 °С, 10 ч (**116а**)

ii: CF₃CH₂OH, NaH, THF, 20 °С, 2 ч (**116е**)

iii: R₁OH, Na, Δ, 5 мин, затем 20 °С, 1 ч (**116 b-d, f-k**)

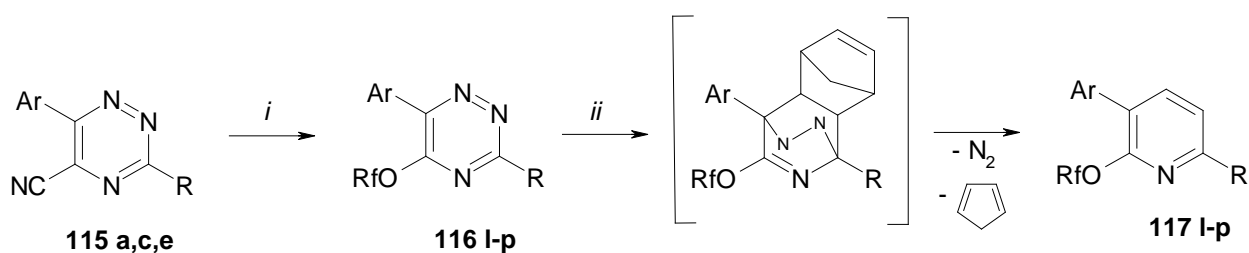
iv: 2,5-норборнодиен, 1,2-Cl₂C₆H₄, 215 °С, 18-25 ч

v: 1-морфолинциклопентен, 200 °С, 8 ч

Схема 34 – Получение (би)пиридинов с остатками спиртов в положении С6

Таблица 1 – Положение заместителей в структуре ряда 6-алкокси(би)пиридинов и исходных триазинов

Циано-триазин	Алкокси-триазин	Пиридин	Ar	R	R ¹
-	-	119a ⁵²	Ph	2-Py	-
115a	116a	117a	Ph	2-Py	C ₁₄ H ₂₉
115a	116b	117b	Ph	2-Py	Me
115a	116b	118	Ph	2-Py	Me
115b	116c	117c	Ph	2-FC ₆ H ₄	Pr
-	-	119b ⁵²	<i>p</i> -Tol	2-Py	-
115c	116d	117d	<i>p</i> -Tol	2-Py	Me
115d	116e	117e	<i>p</i> -Tol	Ph	CH ₂ F ₃
115d	116f	117f	<i>p</i> -Tol	Ph	Me
-	-	119c ⁵²	4-MeOC ₆ H ₄	2-Py	-
115e	116g	117g	4-MeOC ₆ H ₄	2-Py	Me
115f	116h	117h	4-MeOC ₆ H ₄	2-Тиенил	Me
115g	116i	117i	4-MeOC ₆ H ₄	<i>p</i> -Tol	Me
115h	116j	117j	4-FC ₆ H ₄	2-Py	Me
115i	116k	117k	4-FC ₆ H ₄	4-FC ₆ H ₄	Et



i: R_fOH, 150 °C, 10 ч (**116 l-p**)

ii: 2,5-норборнодиен, 1,2-Cl₂C₆H₄, 215 °C, 18-25 ч

Схема 35 – Получение (би)пиридинов с остатками фторных спиртов в положении

C6

Таблица 2 - Положение заместителей в структуре ряда 6-фторалкокси(би)пиридинов и исходных триазинов

Циано-триазин	Алкокси-триазин	Пиридин	Ar	R	R _f
115a	116l	117l	Ph	2-Py	-CH ₂ CF ₂ CHF ₂
115a	116m	117m	Ph	2-Py	-CH ₂ (CF ₂) ₃ CHF ₂
115a	116n	117n	Ph	2-Py	-CH ₂ (CF ₂) ₅ CHF ₂
115c	116o	117o	<i>p</i> -Tol	2-Py	-CH ₂ (CF ₂) ₅ CHF ₂
115e	116p	117p	4-MeOC ₆ H ₄	2-Py	-CH ₂ (CF ₂) ₅ CHF ₂

Строение синтезированных соединений подтверждено данными ¹H, ¹³C, ¹⁹F ЯМР спектроскопии, масс-спектрометрии и элементного анализа. В частности, в ЯМР ¹H спектре триазина **116a**, содержащего остаток тетрадеканола, присутствуют сигналы алифати-

ческой части молекулы, среди которых можно отметить сигнал концевой метильной группы в области 0.87 м.д. и метиленовой группы, связанной с атомом кислорода, в области 4.67 м.д. Кроме этого, наблюдаются остатки 2-пиридила и фенильного заместителя в области резонанса ароматических протонов. А во всех соединениях, полученных с использованием 2,5-норборнадиена, появляются два характерных дублета протонов нового пиридинового кольца при сильнополюном смещении сигналов протонов остальных фрагментов (остаток 2-пиридила и арильных заместителей). ЯМР спектры соединений **116a** и **117a** представлены на рисунках 1 и 2 соответственно.

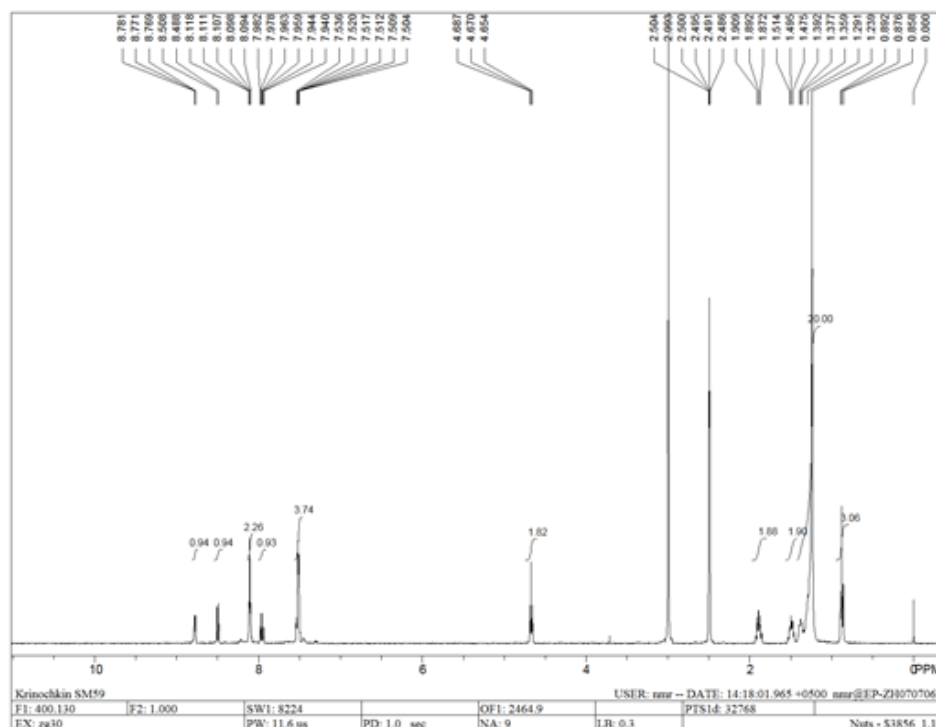


Рисунок 1 – Спектр ЯМР ^1H соединения **116a** в ДМСО- d_6

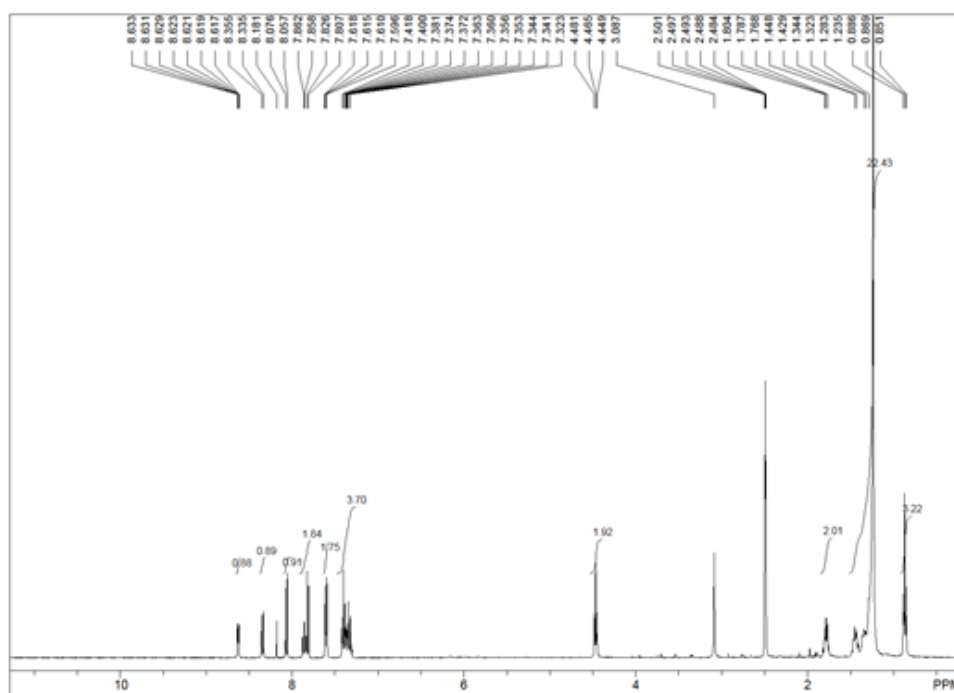


Рисунок 2 – Спектр ЯМР ^1H соединения **117a** в ДМСО- d_6

2.3 Фотофизические свойства новых замещенных 2,2'-бипиридинов

В рамках работы были изучены фотофизические свойства новых представителей данного класса. Спектры поглощения и испускания новых соединений в ацетонитриле представлены на рисунках 3-14. Фотофизические свойства продуктов **117 а–к**, **118** представлены в таблице 3, а продуктов **117 л–р** – в таблице 4. Также для сравнения приведены фотофизические свойства некоторых 6-незамещенных 5-арил-2,2'-бипиридинов **119а–с**, описанных ранее [52].

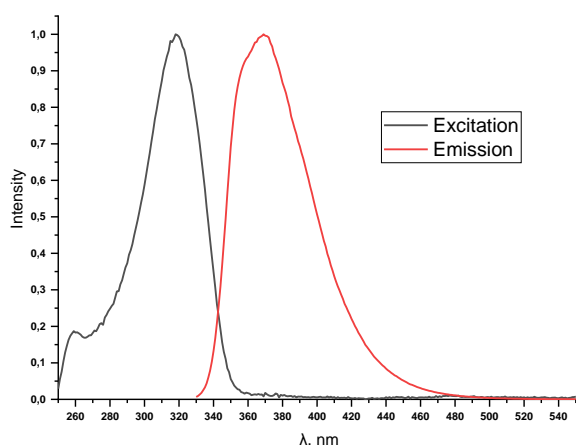


Рисунок 3 – Спектры поглощения и флюоресценции соединений **117a** в ацетонитриле при комнатной температуре.

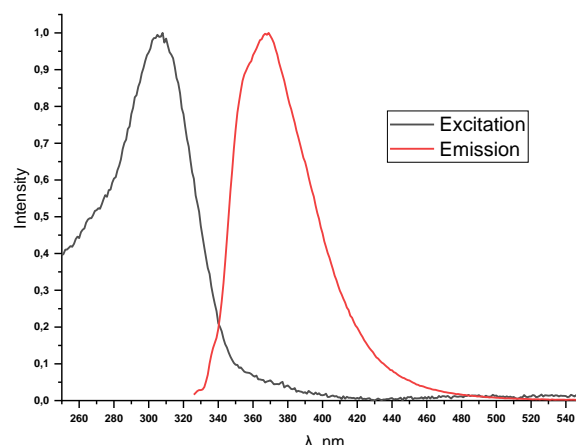


Рисунок 4 – Спектры поглощения и флюоресценции соединений **117b** в ацетонитриле при комнатной температуре.

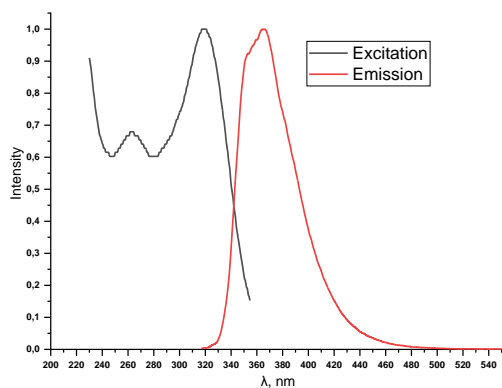


Рисунок 5 – Спектры поглощения и флюоресценции соединений **117c** в ацетонитриле при комнатной температуре.

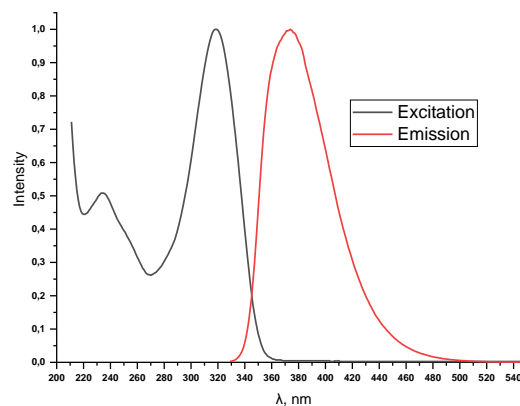


Рисунок 6 – Спектры поглощения и флюоресценции соединений **117d** в ацетонитриле при комнатной температуре.

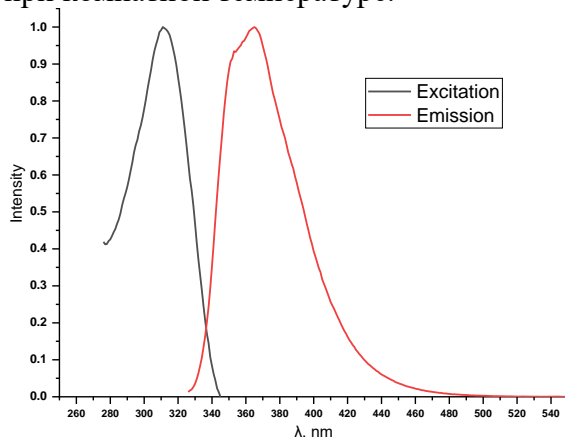


Рисунок 7 – Спектры поглощения и флюоресценции соединений **117e** в ацетонитриле при комнатной температуре.

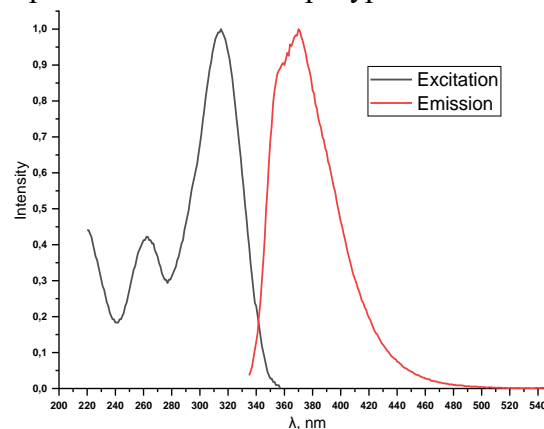


Рисунок 8 – Спектры поглощения и флюоресценции соединений **117f** в ацетонитриле при комнатной температуре.

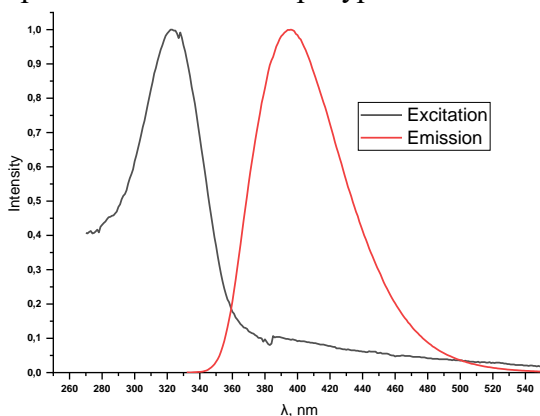


Рисунок 9 – Спектры поглощения и флюоресценции соединений **117g** в ацетонитриле при комнатной температуре.

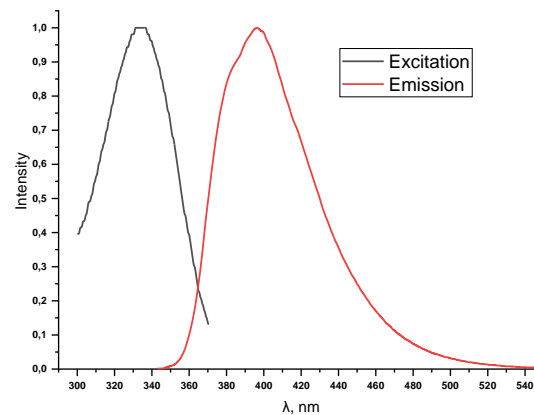


Рисунок 10 – Спектры поглощения и флюоресценции соединений **117h** в ацетонитриле при комнатной температуре.

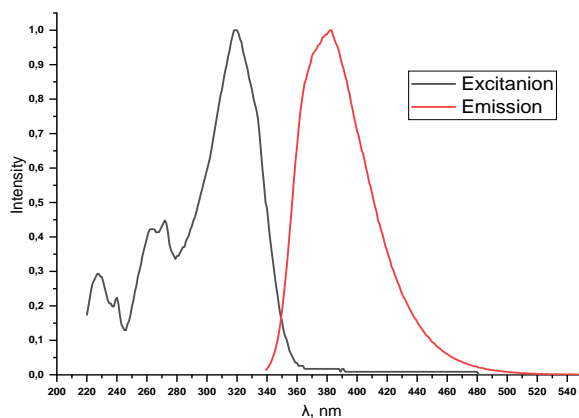


Рисунок 11 – Спектры поглощения и флюоресценции соединений **117i** в ацетонитриле при комнатной температуре.

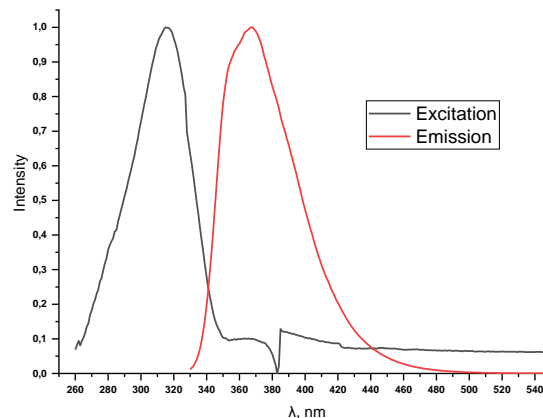


Рисунок 12 – Спектры поглощения и флюоресценции соединений **117j** в ацетонитриле при комнатной температуре.

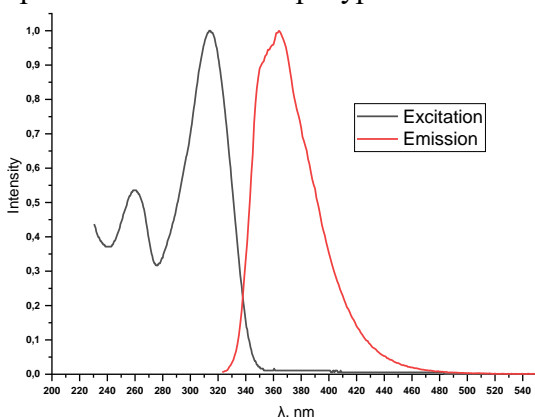


Рисунок 13 – Спектры поглощения и флюоресценции соединений **117k** в ацетонитриле при комнатной температуре.

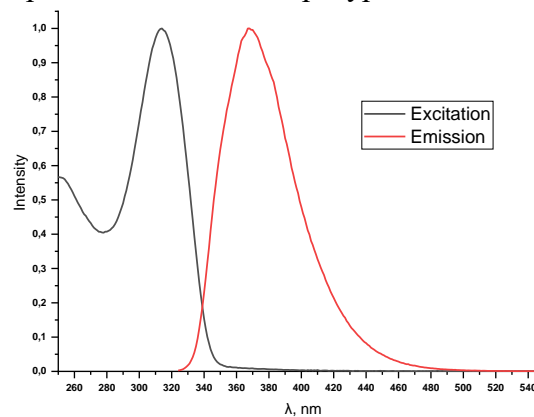


Рисунок 14 – Спектры поглощения и флюоресценции соединений **118** в ацетонитриле при комнатной температуре.

Сопоставление полученных данных с ранее опубликованными показало, что, в частности, введение алкоксигруппы в положение С6 5-фенил-2,2'-бипиридина приводит к батохромному сдвигу максимумов поглощения (максимально на 20 нм) и испускания (максимально на 12 нм). Кроме этого, необходимо отметить существенное возрастание квантового выхода люминесценции с 3.2 до 57.3% в случае введения остатка тетрадеканола (соединение **117a**). Конденсация циклопентенового фрагмента с пиридиновым циклом приводит к некоторому снижению интенсивности люминесценции (соединение **118**, квантовый выход 26.4%). В случае 4-толилсодержащего бипиридина **117d** наблюдалась схожая картина, а именно введение метоксигруппы привело к батохромному сдвигу максимума испускания на 14 нм по сравнению с соединением **119b**. Квантовый выход люминесценции соединения **117d** достигает 73.8%. При наличии 4-метоксифенильного заместителя в положении С5 (соединение **117g**) введение алкоксигрупп приводит к небольшому гипсохромному сдвигу максимума испускания (на 3 нм), в сравнении с соединением **119c**, однако при этом достигается один из максимальных квантовых выходов люминесценции (95.4%). Введение атома фтора в состав ароматического заместителя бипиридина (соеди-

нение **117j**) привело к существенному увеличению квантового выхода люминесценции с 1.7 до 57.3%.

Введение остатков фторных спиртов в положение С-6 5-фенил-2,2'-бипиридина также приводит к батахромному сдвигу максимумов поглощения на 14 нм и незначительному сдвигу (5 нм) максимумов испускания. Однако, наблюдается существенное возрастание квантового выхода люминесценции до 52% в случае введения остатка тетрафторсодержащего спирта (соединение **117l**). Увеличение количества атомов фтора незначительно уменьшает квантовый выход люминесценции до 49.59% (соединение **117m**) и 45.9% (соединение **117n**). При введении остатка фторсодержащего спирта в состав 5-(4-толил)бипиридина (соединение **117o**) наблюдается аналогичная картина, а именно незначительный батахромный сдвиг максимумов поглощения (13 нм) и испускания (8 нм). При этом наблюдается резкое увеличение квантового выхода люминесценции в 4 раза (до 67.62%). Введение остатка фторного спирта в бипиридин с 4-метоксифенильным заместителем в положении С5 (Соединение **117p**) приводит к максимальному квантовому выходу люминесценции в исследуемом ряду люминофоров (99.27 %), при незначительном гипсохромном сдвиге максимума испускания (4 нм).

Замена фрагмента 2-пиридила на другие (гетеро)ароматические фрагменты обычно приводит к ухудшению фотофизических свойств, что выражается в гипсохромном сдвиге максимумов испускания и поглощения и уменьшению квантового выхода люминесценции.

Представленные ранее 4-метилсульфанилпроизводные 2,2'-бипиридинов с метоксигруппой в положении С-6, напротив, показали лишь очень слабую флуоресценцию [54].

Таблица 3 – Фотофизические свойства 6-алкокси(би)пиридинов

Пиридин	Ar	R	R ₁	λ _{погл.} , нм (MeCN)	λ _{исп.} , нм (MeCN)	Φ, % (MeCN)
119a ⁵²	Ph	2-Py	-	298	357	3,2
117a	Ph	2-Py	C ₁₄ H ₂₉	318	369	57,3
117b	Ph	2-Py	Me	308	369	1,7
118	Ph	2-Py	Me	314	368	26,4
117c	Ph	2-FC ₆ H ₄	Pr	222 пл, 263, 319	366	17,6
119b ⁵²	<i>p</i> -Tol	2-Py	-	302	360	17
117d	<i>p</i> -Tol	2-Py	Me	234, 319	374	73,8
117e	<i>p</i> -Tol	Ph	CH ₂ CF ₃	262, 311	353 пл, 365	8,7
117f	<i>p</i> -Tol	Ph	Me	263, 315	370	15,6
119c ⁵²	4-MeOC ₆ H ₄	2-Py	-	309	399	89
117g	4-MeOC ₆ H ₄	2-Py	Me	323	396	95,4
117h	4-MeOC ₆ H ₄	2-Тиенил	Me	281, 333	397	33,6
117i	4-MeOC ₆ H ₄	<i>p</i> -Tol	Me	228, 240 пл, 263 пл, 272, 319	383	33,7
117j	4-FC ₆ H ₄	2-Py	Me	316	365 пл, 368	57,3
117k	4-FC ₆ H ₄	4-FC ₆ H ₄	Et	260, 315	364	5,3

Таблица 4 - Фотофизические свойства 6-фторалкокси(би)пиридинов

Пиридин	Ar	R	R _f	λ _{погл.} , нм (MeCN)	λ _{исп.} , нм (MeCN)	Φ, % (MeCN)
117l	Ph	2-Py	-CH ₂ CF ₂ CHF ₂	312	350пл, 362	52.01
117m	Ph	2-Py	-CH ₂ (CF ₂) ₃ CHF ₂	224, 312	361	49.59
117n	Ph	2-Py	-CH ₂ (CF ₂) ₅ CHF ₂	224, 311	361	45.90
117o	<i>p</i> -Tol	2-Py	-CH ₂ (CF ₂) ₅ CHF ₂	315	368	67.62
117p	4-MeOC ₆ H ₄	2-Py	-CH ₂ (CF ₂) ₅ CHF ₂	320	395	99.27

2.4 Заключение

В результате реализации данного исследования разработан удобный метод синтеза 6-алкокси-2,2'-бипиридинов через их 1,2,4-триазиновые аналоги, который позволяет варьировать природу заместителей в их составе в достаточно широких пределах, как в плане ароматических заместителей в положении С5, так и остатков спиртов в положении С6. Использовано два основных подхода к введению фрагментов спиртов в состав триазинов: в результате взаимодействия с раствором алкоголята натрия в соответствующем спирте, а также с применением процедуры без растворителя. Изучены фотофизические свойства новых бипиридинов. Выполнен первичный анализ «структура-свойства». Показано улучшение свойств за счет введения в состав бипиридинов алкоксигруппы.

3 Экспериментальная часть

Спектры поглощения УФ и видимого света зарегистрированы на спектрофотометре Shimadzu 1800, а спектры и абсолютные квантовые выходы люминесценции – на спектрофлюориметре Horiba-Fluoromax-4 по описанному методу [33]. Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F записаны на спектрометре Bruker Avance II (400, 100 и 376 МГц соответственно), внутренний стандарт ТМС (для ядер ^1H и ^{13}C) или CFCl_3 (для ядер ^{19}F). Массспектры записаны на спектрометре micrOTOF-Q II фирмы Bruker Daltonics, ионизация электрораспылением. Элементный анализ выполнен на автоматическом CHN-анализаторе PerkinElmer PE 2400, серия II. Контроль за ходом реакций и чистотой продуктов осуществлен методом ТСХ на пластинках Sigma-Aldrich 91835. Продукты выделены колоночной хроматографией на силикагеле фирмы Sigma-Aldrich (230–400 меш).

Исходные 5-циано-1,2,4-триазины **115a–i** [4, 6] и 6-(*n*-толил)-5-(2,2,2-трифторэтокси)-3-фенил-1,2,4-триазин (**116e**) [8] получены по литературным методикам.

3-(2-Пиридил)-5-тетрадецилокси-6-фенил-1,2,4- триазин (116a). Смесь 100 мг (0.39 ммоль) 1,2,4-триазин-5-карбонитрила **115a** и 0.1 мл (0.39 ммоль) тетрадекан-1-ола перемешивают при 150 °С в атмосфере аргона в течение 10 ч. Продукт выделяют с помощью колоночной хроматографии (элюент AcOEt , R_f 0.4) и используют на следующей стадии без дополнительной очистки. Аналитический образец получают перекристаллизацией из MeCN . Выход 88%, светло-желтые кристаллы, т. пл. 98–100 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м. д. (J, Гц): 0.87 (3H, т, J = 6.8, CH_3); 1.18–1.43 (20H, м, $(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$); 1.43–1.55 (2H, м, $\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2$); 1.83–1.94 (2H, м, OCH_2CH_2); 4.67 (2H, т, J = 6.8, OCH_2); 7.47–7.56 (4H, м, H Ph, H-5 Py); 7.96 (1H, т. д, J = 7.6, J = 1.0, H-4 Py); 8.08–8.12 (2H, м, H Ph); 8.50 (1H, д, J = 8.0, H-3 Py); 8.78 (1H, д, J = 4.8, H-6'). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 447 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: C 75.10; H 8.17; N 12.38. $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}$. Вычислено, %: C 75.30; H 8.58; N 12.54.

Получение 5-алкокси-1,2,4-триазинов 116b–d,f–k (общая методика). К раствору алкоголята натрия, полученного из 10 мг натрия и 25 мл соответствующего спирта, добавляют 1.0 ммоль соответствующего 1,2,4-триазин-5-карбонитрила **115**. Смесь кипятят при перемешивании в течение 5 мин, затем выдерживают при комнатной температуре в течение 1 ч. Растворитель удаляют при пониженном давлении. Продукты выделяют с помощью колоночной хроматографии (элюент AcOEt , R_f 0.4) и используют на следующей стадии без дополнительной очистки. Аналитические образцы получают перекристаллизацией из MeCN .

5-Метокси-3-(2-пиридил)-6-фенил-1,2,4-триазин (116b). Выход 80%, желтые кристаллы, т. пл. 214–216 °С (т. пл. 214–216 °С). Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м. д. (J,

Гц): 4.25 (3H, с, OCH₃); 7.52–7.59 (4H, м, H Ph, H-5 Py); 8.00 (1H, т. д, J = 7.8, J = 1.8, H-4 Py); 8.09–8.11 (2H, м, H Ph); 8.53 (1H, д. д, J = 7.8, J = 0.8, H-3 Py); 8.81 (1H, д. д, J = 4.8, J = 1.8, H-6 Py). Спектр ЯМР ¹³C (DMCO-d₆), δ, м. д.: 54.4 (OCH₃); 123.8; 125.6; 128.4; 129.1; 130.3; 132.4; 137.3; 148.9; 150.0; 152.4; 160.4; 161.0. Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 265 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 68.01; H 4.43; N 20.98. C₁₅H₁₂N₄O. Вычислено, %: C 68.17; H 4.58; N 21.20.

5-Пропокси-3-(2-фторфенил)-6-фенил-1,2,4-триазин (116с). Выход 72%, светло-желтые кристаллы, т. пл. 166–168 °С. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 1.07 (3H, т, J = 8.0, (CH₂)₂CH₃); 1.91 (2H, к, J = 8.0, CH₂CH₃); 4.56 (2H, т, J = 8.0, OCH₂); 7.27–7.37 (2H, м, H Ar); 7.51–7.58 (4H, м, H Ar); 8.08–8.18 (3H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 10.7; 21.8; 69.2; 117.1 (д, J = 22.6); 123.7 (д, J = 9.5); 124.2 (д, J = 3.8); 128.4; 129.2; 130.3; 131.6 (д, J = 1.6); 132.5 (2C); 132.7; 147.9; 160.2 (2C); 160.3; 161.6 (д, J = 258.6). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 310 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 69.80; H 5.15; N 13.49. C₁₈H₁₆FN₃O. Вычислено, %: C 69.89; H 5.21; N 13.58.

5-Метокси-3-(2-пиридил)-6-(п-толил)-1,2,4-триазин (116d). Выход 79%, светло-желтые кристаллы, т. пл. 210–212 °С (т. пл. 209–211 °С [34]). Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 2.47 (3H, с, CH₃); 4.26 (3H, с, OCH₃); 7.34–7.39 (2H, м, H Ar); 7.55–7.60 (1H, м, H-5 Py); 7.99–8.06 (3H, м, H-4 Py, H Ar); 8.52 (1H, д. д, J = 7.8, J = 0.8, H-3 Py); 8.82 (1H, д. д, J = 4.8, J = 1.8, H-6 Py). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 279 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 69.15; H 5.19; N 20.02. C₁₆H₁₄N₄O. Вычислено, %: C 69.05; H 5.07; N 20.13.

5-Метокси-6-(п-толил)-3-фенил-1,2,4-триазин (116f). Выход 75%, светло-желтые кристаллы, т. пл. 202–204 °С. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 2.44 (3H, с, CH₃); 4.22 (3H, с, OCH₃); 7.29–7.32 (2H, м, H Ar); 7.52–7.55 (3H, м, H Ar); 7.97–7.99 (2H, м, H Ar); 8.46–8.49 (2H, м, H Ar). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 278 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 73.55; H 5.35; N 15.09. C₁₇H₁₅FN₃O. Вычислено, %: C 73.63; H 5.45; N 15.15.

5-Метокси-6-(4-метоксифенил)-3-(2-пиридил)-1,2,4- триазин (116g). Выход 73%, желтые кристаллы, т. пл. 222–224 °С. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 3.88 (3H, с, OCH₃); 4.26 (3H, с, OCH₃); 7.00–7.06 (2H, м, H Ar); 7.48–7.53 (1H, м, H-5 Py); 7.95 (1H, т. д, J = 7.8, J = 1.8, H-4 Py); 8.10–8.15 (2H, м, H Ar); 8.50 (1H, д. д, J = 7.8, J = 0.8, H-3 Py); 8.77 (1H, д. д, J = 4.8, J = 1.8, H-6 Py). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 53.2; 54.4; 113.0; 122.9; 123.9; 124.1; 129.9; 135.8; 147.6; 149.2; 152.1; 159.0; 160.0; 160.6. Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 295 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 65.43; H 4.66; N 19.19. C₁₆H₁₄N₄O₂. Вычислено, %: C 65.30; H 4.79; N 19.04.

5-Метокси-6-(4-метоксифенил)-3-(2-тиенил)-1,2,4- триазин (116h). Выход 78%, светло-желтые кристаллы, т. пл. 219–222 °С. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д.: 3.87 (3H,

с, OCH₃); 4.18 (3H, с, OCH₃); 7.00–7.02 (2H, м, H Ar); 7.19–7.21 (1H, м, H тиофен); 7.68–7.69 (1H, м, H тиофен); 8.02–8.05 (3H, м, H тиофен, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 54.0; 55.4; 113.9; 125.1; 128.2; 129.6; 130.6 (2C); 139.8; 147.2; 158.0; 160.3; 161.3. Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 300 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: С 60.09; Н 4.29; N 13.98. C₁₅H₁₃N₃O₂S. Вычислено, %: С 60.19; Н 4.38; N 14.04.

5-Метокси-6-(4-метоксифенил)-3-(п-толил)-1,2,4- триазин (116i). Выход 80%, светло-желтые кристаллы, т. пл. 202–204 °С. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д.: 2.45 (3H, с, CH₃); 3.87 (3H, с, OCH₃); 4.21 (3H, с, OCH₃); 7.01–7.03 (2H, м, H Ar); 7.31–7.33 (2H, м, H Ar); 8.05–8.07 (2H, м, H Ar); 8.33–8.35 (2H, м, H Ar). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 308 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: С 70.24; Н 5.51; N 13.59. C₁₈H₁₇N₃O₂. Вычислено, %: С 70.34; Н 5.58; N 13.67.

5-Метокси-3-(2-пиридил)-6-(4-фторфенил)-1,2,4-триазин (116j). Выход 76%, желтые кристаллы, т. пл. 199–201 °С. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 4.26 (3H, с, OCH₃); 7.24–7.31 (2H, м, H Ar); 7.50–7.55 (1H, м, H-5 Py); 7.97 (1H, т. д, J = 7.8, J = 1.8, H-4 Py), 8.17–8.22 (2H, м, H Ar); 8.52 (1H, д. д, J = 7.8, J = 0.8, H-3 Py); 8.78 (1H, д. д, J = 4.8, J = 1.8, H-6 Py). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 54.3; 115.6 (д, J = 22.3); 124.1; 125.3; 128.6 (д, J = 2.9); 131.4; 131.5; 136.9; 148.2; 150.3; 152.9; 161.2; 164.3 (д, J = 251.3). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 283 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: С 63.70; Н 3.82; N 19.72. C₁₅H₁₁FN₄O. Вычислено, %: С 63.83; Н 3.93; N 19.85.

3,6-Бис(4-фторфенил)-5-этокси-1,2,4-триазин (116k). Выход 76%, светло-желтые кристаллы, т. пл. 188–190 °С. Спектр ЯМР ¹H (DMCO-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 1.53 (3H, т, J = 8.0, CH₂CH₃); 4.71 (2H, к, J = 8.0, CH₂CH₃); 7.24–7.30 (4H, м, H Ar); 8.12–8.17 (2H, м, H Ar); 8.49–8.53 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д. (J, Гц): 14.1; 63.4; 115.5 (д, J = 21.3); 115.8 (д, J = 22.0); 128.8 (д, J = 3.5); 130.3; 130.4; 131.0 (д, J = 3.5); 131.1; 131.2; 146.9; 160.2 (2C); 164.0 (д, J = 251.5); 165.1 (д, J = 252.5). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 314 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: С 65.08; Н 4.10; N 13.35. C₁₇H₁₃F₂N₃O. Вычислено, %: С 65.17; Н 4.18; N 13.41.

Получение 5-фторалкокси-1,2,4-триазинов 116 l–p (общая методика). Смесь 100 мг (0.39 ммоль) соответствующего 1,2,4-триазин-5-карбонитрила **115** и 3 экв. соответствующего спирта перемешивают при 150 °С в атмосфере аргона в течение 10 ч. Продукт выделяют с помощью колоночной хроматографии (элюент AcOEt, Rf 0.6) и используют на следующей стадии без дополнительной очистки. Аналитический образец получают перекристаллизацией из MeCN.

5-(2,2,3,3-Тетрафторпропокси)-3-(пиридин-2-ил)-6-фенил-1,2,4-триазин (116l). Выход 79%, светло-желтые кристаллы, т. пл. 192–194 °С. ЯМР ¹H (DMCO-d₆): 5.13 (т, 2H,

3J 13.6 Гц, OCH₂), 5.99 (ддд, 1H, 3J 50.4, 50.4 Гц, 3J 5.4 Гц, CF₂H), 7.48-7.55 (м, 4H, Ph, H-5'), 7.93 (ддд, 1H, 3J 7.6 Гц, H-4'), 8.13-8.15 (м, 2H, Ph), 8.64 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.93 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). ЯМР ^{19}F (376.5 М Гц, ДМСО-*d*₆): -136.84 (м, 2F), -122.75 (м, 2F). Масс-спектр, *m/z* (I_{отн}, %): 365.10 (M+H)⁺. Вычислено, %: С 56.05, Н 3.32, N 15.38. C₁₇H₁₂F₄N₄O. Найдено, %: С 55.91, Н 3.13, N 15.29.

5-(2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторпентокси)-3-(пиридин-2-ил)-6-фенил-1,2,4-триазин (116m). Выход 77%, светло-желтые кристаллы, т. пл. 203-205 °С. ЯМР 1H (ДМСО-*d*₆): 5.34 (т, 2H, 3J 13.6 Гц, OCH₂), 6.89 (ддд, 1H, 3J 50.4, 50.4 Гц, 3J 5.4 Гц, CF₂H), 7.54-7.59 (м, 4H, Ph, H-5'), 8.01 (ддд, 1H, 3J 7.6 Гц, H-4'), 8.09-8.14 (м, 2H, Ph), 8.57 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.81 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). ЯМР ^{19}F (376.5 М Гц, ДМСО-*d*₆): -138.27 (м, 2F), -129.66 (м, 2F), -124.73 (м, 2F), -118.58 (м, 2F). Масс-спектр, *m/z* (I_{отн}, %): 465.10 (M+H)⁺. Найдено, %: С 49.15, Н 2.61, N 12.07. C₁₉H₁₂F₈N₄O. Вычислено, %: С 49.05, Н 2.58, N 12.01.

5-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Додекафторгептокси)- 3-(пиридин-2-ил)-6-фенил-1,2,4-триазин (116n) . Выход 74%, светло-желтые кристаллы, т. пл. 190-192 °С. ЯМР 1H (ДМСО-*d*₆): 5.37 (т, 2H, 3J 13.6 Гц, OCH₂), 6.93 (ддд, 1H, 3J 50.4, 50.4 Гц, 3J 5.4 Гц, CF₂H), 7.51-7.61 (м, 4H, Ph, H-5'), 8.01 (ддд, 1H, 3J 7.6 Гц, H-4'), 8.10 (м, 2H, Ph), 8.56 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.82 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). ЯМР ^{19}F (376.5 М Гц, ДМСО-*d*₆): -138.34 (м, 2F), -129.07 (м, 2F), -123.08 (м, 2F), -122.73 (м, 2F), -122.02 (м, 2F), -118.20 (м, 2F). Масс-спектр, *m/z* (I_{отн}, %): 565.09. (M+H)⁺. Вычислено, %: С 44.70, Н 2.14, N 9.93. C₂₁H₁₂F₁₂N₄O. Найдено, %: С 44.61, Н 2.03, N 9.80.

5-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7- Додекафторгептокси)- 3-(пиридин-2-ил)-6-п-толил-1,2,4-триазин (116o). Выход 77%, светло-желтые кристаллы, т. пл. 188-190 °С. ЯМР 1H (ДМСО-*d*₆): 2.42-2.96 (м, 3H, Tol), 5.33 (т, 2H, 3J 13.6 Гц, OCH₂), 6.85 (ддд, 1H, 3J 50.4, 50.4 Гц, 3J 5.4 Гц, CF₂H), 7.33-7.56 (м, 3H, Ph, H-5'), 7.96-8.08 (м, 3H, H-4', Ph), 8.57 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.80 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). ЯМР ^{19}F (376.5 М Гц, ДМСО-*d*₆): -138.25 (м, 2F), -129.11 (м, 2F), -122.78 (м, 4F), -122.02 (м, 2F), -118.25 (м, 2F). Масс-спектр, *m/z* (I_{отн}, %): 579.11 (M+H)⁺. Вычислено, %: С 45.69, Н 2.44, N 9.69. C₂₂H₁₄F₁₂N₄O. Найдено, %: С 45.58, Н 2.24, N 9.56.

5-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Додекафторгептилокси)- 3-(пиридин-2-ил)-6-(4-метоксифенил)-1,2,4-триазин (116p). Выход 71%, светло-желтые кристаллы, т. пл. 212-214 °С. ЯМР 1H (ДМСО-*d*₆): 3.89 (м, 3H, CH₃), 5.35 (т, 2H, 3J 13.6 Гц, OCH₂), 6.89-7.56 (м, 4H, CF₂H, Ph, H-5'), 7.96-8.01 (м, 1H, 3J 7.6 Гц, H-4'), 8.11 (м, 2H, Ph), 8.54 (д, 1H, 3J 8.0 Гц, H-3'), 8.80 (дд, 1H, 3J 4.8 Гц, H-6'). ЯМР ^{19}F (376.5 М Гц, ДМСО-*d*₆): -138.29 (м, 2F), -129.08 (м, 2F), -123.08 (м, 2F), -122.73 (м, 2F), -121.99 (м, 2F), -118.23 (м, 2F). Масс-

спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 595.10 ($M+H$)⁺. Вычислено, %: С 44.46, Н 2.37, N 9.43. $C_{22}H_{14}F_{12}N_4O_2$.
Найдено, %: С 44.36, Н 2.31, N 9.32.

Получение бипиридинов 117 а–р (общая методика). В 25 мл 1,2-дихлорбензола суспендируют 1.0 ммоль соответствующего 1,2,4-триазина **116 а–р**, добавляют 0.82 мл (8.0 ммоль) 2,5-норборнадиена и образовавшуюся смесь перемешивают в автоклаве при 215 °С в течение 18 ч (в случае продуктов **117 с,e,f,h,i,k** – в течение 25 ч). Растворитель удаляют при пониженном давлении. Продукты выделяют с помощью колоночной хроматографии (элюент CH_2Cl_2 , Rf 0.5). Аналитические образцы получают перекристаллизацией из MeCN.

6-Тетрадецилокси-5-фенил-2,2'-бипиридин (117а). Выход 79%, бесцветные кристаллы, т. пл. 80–82 °С. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J, Гц): 0.87 (3H, т, J = 6.8, CH_3); 1.16–1.40 (20H, м, $(CH_2)_{10}CH_3$); 1.40–1.50 (2H, м, $O(CH_2)_2CH_2$); 1.74–1.84 (2H, м, OCH_2CH_2); 4.47 (2H, т, J = 6.8, OCH_2); 7.30–7.43 (4H, м, H Ph, H-5'); 7.60–7.62 (2H, м, H Ph); 7.82 (1H, д, J = 7.6, H-3); 7.86 (1H, т. д, J = 7.6, J = 1.6, H-4'); 8.07 (1H, д, J = 7.6, H-4); 8.35 (1H, д, J = 8.0, H-3'); 8.62 (1H, д. д, J = 4.8, J = 2.0, H-6'). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 14.2; 22.8; 26.3; 29.0; 29.4; 29.5; 29.7 (3C); 29.8 (2C); 32.0; 66.1; 68.0; 113.9; 121.0; 123.4; 124.7; 127.5; 128.2; 129.3; 136.8 (2C); 139.5; 149.2; 152.2; 156.1; 160.0. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 445 [$M+H$]⁺ (100). Найдено, %: С 81.16; Н 9.17; N 6.48. $C_{30}H_{40}N_2O$. Вычислено, %: С 81.03; Н 9.07; N 6.30.

6-Метокси-5-фенил-2,2'-бипиридин (117б). Выход 78%, бесцветные кристаллы, т. пл. 155–157 °С (т. пл. 155–157 °С [26]). Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J, Гц): 4.09 (3H, с, OCH_3); 7.26–7.31 (1H, м, H-5'); 7.33–7.38 (1H, м, H Ph); 7.41–7.47 (2H, м, H Ph); 7.61–7.65 (2H, м, H Ph); 7.76 (1H, д, J = 7.6, H-3); 7.81 (1H, т. д, J = 7.6, J = 1.6, H-4'); 8.09–8.13 (1H, д, J = 7.6, H-4); 8.45 (1H, д, J = 8.0, H-3'); 8.68 (1H, д, J = 4.8, H-6'). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 53.4 (OCH_3); 114.2; 121.0; 123.5; 124.8; 127.6; 128.3; 129.2; 136.7; 136.8; 139.5; 149.2; 152.2; 156.0; 160.2. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 263 [$M+H$]⁺ (100). Найдено, %: С 77.76; Н 5.30; N 10.50. $C_{17}H_{14}N_2O$. Вычислено, %: С 77.84; Н 5.38; N 10.68.

2-Пропокси-6-(2-фторфенил)-3-фенилпиридин (117с). Выход 73%, , бесцветные кристаллы, т. пл. 94–96 °С. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м. д. (J, Гц): 1.12 (3H, т, J = 8.0, $(CH_2)_2CH_3$); 1.92 (2H, к, J = 8.0, CH_2CH_3); 4.53 (2H, т, J = 8.0, OCH_2); 7.21–7.53 (6H, м, H Ar); 7.62–7.65 (1H, м, H-5); 7.73–7.78 (3H, м, H-4, H Ar); 8.24–8.28 (1H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д. (J, Гц): 11.0; 22.4; 67.7; 116.3 (д, J = 23.4); 117.5 (д, J = 11.6); 123.3; 124.4 (д, J = 3.2); 126.9; 127.0; 127.5; 128.2; 129.3; 130.0; 130.1; 130.8 (д, J = 3.2); 136.7; 139.1; 149.0 (2C); 160.2; 161.0 (д, J = 250.4). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 308 [$M+H$]⁺

(100). Найдено, %: С 78.11; Н 5.81; N 4.48. $C_{20}H_{18}FNO$. Вычислено, %: С 78.15; Н 5.90; N 4.56.

6-Метокси-5-(*p*-толил)-2,2'-бипиридин (117d). Выход 76%, бесцветные кристаллы, т. пл. 151–153 °С. Спектр ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м. д. (J, Гц): 2.31 (3H, с, CH_3); 4.00 (3H, с, OCH_3); 7.14–7.20 (2H, м, H Ar); 7.32–7.38 (1H, м, H-5'); 7.42–7.47 (2H, м, H Ar); 7.67 (1H, д, J = 7.9, H-3); 7.72 (1H, т. д, J = 7.6, J = 1.6, H-4'); 8.01 (1H, д, J = 7.6, H-4); 8.36 (1H, д, J = 8.0, H-3'); 8.59 (1H, д, J = 4.8, H-6'). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 21.3; 53.4; 114.2; 121.0; 123.4; 124.8; 129.0; 129.1; 133.7; 136.8; 137.5; 139.3; 149.2; 151.9; 156.0; 160.2. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 277 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: С 78.08; Н 5.71; N 10.29. $C_{18}H_{16}N_2O$. Вычислено, %: С 78.24; Н 5.84; N 10.14.

2-(2,2,2-Трифторэтокс)-3-(*p*-толил)-6-фенилпиридин (117e). Выход 72%, бесцветные кристаллы, т. пл. 135–137 °С. Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д. (J, Гц): 2.39–2.50 (3H, с, CH_3); 5.00–5.07 (2H, т, J = 13.6, OCH_2); 7.22–7.49 (7H, м, H Ar); 7.65 (1H, д, J = 7.9, H-5); 7.84 (1H, д, J = 7.9, H-4); 8.05–8.11 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д. (J, Гц): 21.3; 62.1 (к, J = 36.0, CH_2CF_3); 114.8; 123.0; 124.1 (к, J = 278.0, CH_2CF_3); 126.7; 128.8; 129.0; 129.1; 129.2; 132.7; 137.7; 138.2; 140.0; 152.9; 157.8. Спектр ЯМР ^{19}F ($DMCO-d_6$), δ , м. д.: –72.61 (3F, м). Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 344 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: С 69.79; Н 4.63; N 4.57. $C_{20}H_{16}F_3NO$. Вычислено, %: С 69.96; Н 4.70; N 4.08.

2-Метокси-6-фенил-3-(*p*-толил)пиридин (117f). Выход 70%, бесцветные кристаллы, т. пл. 149–151 °С. Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д. (J, Гц): 2.40 (3H, с, CH_3); 4.08 (3H, с, OCH_3); 7.24–7.25 (2H, м, H Ar); 7.39–7.53 (6H, м, H-5, H Ar); 7.67 (1H, д, J = 7.9, H-4); 8.08–8.11 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 21.3; 53.4; 113.1; 123.0; 126.6; 128.7; 128.8; 129.1 (2C); 133.6; 137.3; 138.9; 139.1; 153.1; 160.4. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 276 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: С 82.79; Н 6.12; N 4.99. $C_{19}H_{17}NO$. Вычислено, %: С 82.88; Н 6.22; N 5.09.

6-Метокси-5-(4-метоксифенил)-2,2'-бипиридин (117g). Выход 76%, бесцветные кристаллы, т. пл. 161–163 °С. Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д. (J, Гц): 3.83 (3H, с, OCH_3); 4.06 (3H, с, OCH_3); 6.92–6.94 (2H, м, H Ar); 7.31–7.34 (1H, м, H-5'); 7.52–7.54 (2H, м, H Ar); 7.82–7.86 (2H, м, H-3,4'); 8.07 (1H, д, J = 7.4, H-4); 8.37 (1H, д, J = 8.0, H-3'); 8.60 (1H, д, J = 4.8, H-6'). Спектр ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$), δ , м. д.: 53.5; 55.4; 113.8; 114.2; 121.0; 123.4; 124.5; 128.9; 130.4; 136.8; 139.0; 149.2; 151.7; 156.1; 159.2; 160.1. Масс-спектр, m/z ($I_{отн}$, %): 293 $[M+H]^+$ (100). Найдено, %: С 73.81; Н 5.36; N 9.51. $C_{18}H_{16}N_2O_2$. Вычислено, %: С 73.96; Н 5.52; N 9.58.

2-Метокси-3-(4-метоксифенил)-6-(2-тиенил)пиридин (117h). Выход 78%, бесцветные кристаллы, т. пл. 131–133 °С. Спектр ЯМР 1H ($DMCO-d_6$), δ , м. д. (J, Гц): 3.88

(3H, c, OCH₃); 4.07 (3H, c, OCH₃); 6.98–6.99 (2H, м, H Ar); 7.11–7.13 (1H, м, H-5); 7.26–7.33 (1H, м, H Ar); 7.37 (1H, д, J = 7.9, H-4); 7.55–7.61 (4H, м, H тиофен, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 53.6; 55.4; 111.8; 113.8; 122.4; 124.1; 127.0; 128.0; 129.0; 130.2; 138.7; 145.1; 148.4; 159.1; 160.1. Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 298 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 68.67; H 4.99; N 4.61. C₁₇H₁₅NO₂S. Вычислено, %: C 68.66; H 5.08; N 4.71.

2-Метокси-3-(4-метоксифенил)-6-(п-толил)пиридин (117i). Выход 75%, бесцветные кристаллы, т. пл. 141–143 °С. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 2.40 (3H, c, CH₃); 3.82 (3H, c, OCH₃); 4.03 (3H, c, OCH₃); 7.91–7.93 (2H, м, H Ar); 7.22–7.24 (2H, м, H Ar); 7.46–7.51 (3H, м, H-5, H Ar); 7.67 (1H, д, J = 7.9, H-4); 7.94–7.96 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (CDCl₃), δ, м. д.: 21.4; 53.4; 55.4; 112.8; 113.8; 122.3; 126.5; 129.2; 129.4; 130.3; 136.2; 138.8 (2C); 152.9; 159.1; 160.2. Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 306 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 78.59; H 6.18; N 4.50. C₂₀H₁₉NO₂. Вычислено, %: C 78.66; H 6.27; N 4.59.

6-Метокси-5-(4-фторфенил)-2,2'-бипиридин (117j). Выход 73%, бесцветные кристаллы, т. пл. 157–159 °С. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 4.07 (3H, c, OCH₃); 7.12–7.16 (2H, м, H-5', H Ar); 7.32–7.35 (1H, м, H Ar); 7.59–7.63 (2H, м, H Ar); 7.78–7.87 (2H, м, H-3,4'); 8.09 (1H, д, J = 7.4, H-4); 8.39 (1H, д, J = 8.0, H-3'); 8.61 (1H, д, J = 4.8, H-6'). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 53.8; 114.4; 115.6 (д, J = 22.4); 121.0; 123.5; 124.6; 131.5; 131.6; 132.7 (д, J = 2.2); 137.8; 140.2; 149.8; 152.2 (2C); 160.0; 160.2 (д, J = 243.4). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 281 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 72.77; H 4.49; N 9.86. C₁₇H₁₃FN₂O. Вычислено, %: C 72.85; H 4.67; N 9.99.

3,6-Бис(4-фторфенил)-2-этоксипиридин (117k). Выход 77%, бесцветные кристаллы, т. пл. 126–128 °С. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 1.42 (3H, т, J = 8.0, CH₂CH₃); 4.53 (2H, к, J = 8.0, CH₂CH₃); 7.12–7.20 (4H, м, H Ar); 7.50 (1H, д, J = 7.9, H-5); 7.60–7.63 (2H, м, H Ar); 7.73 (1H, д, J = 7.9, H-4); 8.08–8.12 (2H, м, H Ar). Спектр ЯМР ¹³C (ДМСО-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 14.9; 61.8; 113.5; 115.5 (д, J = 21.4); 116.0 (д, J = 21.4); 121.5; 128.9 (2C); 131.3; 131.4; 132.8 (д, J = 3.4); 134.9 (д, J = 3.4); 140.1; 151.9; 159.6; 161.9 (д, J = 186.2); 163.5 (д, J = 188.5). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 312 [M+H]⁺ (100). Найдено, %: C 73.25; H 4.77; N 4.41. C₁₉H₁₅F₂NO. Вычислено, %: C 73.30; H 4.86; N 4.50.

5-(2,2,3,3-Тетрафторпропокси)-5-фенил-2,2'-бипиридин (117l). Выход 76%, бесцветные кристаллы, т. пл. 140–142 °С. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 4.96 (т, 2H, ³J 13.6 Гц, OCH₂), 6.26 (ддд, 1H, ³J 50.4, 50.4 Гц, ³J 5.4 Гц, CF₂H), 7.35–7.38 (м, 2H, H-5', Ph), 7.42–7.46 (м, 2H, Ph), 7.59–7.62 (м, 2H, Ph), 7.86–7.92 (м, 2H, H-3,4'), 8.21 (д, 1H, ³J 7.4 Гц, H-4), 8.38 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, H-3'), 8.64 (дд, 1H, ³J 4.8 Гц, H-6'). ЯМР ¹⁹F (376.5 МГц, ДМСО-d₆): -138.65 (м, 2F), -124.29.25 (м, 2F). Масс-спектр, m/z (I_{отн}, %): 363.11

(M+H)⁺. Найдено, %: С 62.98, Н 3.89, N 7.73. C₁₉H₁₄F₄N₂O. Вычислено, %: С 62.88, Н 3.72, N 7.69.

5-(2,2,3,3,4,4,5,5-Октафторпентокси)-5-фенил-2,2'-бипиридин (117m). Выход 71%, бесцветные кристаллы, т. пл. 144-146 °С. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 5.09 (т, 2H, ³J 13.6 Гц, OCH₂), 5.89 (ддд, 1H, ³J 50.4, 50.4 Гц, ³J 5.4 Гц, CF₂H),), 7.30-7.34(м, 1H, H-5'), 7.37-7.41 (м, 1H, Ph), 7.44-7.47 (м, 2H, Ph), 7.62-7.64 (м, 2H, Ph), 7.82-7.87 (м, 2H, H-3,4'), 8.23 (д, 1H, ³J 7.4 Гц, H-4), 8.34 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, H-3'), 8.69 (дд, 1H, ³J 4.8 Гц, H-6'). ЯМР ¹⁹F (376.5 М Гц, ДМСО-d₆): -137.22 (м, 2F), -130.25 (м, 2F), -125.40 (м, 2F), -118.91 (м, 2F). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 463.09 (M+H)⁺. Найдено, %: С 54.56, Н 3.05, N 6.06. C₂₁H₁₄F₈N₂O. Вычислено, %: С 54.49, Н 2.51, N 5.88.

5-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Додекафторгептилокси)-5-фенил-2,2'-бипиридин (117n). Выход 76%, бесцветные кристаллы, т. пл. 128-130 °С. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 5.08 (т, 2H, ³J 13.6 Гц, OCH₂), 6.00 (ддд, 1H, ³J 50.4, 50.4 Гц, ³J 5.4 Гц, CF₂H), 7.30 (м, 1H, H-5'), 7.37 (м, 1H, Ph), 7.43 (м, 2H, Ph), 7.61 (м, 2H, Ph), 7.78-7.88 (м, 2H, H-3,4'), 8.22 (д, 1H, ³J 7.4 Гц, H-4), 8.32 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, H-3'), 8.68 (дд, 1H, ³J 4.8 Гц, H-6'). ЯМР ¹⁹F (376.5 М Гц, ДМСО-d₆): -137.04 (м, 2F), -129.52 (м, 2F), -123.43 (м, 2F), -123.29 (м, 2F), -118.69 (м, 2F), -118.20 (м, 2F). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 563.09 (M+H)⁺. Найдено, %: С 49.12, Н 2.51, N 4.98. C₂₃H₁₄F₁₂N₂O. Вычислено, %: С 48.98, Н 2.48, N 4.86.

5-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Додекафторгептилокси)-5-п-толил-2,2'-бипиридин (117o). Выход 77%, бесцветные кристаллы, т. пл. 150-152 °С. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 2.40-2.50 (м, 3H, Tol), 5.15 (т, 2H, ³J 13.6 Гц, OCH₂), 6.85 (ддд, 1H, ³J 50.4, 50.4 Гц, ³J 5.4 Гц, CF₂H), 7.21-7.49 (м, 5H, H-5', Ph), 7.85-7.91 (м, 2H, H-3,4'), 8.19 (д, 1H, ³J 7.4 Гц, H-4), 8.33 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, H-3'), 8.64 (дд, 1H, ³J 4.8 Гц, H-6'). ЯМР ¹⁹F (376.5 М Гц, ДМСО-d₆): -138.28 (м, 2F), -129.16 (м, 2F), -123.09 (м, 4F), -122.09 (м, 2F), -118.29 (м, 2F). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 577.11 (M+H)⁺. Найдено, %: С 50.01, Н 2.80, N 4.86. C₂₄H₁₆F₁₂N₂O. Вычислено, %: С 48.94, Н 2.74, N 4.79.

5-(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-Додекафторгептилокси)-5-(4-метоксифенил)-2,2'-бипиридин (117p). Выход 72%, бесцветные кристаллы, т. пл. 155-157 °С. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м. д. (J, Гц): 3.89 (м, 3H, CH₃), 5.15 (т, 2H, ³J 13.6 Гц, OCH₂), 6.84-7.37 (м, 4H, CF₂H, Ph, H-5'), 7.53-7.56 (м, 2H, Ph), 7.84-7.89 (м, 2H, H-3,4'), 8.19 (д, 1H, ³J 7.4 Гц, H-4), 8.32 (д, 1H, ³J 8.0 Гц, H-3'), 8.63 (дд, 1H, ³J 4.8 Гц, H-6'). ЯМР ¹⁹F (376.5 М Гц, ДМСО-d₆): -138.26 (м, 2F), -129.17 (м, 2F), -123.12 (м, 2F), -123.07 (м, 2F), -122.08 (м, 2F), -118.30 (м, 2F). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 593.11 (M+H)⁺. Найдено, %: С 48.66, Н 2.72, N 4.73. C₂₄H₁₆F₁₂N₂O₂. Вычислено, %: С 48.55, Н 2.61, N 4.69.

3-Метокси-1-(2-пиридил)-4-фенил-6,7-дигидро-5H-циклопента[с]пиридин

(118). Смесь 266 мг (1 ммоль) триазина **116b** и 0.79 мл (5 ммоль) 1-морфолинциклопентена перемешивают при 200 °С в атмосфере аргона в течение 8 ч. Продукт выделяют из образовавшейся смеси методом колоночной хроматографии (элюент CH_2Cl_2 , Rf 0.5). Растворитель из фракций, содержащих продукт, удаляют при пониженном давлении, остаток обрабатывают EtOH. Сформировавшийся осадок фильтруют и промывают EtOH. Аналитический образец получают перекристаллизацией из MeCN. Выход 184 мг (60%), бесцветные кристаллы, т. пл. 134–136 °С. Спектр ЯМР ^1H (DMSO-d_6), δ , м. д. (J, Гц): 1.96–2.06 (2H, м, 6- CH_2); 2.77 (2H, т, J = 7.6, 7- CH_2); 3.42 (2H, т, J = 7.6, 5- CH_2); 3.95 (3H, с, OCH_3); 7.22–7.42 (6H, м, H Ph, H-5 Ph); 7.82 (1H, т. д, J = 7.6, J = 1.6, H-4 Py); 8.34 (1H, д, J = 8.0, H-3 Py); 8.62 (1H, д, J = 4.0, H-6 Py). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ , м. д.: 26.2; 32.4; 32.9; 53.7; 121.1; 122.4; 122.8; 127.3; 128.1; 129.8; 132.9; 135.8; 136.3; 146.0; 148.5; 157.3; 158.3; 159.0. Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 303 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100). Найдено, %: C 79.32; H 6.11; N 9.34. $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$. Вычислено, %: C 79.44; H 6.00; N 9.26.

4 Технологическая часть

Данный раздел посвящен синтезу пиридилтриазинов. В качестве объекта проектирования выбран 6-(фенил)-3-(2-пиридил)-1,2,4-триазин. Проектируемая потребность в данном продукте – 100 кг в год.

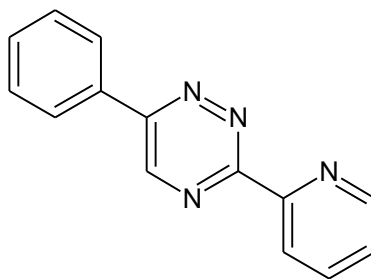
4.1 Свойства готового продукта

Конечным продуктом является 6-(фенил)-3-(пиридин-2-ил)-1,2,4-триазин (ПТ).

Состав технического ПТ:

1. ПТ - 99%
2. Спирт – 0,5%
3. Примеси - 0,5%

Структурная формула:



Брутто-формула: $C_{14}H_{10}N_4$.

Внешний вид: бледно-желтые кристаллы.

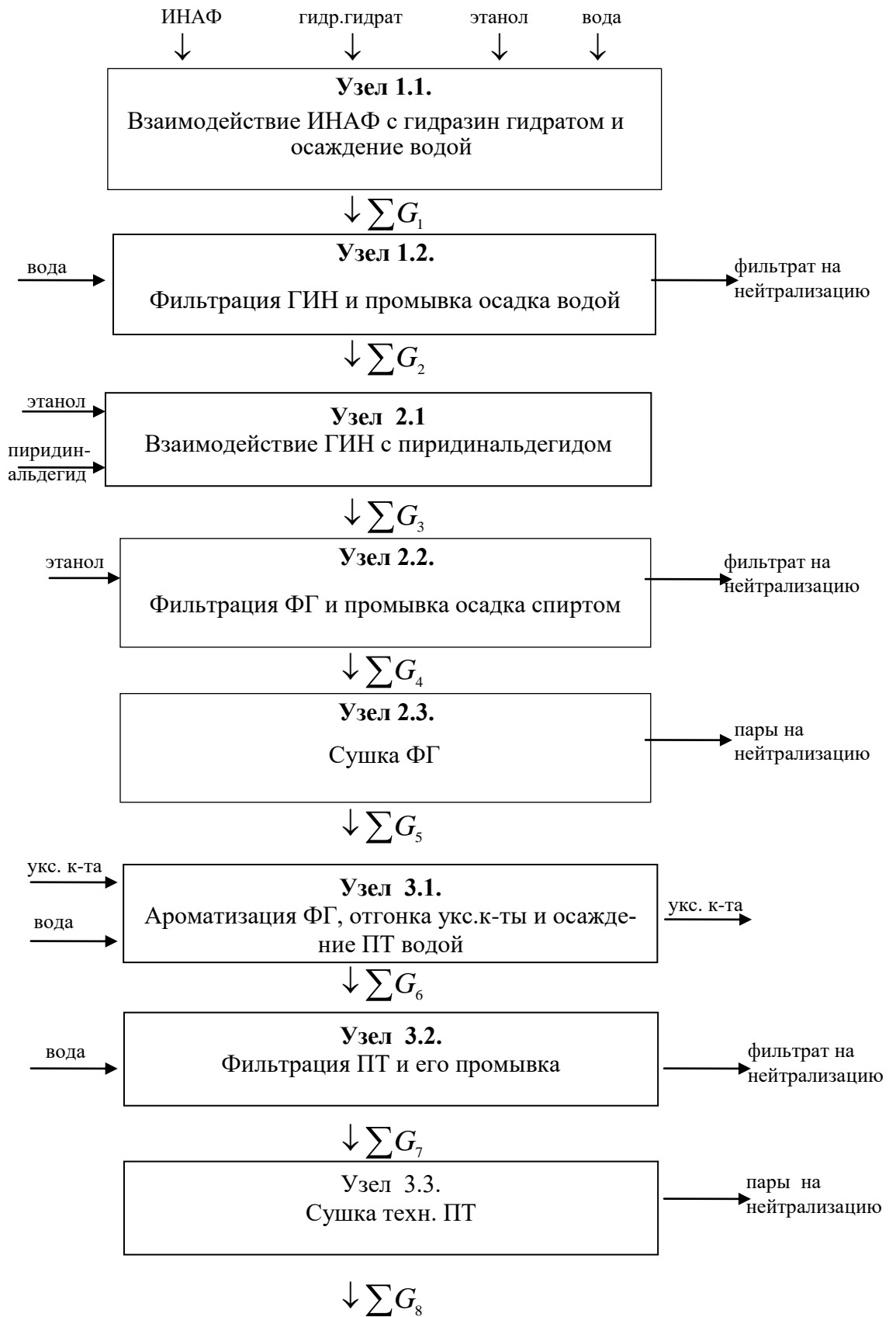
Растворимость: хорошо растворим в хлороформе, диметилсульфоксиде, трудно в спирте.

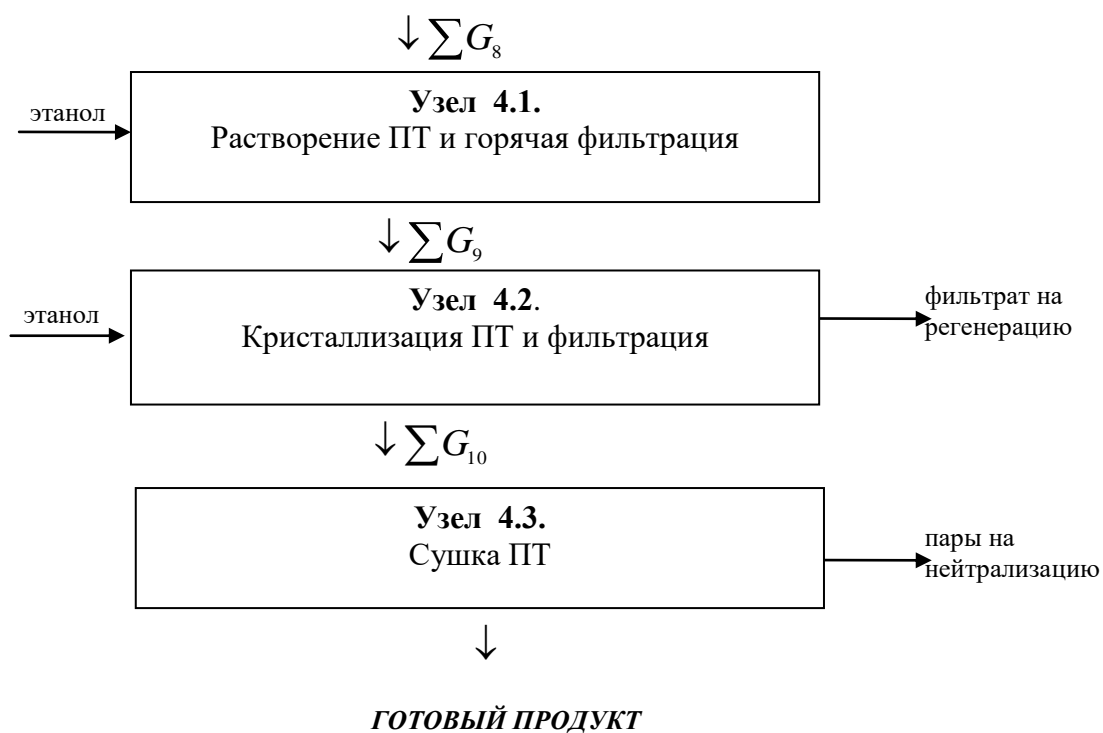
4.2 Свойства сырья

Таблица 5 – Свойства сырья

Наименование	Обозначение НТД	Сорт или артикул	Показатели, обязательные для проверки
1	2	3	4
Уксусная кислота	ГОСТ 5642-79	Марка ч	Массовая доля не менее 99%
Спирт этиловый	ГОСТ 8314-57	Гидролизный	Массовая доля не менее 96%
Гидразингидрат	ГОСТ 5832-65	Марка ч	Массовая доля не менее 99,6%
Материалы Бельтинг фильтровальный	Артикул 2029	Прочность полоски 50 X 200 мм-285Кг	

4.3 Схема материальных потоков

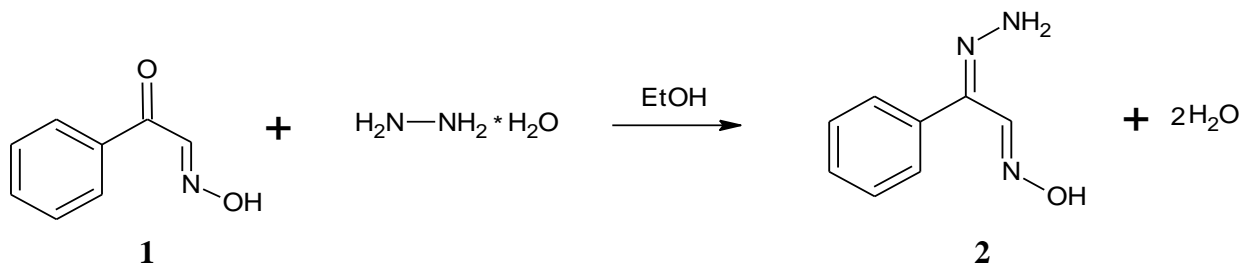




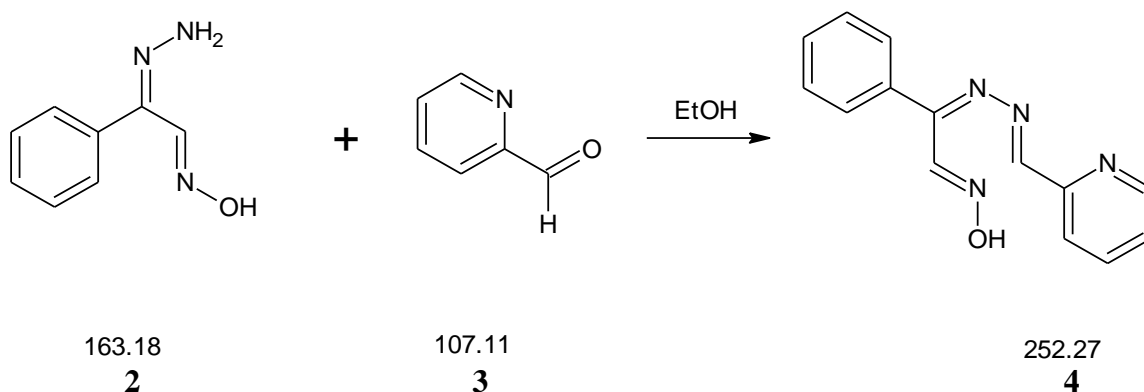
4.4 Расчет материального баланса

4.4.1 Стадии производства

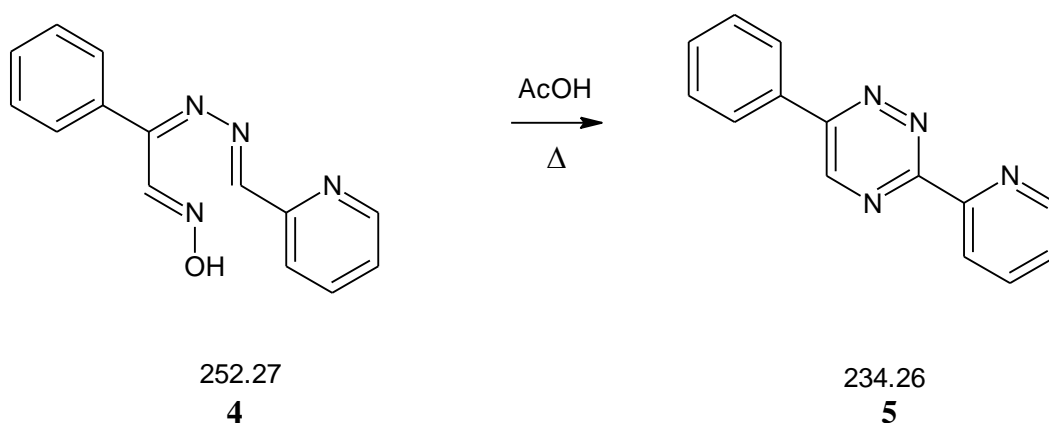
1. Получение гидразона изонитрозо-ацетофенона (ГИН) **2** взаимодействием изонитрозо-ацетофенона (ИНАФ) **1** с гидразин гидратом



2. Взаимодействие ГИН **2** и пиридинальдегида **3** с образованием фенилгидразоноксима (ФГ) **4**



3. Ароматизация ФГ **4** с получением 6-(фенил)-3-(2-пиридил)-1,2,4-триазин ПТ **5**



4. Очистка ПТ **5**

4.4.2 Узлы изменения материальных потоков

1.1. Взаимодействие ИНАФ с гидразин-гидратом и осаждение водой

1.2. Фильтрация ГИН и промывка осадка водой

2.1. Взаимодействие ГИН с пиридинальдегидом

2.2. Фильтрация ФГ и промывка осадка спиртом

2.3. Сушка ФГ

3.1. Ароматизация ФГ и осаждение ПТ водой

3.2. Фильтрация ПТ и его промывка

3.3. Сушка техн. ПТ

4.1. Растворение ПТ

4.2. Кристаллизация ПТ и его фильтрация

4.3. Сушка ПТ

4.4.2 Выходы по стадиям (узлам) и общий выход технического ПТ.

1.1 Химическая реакция	74%
1.2, 2.2, 3.2 Фильтрация и промывка	98%
2.1 Химическая реакция (гидразон+альдегид)	98%
2.3, 3.3, 4.3 Сушка	99%
3.1 Ароматизация (химический процесс)	85%
4.1 Растворение и горячая фильтрация	92%
4.2 Кристаллизация и фильтрация	95%

Общий выход $\eta_{\Sigma} = 0,74 \cdot 0,98 \cdot 0,98 \cdot 0,98 \cdot 0,98 \cdot 0,99 \cdot 0,99 \cdot 0,99 \cdot 0,85 \cdot 0,92 \cdot 0,95 = 0,492 = 49\%$

4.4.3 Описание технологического процесса

СТАДИЯ 1

В мерники **М-1**, **М-2** из общецеховых емкостей загружают 2,35 л гидразин-гидрата и 28,42 л спирта, соответственно. В аппарат **Р-3** через люк 4,33 кг ИНАФ, подают из мерника **М-2** самотеком спирт, включают мешалку, затем из **М-1** самотеком подают гидразин-гидрат. Через 2 ч добавляют через расходомер 60,03 л воды. Через 1 ч выключают мешалку (КТ-1, КТ-2).

Образующуюся реакционную массу передавливают сжатым азотом на нутч-фильтр **Ф-4**. Осадок отфильтровывают и промывают 25,73 л воды. Расход воды контролируют по ротаметру. Полученную пасту 4,73 кг передают на стадию 2.

Таблица 6 – Материальный баланс стадии 1

Статьи расхода	Расход			Приход	
	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг	Статьи прихода	Масса техн., кг
1. ИНАФ	99,00	4,33	4,29	1. Паста ГИН	4,73
2.Гидразин-гидрат	64,00	2,41	1,54	2. Фильтрат	110,22
3. Спирт	95,50	22,45	21,44		
4. Вода	100,00	85,76	85,76		
Итого:		114,95		Итого:	114,95

СТАДИЯ 2

Мерник **М-2** заполняют 30,30 л спирта, мерник **М-5** – 2 л пиридинальдегида из общецеховых емкостей. В реактор **Р-6** загружают 4,73 кг пасты со стадии 1.

В **Р-6** из **М-2** самотеком подают спирт. Включают мешалку. В рубашку реактора **Р-6** подают для нагревания горячую воду 60°C (КТ-3). Выдерживают 15 мин. Затем из мерника **М-5** самотеком подают пиридинальдегид. Через 3 ч прекращают подачу горячей воды и начинают охлаждение холодной водой (КТ-4). Выдерживают 4,5 ч (КТ-5, КТ-6). Выключают мешалку.

Полученную смесь передавливают сжатым азотом на центрифугу **Ц-7**. Осадок отфильтровывают и промывают спиртом из мерника **М-2**.

Пасту вручную передают в сушилку **СШ-8**, где ее сушат под вакуумом в течение 1 ч (КТ-7), потом передают на стадию 3.

Таблица 7 – Материальный баланс стадии 2

Расход				Приход	
Статьи расхода	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг	Статьи прихода	Масса техн., кг
1.Паста	72,00	4,73	3,40	1. Фильтрат	23,79
2.Пир.альд.	99,00	2,25	2,23	2. Техн. ФГ	5,05
3. Спирт	95,50	23,93	22,85	3. Летучие+потери	2,07
Итого:		30,91		Итого:	30,91

СТАДИЯ 3

Мерник **М-9** заполняют 54,45 л уксусной кислотой из общецеховых емкостей.

В реактор **Р-10** загружают вручную через люк 5,05 кг высушенного осадка со стадии 2. Из мерника **М-9** подают самотеком уксусную кислоту. Включают мешалку. В рубашку реактора **Р-10** подают горячую воду 80⁰С (КТ-8) Выдерживают 1 ч (КТ-9), отгоняют под вакуумом уксусную кислоту, приливают через ротаметр 56,6 л воды. Выдерживают 1 ч (КТ-10). Выключают мешалку.

Полученную реакционную массу перекачивают сжатым азотом на нутч-фильтр **Ф-11**. Осадок отфильтровывают и промывают 115,78 л воды. Расход воды контролируют по ротаметру.

Далее пасту вручную передают в сушилку **СШ-12**, где ее сушат под вакуумом в течение 1 ч (КТ-11). Высушенный осадок передают на стадию 4.

Таблица 8 – Материальный баланс стадии 3

Расход				Приход	
Статьи расхода	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг	Статьи прихода	Масса техн., кг
1.Технолог. ФГ	99,00	5,05	4,99	1. Фильтрат	229,23
2.Уксус. к-та	99,00	57,16	56,59	2. Техн. ПТ	3,93
3. Вода		172,38	172,38	3. Летучие+потери	1,43
Итого:		234,59		Итого:	469,21

СТАДИЯ 4

Мерник **М-2** заполняют 73,89 л спирта из общецеховых емкостей.

В реактор-растворитель **Р-14** загружают 3,93 кг осадка со стадии 3, из **М-2** подают самотеком спирт. Включают мешалку. В рубашку аппарата **Р-14** подают пар (КТ-12). Через 0,5 ч мешалку выключают (КТ-13) и перекачивают горячий раствор в **Ф-15**, проводят горячее фильтрование. Подключают вакуум через реактор-кристаллизатор **К-16**, в который поступает отфильтрованный раствор. Трубы от **Р-14** к **Ф-15** и от **Ф-15** к **К-16** двойные типа «труба в трубе» обогреваются паром. В кристаллизаторе **К-16** включают мешалку и в

рубашку подают холодную воду (КТ-14). Через 1 ч (КТ-15) образовавшуюся суспензию перекачивают сжатым воздухом на центрифугу Ц-17. Осадок отфильтровывают и промывают спиртом из мерника М-2. Далее пасту вручную передают в сушилку СШ-18, где ее сушат под вакуумом в течение 1 ч (КТ-16). Готовый сухой очищенный продукт в количестве 3,33 кг поступает на хранение.

Таблица 9 – Материальный баланс стадии 4

Расход				Приход	
Статьи расхода	Соед-ие % (масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%, кг	Статьи прихода	Масса техн., кг
1. Технолог. ФГ	97,27	3,93	3,82	1. Осадок	5,49
2. Спирт	95,50	58,37	55,74	2. Фильтрат	53,41
				3. ПТ	3,33
				4. Летучие+потери	0,07
Итого:		62,30		Итого:	62,30

Таблица 10 – Основные технологические параметры и контроль производства

Контрольная точка	Наименование объекта контроля	Контролируемый параметр и размерность	Норматив	Метод и средство контроля
Реактор Р-3, КТ-1	Реакционная масса	Время перемешивания, ч	1	Таймер времени
Реактор Р-3, КТ-2	Реакционная масса	Конец реакции	Отсутствие ИНАФ в фильтрате	ТСХ со свидетелем (Цеховая лаборатория)
Реактор Р-6, КТ-3	Реакционная масса	Температура, °С	50°С	Датчик с выводом на щите аппаратуры
Реактор Р-6, КТ-4	Реакционная масса	Температура, °С	10°С	Датчик с выводом на щите аппаратуры
Реактор Р-6, КТ-5	Реакционная масса	Время перемешивания, ч	4,5	Таймер времени
Реактор Р-6, КТ-6	Реакционная масса	Конец реакции	Отсутствие в фильтрате ГИН	ТСХ со свидетелем (Цеховая лаборатория)
Сушильный шкаф СШ-8, КТ-7	Паста	Остаточная влажность	Не более 2%	Гравиметрически (цеховая лаборатория)
Реактор Р-10, КТ-8	Реакционная масса	Температура, °С	70°С	Датчик с выводом на щите аппаратуры

Продолжение Таблицы 10

Реактор Р-10, КТ-9	Реакционная масса	Время перемешивания, ч	1	Таймер времени
Реактор Р-10, КТ-10	Реакционная масса	Конец реакции	Отсутствие ФГ в реакционной массе	ТСХ со свидетелем (Цеховая лаборатория)
Сушильный шкаф СШ-12, КТ-11	Паста	Остаточная влажность	Не более 2%	Гравиметрически (цеховая лаборатория)
Реактор Р-14, КТ-12	Реакционная масса	Температура, °С	(80 - 90)°С	Датчик с выводом на щите аппаратуры
Реактор Р-14, КТ-13	Реакционная масса	Растворимость	До растворения осадка	Визуально
Кристаллизатор К-16, КТ-14	Реакционная масса	Температура, °С	10°С	Датчик с выводом на щите аппаратуры
Кристаллизатор К-16, КТ-15	Реакционная масса	Время перемешивания, ч	1	Таймер времени
Сушильный шкаф СШ-18, КТ-16	Паста	Остаточная влажность	Не более 2%	Гравиметрически (цеховая лаборатория)

4.4.4 Исходные данные для расчета

Масштаб расчета. Материальный баланс составить на 1 кг технического ПТ.

Состав технического ПТ:

ПТ	99%
Примеси	0,5%
Спирт	0,5%
$G_{\text{ПТ}}^{\text{техн.}} =$	1 кг

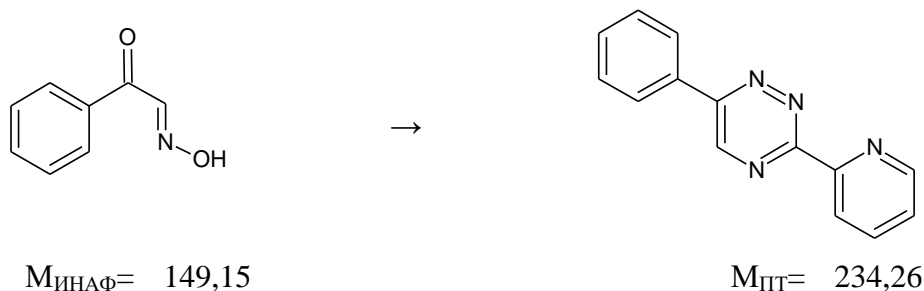
Удельные массы загружаемого сырья и содержание основного вещества в сырье

ИНАФ	$g_{\text{ИНАФ}}^{100\%} = 1$	кг/кг	$\gamma_{\text{ИНАФ}} = 0,99$
Гидразингидрат	$g_{\text{гидр.гидр.}}^{100\%} = 0,36$	кг/кг	$\gamma_{\text{гидр.гидр.}} = 0,64$
Спирт узел 1.1	$g_{\text{спирт1.1}}^{100\%} = 5$	кг/кг	$\gamma_{\text{спирт}} = 0,955$
Вода узел 1.1	$g_{\text{вода 1.1}}^{100\%} = 14$	кг/кг	$\gamma_{\text{вода}} = 1,00$
Вода узел 1.2	$g_{\text{вода 1.2}}^{100\%} = 6$	кг/кг	$\gamma_{\text{вода}} = 1,00$
Пиридинальдегид	$g_{\text{пиридинальдегид}}^{100\%} = 0,52$	кг/кг	$\gamma_{\text{пир.альд}} = 0,99$
Спирт узел 2.1	$g_{\text{спирт2.1}}^{100\%} = 5,03$	кг/кг	$\gamma_{\text{спирт}} = 0,955$

Спирт узел 2.2	$g_{\text{спирт}2.2}^{100\%} = 0,3$	кг/кг	$\gamma_{\text{спирт}} = 0,955$
Уксусная кислота	$g_{\text{уксусная кислота}}^{100\%} = 13,2$	кг/кг	$\gamma_{\text{укс.к-та}} = 0,99$
Вода узел 3.1	$g_{\text{вода 3.1}}^{100\%} = 13,2$	кг/кг	$\gamma_{\text{вода}} = 1,00$
Вода узел 3.2	$g_{\text{вода 3.2}}^{100\%} = 27$	кг/кг	$\gamma_{\text{вода}} = 1,00$
Спирт узел 4.1	$g_{\text{спирт}4.1}^{100\%} = 10$	кг/кг	$\gamma_{\text{спирт}} = 0,955$
Спирт узел 4.2	$g_{\text{спирт}4.2}^{100\%} = 3$	кг/кг	$\gamma_{\text{спирт}} = 0,955$

Определение расхода основного исходного сырья (ключевого вещества)

На 1кг ПТ необходимо загрузить следующее количество 100% ИНАФ



$$G_{\text{ИНАФ}}^{100\%} = G_{\text{ПТ}}^{100\%} * M_{\text{ИНАФ}} / (M_{\text{ПТ}} * \eta_{\Sigma}) = 1 * 149,15 / (234,26 * 0,49) = \mathbf{1,28 \text{ кг}}$$

Соответственно загрузка технического ИНАФ составит:

$$G_{\text{ИНАФ}}^{\text{техн.}} = G_{\text{ИНАФ}}^{100\%} / \gamma_{\text{ИНАФ}} = 1,28 / 0,99 = \mathbf{1,29 \text{ кг}}$$

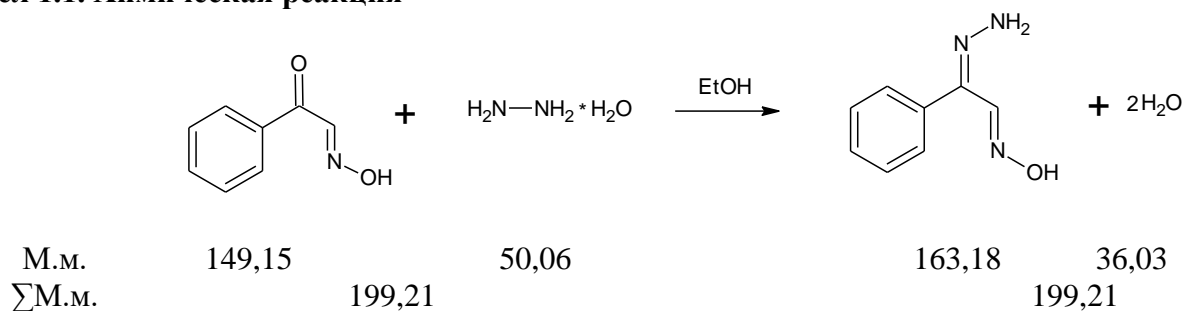
Количество примесей в ИНАФ техническом:

$$G_{\text{ИНАФ}}^{\text{прим. (общ)}} = G_{\text{ИНАФ}}^{\text{техн.}} - G_{\text{ИНАФ}}^{100\%} = 1,29 - 1,28 = \mathbf{0,01 \text{ кг}}$$

4.4.5 Расчет материального баланса по узлам

Стадия 1. Получение ГИН

Узел 1.1. Химическая реакция



Загружено:

Определение количеств загруженных в данном узле веществ.

Загрузка гидразингидрата:

$$G_{\text{гидр.гидр.}}^{100\%} = G_{\text{ИНАФ}}^{100\%} * g_{\text{гидр.гидр.}}^{100\%} = 1,28 * 0,36 = \mathbf{0,46 \text{ кг}}$$

$$G_{\text{гидр.гидр.}}^{\text{техн.}} = G_{\text{гидр.гидр.}}^{100\%} / \gamma_{\text{гидр.гидр.}} = 0,46 / 0,64 = \mathbf{0,72 \text{ кг}}$$

$$G_{\text{гидр.гидр.}}^{\text{вода}} = G_{\text{гидр.гидр.}}^{\text{техн.}} - G_{\text{гидр.гидр.}}^{100\%} = 0,72 - 0,46 = \mathbf{0,26 \text{ кг}}$$

Загрузка спирта:

$$G_{\text{спирт}}^{100\%} = G_{\text{ИНАФ}}^{100\%} * g_{\text{спирт}}^{100\%} = 1,28 * 5 = \mathbf{6,40 \text{ кг}}$$

$$G_{\text{спирт}}^{\text{техн.}} = G_{\text{спирт}}^{100\%} / \gamma_{\text{спирт}} = 6,40 / 0,955 = \mathbf{6,70 \text{ кг}}$$

$$G_{\text{спирт}}^{\text{вода}} = G_{\text{спирт}}^{\text{техн.}} - G_{\text{спирт}}^{100\%} = 6,70 - 6,40 = \mathbf{0,30 \text{ кг}}$$

Вода для осаждения:

$$G_{\text{вода}}^{\text{ос}} = G_{\text{ИНАФ}}^{100\%} * g_{\text{вода } 1,1} = 1,28 * 14 = \mathbf{17,92 \text{ кг}}$$

Итого в 1.1 загружено:

$$\sum G_{\text{загр. } 1,1} = G_{\text{ИНАФ}}^{\text{техн.}} + G_{\text{гидр.гидр.}}^{\text{техн.}} + G_{\text{спирт}}^{\text{техн.}} + G_{\text{вода}} = 1,29 + 0,72 + 6,70 + 17,92 = 26,63 \text{ кг}$$

Получено:

Определение количеств прореагировавших веществ и полученных в результате реакций продуктов с учетом выходов

Вступило в реакцию:

$$G_{\text{ИНАФ}}^{\text{реак.}} = G_{\text{ИНАФ}}^{100\%} * \eta_{1,1} = 1,28 * 0,74 = \mathbf{0,95 \text{ кг}}$$

Примеси неопределенного состава:

$$G_{\text{прим.неопред.сост.}} = G_{\text{ИНАФ}}^{100\%} - G_{\text{ИНАФ}}^{\text{реак.}} = 1,28 - 0,95 = \mathbf{0,33 \text{ кг}}$$

Прореагировало гидразингидрата:

$$G_{\text{гидр.гидр.}}^{\text{реак.}} = G_{\text{ИНАФ}}^{\text{реак.}} * M_{\text{гидр.гидр.}} / M_{\text{ИНАФ}} = 0,95 * 50,06 / 149,15 = \mathbf{0,32 \text{ кг}}$$

Не вступило в реакцию гидразингидрата:

$$G_{\text{гидр.гидр.}}^{\text{ост.}} = G_{\text{гидр.гидр.}}^{100\%} - G_{\text{гидр.гидр.}}^{\text{реак.}} = 0,46 - 0,32 = \mathbf{0,14 \text{ кг}}$$

В результате реакции образуется:

$$\text{ГИН: } G_{\text{ГИН}} = G_{\text{ИНАФ}}^{\text{реак.}} * M_{\text{ГИН}} / M_{\text{ИНАФ}} = 0,95 * 163,18 / 149,15 = \mathbf{1,04 \text{ кг}}$$

$$\text{Вода: } G_{\text{вода}} = G_{\text{ИНАФ}}^{\text{реак.}} * 2 * M_{\text{вода}} / M_{\text{ИНАФ}} = 0,95 * 2 * 18,015 / 149,15 = \mathbf{0,23 \text{ кг}}$$

Всего воды в реакционной массе:

$$\sum G_{\text{вода } 1,1} = G_{\text{гидр.гидр.}}^{\text{вода}} + G_{\text{спирт}}^{\text{вода}} + G_{\text{вода}}^{\text{ос}} + G_{\text{вода}} = 0,26 + 0,30 + 17,92 + 0,23 = \mathbf{18,71 \text{ кг}}$$

Неизменными остаются:

$$\text{спирт } G_{\text{спирт}}^{100\%} = \mathbf{6,40 \text{ кг}}$$

$$\text{примеси внесенные с сырьем } G_{\text{ИНАФ}}^{\text{прим. (общ)}} = \mathbf{0,01 \text{ кг}}$$

Итого в 1.1 получено:

Таблица 11 – Узел 1.1. Взаимодействие ИНАФ и гидразин гидрата и осаждение водой

Расход				Приход			
Статьи расхода	Соед-ие % (масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%, кг	Статьи прихода	Соед-ие % (масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%, кг
1. ИНАФ в т.ч	100,00	1,29		1.Реакционная масса в т.ч.	100,00	26,63	
ИНАФ	99,00		1,28	ГИН	3,78		1,04
примеси	1,00		0,01	пр.неопред.сост	1,25		0,33
2.Гидразин-гидрат в т.ч.	100,00	0,72		гидразингидрат	0,95		0,14
гидр.гидрат	64,00		0,46	вода	69,95		18,71
вода	36,00		0,26	спирт	24,03		6,40
3. Спирт в т.ч.	100,00	6,70		примеси	0,05		0,01
спирт	95,50		6,40				
вода	4,50		0,30				
4. Вода	100,00	17,92	17,92				
Итого:		26,63	26,63	Итого:		26,63	26,63

Узел 1.2. Фильтрация и промывка

Загружено:

Реакционная масса из узла 1.1: $\sum G_{\text{реак.массы1,1}} = 26,63$ кг

Вода на промывку: $G_{\text{вода}}^{\text{пром}} = G_{\text{ИНАФ}}^{100\%} * g_{\text{вода 1,2}} = 1,28 * 6 = 7,68$ кг

Итого в 1.2 загружено:

$\sum G_{\text{реак.массы1,2}} = G_{\text{реак.массы 1.1}} + G_{\text{вода}}^{\text{пром}} = 26,63 + 7,68 = 34,31$ кг

Получено:

Паста состава:

ГИН 72,00%

вода 27,50%

примеси 0,50%

Паста ГИН следующего состава:

ГИН: $G_{\text{ГИН}}^{100\%} = G_{\text{ГИН}}^{\text{реакц.массы}} * \eta_{1,2} = 1,04 * 0,98 = 1,02$ кг

Вода: $G_{\text{вл}}^{\text{паста}} = G_{\text{паста}} * \gamma_{\text{вл}} = 1,42 * 0,275 = 0,39$ кг

Примеси: $G_{\text{пр}} = G_{\text{паста}} * \gamma_{\text{пр}} = 1,42 * 0,005 = 0,0071$ кг

Масса всей пасты: $G_{\text{паста}} = G_{\text{ГИН}}^{100\%} / \gamma_{\text{ГИН}}^{\text{паста}} = 1,02 / 0,72 = 1,42$ кг

Фильтрат:

Вода: $G_{\text{вода}}^{\text{ф1.2}} = G_{\text{вода1.1}} + G_{\text{вода}}^{\text{пром}} - G_{\text{вл}}^{\text{паста}} = 18,71 + 7,68 - 0,39 = 26,00$ кг

Потери ГИН: $G_{\text{ГИН}}^{\text{пот}} = G_{\text{ГИН}}^{\text{реакц.масса}} - G_{\text{ГИН}}^{100\%} = 1,04 - 1,02 = 0,02$ кг

Спирт: $G_{\text{спирт}}^{100\%} = 6,40 \text{ кг}$

Примеси, включая примеси неопределенного состава, гидразингидрат:

$$G_{\text{прим}} = G_{\text{прим.неопред.сост.}} + G_{\text{гидр.гидр.}}^{\text{ост.}} + (G_{\text{ИНАФ}}^{\text{прим}} - G_{\text{пр}}) = 0,33 + 0,14 + 0,01 - 0,0071 = 0,47 \text{ кг}$$

$$G_{\text{фильтрата}} = 26,00 + 0,02 + 6,40 + 0,47 = 32,89 \text{ кг}$$

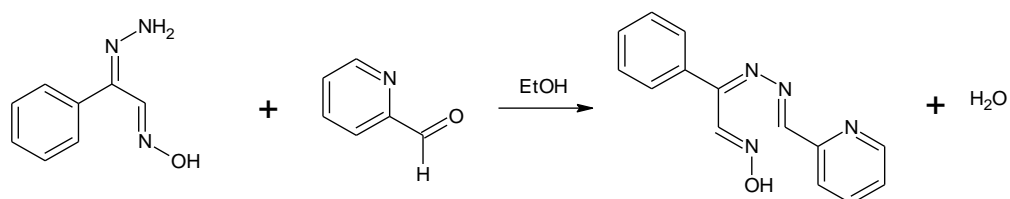
Итого в 1.2 получено:

$$\Sigma G_{1,2} = G_{\text{фильтрата}} + G_{\text{паста}} = 32,89 + 1,42 = 34,31 \text{ кг}$$

Таблица 12 – Узел 1.2. Фильтрация и промывка

Расход				Приход			
Статьи расхода	Соед-ие %(мас)	Масса техн., кг	Масса 100%, кг	Статьи прихода	Соед- ие %(мас)	Масса техн., кг	Мас- са 100%, кг
1.Реакцион- ная масса в т.ч.	100,00	26,63		1.Паста в т.ч.	100,00	1,42	
ГИН	3,78		1,04	ГИН	72,00		1,02
ИНАФ	1,25		0,33	вода	27,50		0,39
гидразингид- рат	0,95		0,14	примеси	0,50		0,007 1
вода	69,95		18,71	2.Фильтрат вт.ч	100,00	32,89	
спирт	24,03		6,40	вода	78,72		26,00
примеси	0,05		0,01	ГИН	0,06		0,02
2. Вода на промывку		7,68	7,68	спирт	19,43		6,40
				примеси	1,80		0,47
Итого:		34,31	34,31	Итого:		34,31	34,31

Стадия 2. Взаимодействие ГИН с пиридинальдегидом



М.м.	163,18	107,11	252,27	18,02
Σ М.м.	270,29		270,29	

Узел 2.1. Химический процесс

Загружено:

Масса всей пасты:

Паста ГИН: $G_{\text{паста}} = 1,42 \text{ кг}$

$$\begin{aligned} \text{ГИН:} \quad G_{\text{ГИН}}^{100\%} &= & \mathbf{1,02} \quad \text{кг} \\ \text{Вода:} \quad G_{\text{вл}}^{\text{паста}} &= & \mathbf{0,39} \quad \text{кг} \\ \text{Примеси:} \quad G_{\text{пр}} &= & \mathbf{0,0071} \quad \text{кг} \end{aligned}$$

Загрузка пиридинальдегида:

$$G_{\text{пир.альд.}}^{100\%} = G_{\text{ИНАФ}}^{100\%} * g_{\text{пир.альд.}}^{100\%} = 1,28 * 0,52 = \mathbf{0,67} \text{ кг}$$

$$G_{\text{пир.альд.}}^{\text{техн.}} = G_{\text{пир.альд.}}^{100\%} / \gamma_{\text{пир.альд.}} = 0,67 / 0,99 = \mathbf{0,68} \text{ кг}$$

$$G_{\text{пир.альд.}}^{\text{прим}} = G_{\text{пир.альд.}}^{\text{техн.}} - G_{\text{пир.альд.}}^{100\%} = 0,68 - 0,67 = \mathbf{0,01} \text{ кг}$$

Загрузка спирта:

$$G_{\text{спирт}}^{100\%} = G_{\text{ИНАФ}}^{100\%} * g_{\text{спирт}}^{100\%} = 1,28 * 5,03 = \mathbf{6,44} \text{ кг}$$

$$G_{\text{спирт}}^{\text{техн.}} = G_{\text{спирт}}^{100\%} / \gamma_{\text{спирт}} = 6,44 / 0,955 = \mathbf{6,74} \text{ кг}$$

$$G_{\text{спирт}}^{\text{вода}} = G_{\text{спирт}}^{\text{техн.}} - G_{\text{спирт}}^{100\%} = \mathbf{6,74} - \mathbf{6,44} = \mathbf{0,30} \text{ кг}$$

Итого в 2.1 загружено:

$$\Sigma G_{\text{загр.2.1}} = G_{\text{паста}} + G_{\text{пир.альд.}}^{\text{техн.}} + G_{\text{спирт}}^{\text{техн.}} = 1,42 + 0,68 + 6,74 = \mathbf{8,84} \text{ кг}$$

Получено:

$$G_{\text{ГИН}}^{\text{реак.}} = G_{\text{ГИН}}^{100\%} * \eta_{2,1} = 1,02 * 0,98 = \mathbf{1,00} \text{ кг}$$

$$G_{\text{прим.неопред.сост.}} = G_{\text{ГИН}}^{100\%} - G_{\text{ГИН}}^{\text{реак.}} = 1,02 - 1,00 = \mathbf{0,02} \text{ кг}$$

$$G_{\text{пир.альд.}}^{\text{реак.}} = G_{\text{ГИН}}^{\text{реак.}} * M_{\text{пир.альд.}} / M_{\text{ГИН}} = 1,00 * 107,11 / 163,18 = \mathbf{0,66} \text{ кг}$$

$$G_{\text{пир.альд.}}^{\text{ост.}} = G_{\text{пир.альд.}}^{100\%} - G_{\text{пир.альд.}}^{\text{реак.}} = 0,67 - 0,66 = \mathbf{0,01} \text{ кг}$$

$$G_{\text{ФГ}} = G_{\text{ГИН}}^{\text{реак.}} * M_{\text{ФГ}} / M_{\text{ГИН}} = 1,00 * 252,27 / 163,18 = \mathbf{1,55} \text{ кг}$$

$$G_{\text{вода}} = G_{\text{ГИН}}^{\text{реак.}} * M_{\text{вода}} / M_{\text{ГИН}} = 1,00 * 18,02 / 163,18 = \mathbf{0,11} \text{ кг}$$

Также в реакционной массе:

$$\text{Вода:} \quad G_{\text{вода}}^{\Sigma} = G_{\text{вл}}^{\text{паста}} + G_{\text{вода}}^{\text{спирт}} + G_{\text{вода}} = 0,39 + 0,30 + 0,11 = \mathbf{0,80} \text{ кг}$$

$$\text{Спирт:} \quad G_{\text{спирт}}^{100\%} = \mathbf{6,74} \text{ кг}$$

$$\text{Примеси:} \quad G_{\text{прим}} = G_{\text{пир.альд.}}^{\text{прим.}} + G_{\text{пр}} = 0,01 + 0,0071 = \mathbf{0,02} \text{ кг}$$

Итого в 2.1 получено:

$$\begin{aligned} \Sigma G_{1,2} &= G_{\text{прим.неопред.сост.}} + G_{\text{пир.альд.}}^{\text{ост.}} + G_{\text{ФГ}} + G_{\text{вода}}^{\Sigma} + G_{\text{спирт}} + G_{\text{прим.}} = \\ &= 0,02 + 0,01 + 1,55 + 0,80 + 6,44 + 0,02 = \mathbf{8,84} \text{ кг} \end{aligned}$$

Таблица 13 – Узел 2.1. Химический процесс

Расход				Приход			
Статьи расхода	Соед-ие % (масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%, кг	Статьи прихода	Соед-ие % (масс.)	Масса техн., кг	Масса 100 %, кг
1. Паста в т.ч.	100,00	1,42		1. Реакционная масса в т.ч.	100,00	8,84	
ГИН	72,00		1,02	ФГ	15,40		1,55
вода	27,50		0,39	вода	8,76		0,80
примеси	0,50		0,0071	спирт	75,08		6,44
2. Пир.альд. в т.ч.	100,00	0,68		примеси	0,13		0,02
пир.альдегид	99,00		0,67	пр.неопред.сост	0,23		0,02
примеси	1,00		0,01	Пиридинальдегид	0,39		0,01
3. Спирт в т.ч.	100,00	6,74					
спирт	95,50		6,44				
вода	4,5		0,30				
Итого:		8,84	8,84	Итого:		8,84	8,84

Узел 2.2. Фильтрация и промывка

Загружено:

Реакционная масса из узла 2.1: $\sum G_{\text{реак.массы}2,1} = 8,84$ кг

Спирт на промывку: $G_{\text{спирт}}^{100\%} = G_{\text{ИНАФ}}^{100\%} * g_{\text{спирт} 2,2} = 1,28 * 0,3 = 0,38$ кг

$G_{\text{спирт}}^{\text{техн.}} = G_{\text{спирт}}^{100\%} / \gamma_{\text{спирт}} = 0,38 / 0,955 = 0,40$ кг

$G_{\text{спирт}}^{\text{вода}} = G_{\text{спирт}}^{\text{техн.}} - G_{\text{спирт}}^{100\%} = 0,40 - 0,38 = 0,02$ кг

Итого в 2.2 загружено:

$\sum G_{\text{загр.}2,2} = G_{\text{реакц.масса}2,1} + G_{\text{спирт}}^{\text{техн.}} = 8,84 + 0,40 = 9,24$ кг

Получено:

Паста ФГ следующего состава:

ФГ: 71,00%

Вода: 1,50%

Спирт: 27,40%

Примеси: 0,10%

Паста следующего состава:

ФГ: $G_{\text{ФГ}}^{100\%} = G_{\text{ФГ}}^{\text{реакц.массы}} * \eta_{2,2} = 1,55 * 0,98 = 1,52$ кг

Масса всей пасты: $G_{\text{паста}} = G_{\text{ФГ}}^{100\%} / \gamma_{\text{ФГ}}^{\text{паста}} = 1,52 / 0,71 = 2,14$ кг

Вода: $G_{\text{вл}}^{\text{паста}} = G_{\text{паста}} * \gamma_{\text{вл}} = 2,14 * 0,015 = 0,03$ кг

Спирт: $G_{\text{спирт}}^{\text{паста}} = G_{\text{паста}} * \gamma_{\text{спирт}} = 2,14 * 0,274 = 0,59$ кг

Примеси: $G_{пр} = G_{паста} * \gamma_{пр} = 2,14 * 0,001 = \mathbf{0,002}$ кг

Фильтрат:

Вода: $G_{вода}^{\Sigma} = G_{вода}^{реакц.массы.} + G_{вода}^{спирт} - G_{вл}^{паста} = 0,80 + 0,02 - 0,03 = \mathbf{0,79}$ кг

Примеси включая примеси неопределенного состава и пиридинальдегид:
 $G_{пр}^{\Sigma} = G_{прим}^{реакц.масса} + G_{прим.неопред.сост.} + G_{пир.альд.}^{реакц.масса} - G_{пр.} = 0,02 + 0,02 + 0,01 = \mathbf{0,05}$ кг

ФГ: $G_{ФГ}^{пот} = G_{ФГ}^{реакц.масса} - G_{ФГ}^{100\%} = 1,55 - 1,52 = \mathbf{0,03}$ кг

Спирт: $G_{спирт}^{100\%} = G_{спирт}^{реакц.массы.} + G_{спирт}^{100\%} - G_{спирт}^{паста} = 6,44 + 0,38 - 0,59 = \mathbf{6,23}$ кг

$G_{фильтрата} = 0,79 + 0,05 + 0,03 + 6,23 = \mathbf{7,10}$ кг

Итого в 2.2 получено:

$\Sigma G_{2,2} = G_{фильтрата} + G_{паста} = 7,1 + 2,14 = \mathbf{9,24}$ кг

Таблица 14 – Узел 2.2. Фильтрация и промывка

Расход				Приход			
Статьи расхода	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%, кг	Статьи прихода	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100 %, кг
1.Реакционная масса в т.ч.	100,00	8,84		1.Паста в т.ч.	100,00	2,14	
ФГ	15,40		1,55	ФГ	71,00		1,52
вода	8,76		0,80	спирт	27,40		0,59
спирт	75,08		6,44	вода	1,50		0,03
примеси	0,75		0,05	примеси	0,10		0,002
2.Спирт на промывку в т.ч.	100,00	0,40		2.Фильтрат в т.ч.	100,00	7,10	
спирт	95,50		0,38	ФГ	0,37		0,03
вода	4,50		0,02	спирт	88,38		6,23
				примеси	0,88		0,05
				вода	10,38		0,79
Итого:		9,24	9,24	Итого:		9,24	9,24

Узел 2.3. Сушка

Загружено:

$G_{паста} = \mathbf{2,14}$ кг

Паста ФГ следующего состава:

ФГ: 99,00%

Вода: 0,55%

Спирт: 0,35%

Примеси: 0,10%

Получено:

Сухого ФГ следующего состава:

$$\text{ФГ: } G_{\text{ФГ}}^{100\%} = G_{\text{ФГ}}^{\text{реакц.массы}} \cdot \eta_{2,3} = 1,52 \cdot 0,99 = \mathbf{1,50 \text{ кг}}$$

$$\text{Масса техн. ФГ: } G_{\text{паста}} = G_{\text{ФГ}}^{100\%} / \gamma_{\text{ФГ}}^{\text{паста}} = 1,50 / 0,99 = \mathbf{1,52 \text{ кг}}$$

$$\text{Примеси: } G_{\text{пр}} = G_{\text{паста}} \cdot \gamma_{\text{пр}} = 1,52 \cdot 0,001 = \mathbf{0,0015 \text{ кг}}$$

$$\text{Спирт: } G_{\text{спирт}}^{\text{паста}} = G_{\text{паста}} \cdot \gamma_{\text{спирт}} = 1,52 \cdot 0,0035 = \mathbf{0,0053 \text{ кг}}$$

$$\text{Вода: } G_{\text{вл}}^{\text{паста}} = G_{\text{паста}} \cdot \gamma_{\text{вл}} = 1,52 \cdot 0,0055 = \mathbf{0,0084 \text{ кг}}$$

Летучие:

$$\text{Спирт: } G_{\text{спирт}}^{\text{лет}} = G_{\text{спирт}}^{\text{реакц.масса}} - G_{\text{спирт}}^{\text{паста}} = 0,59 - 0,0053 = \mathbf{0,58 \text{ кг}}$$

$$\text{Вода: } G_{\text{вода}}^{\text{лет}} = G_{\text{вода}}^{\text{реакц.масса}} - G_{\text{вл}}^{\text{паста}} = 0,03 - 0,0084 = \mathbf{0,02 \text{ кг}}$$

$$\text{Примеси: } G_{\text{прим}}^{\text{лет}} = G_{\text{прим}}^{\text{реакц.масса}} - G_{\text{пр}} = 0,002 - 0,0015 = \mathbf{0,0005 \text{ кг}}$$

$$\Sigma G_{\text{лет}} = 0,58 + 0,02 + 0,0005 = \mathbf{0,60 \text{ кг}}$$

$$\text{Поттери ФГ: } G_{\text{ФГ}}^{\text{пот}} = G_{\text{ФГ}}^{\text{реакц.масса}} - G_{\text{ФГ}}^{100\%} = 1,52 - 1,50 = \mathbf{0,02 \text{ кг}}$$

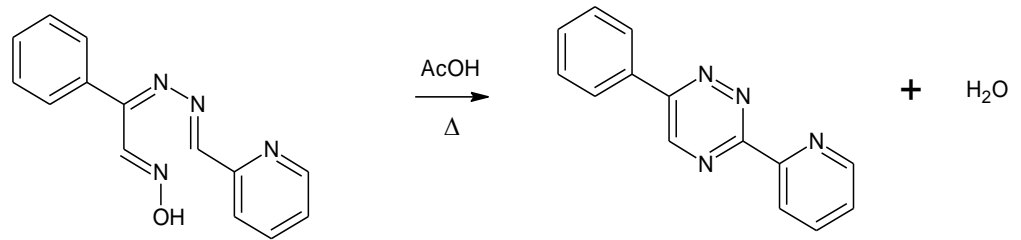
Итого в 2.3 получено:

$$\Sigma G_{2,3} = G_{\text{паста}} + G_{\text{лет}} + G_{\text{ФГ}}^{\text{пот}} = 1,52 + 0,60 + 0,02 = \mathbf{2,14 \text{ кг}}$$

Таблица 15 – Узел 2.3. Сушка

Расход				Приход			
Статьи расхода	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,к г	Статьи прихода	Соед-ие %(масс.)	Мас- са техн., кг	Масса 100%,к г
1.Паста в т.ч.	100,00	2,14		1.Технолог. ФГ в т.ч.	100,00	1,52	
ФГ	71,00		1,52	ФГ	99,00		1,5000
спирт	27,40		0,59	вода	0,55		0,0084
вода	1,50		0,03	спирт	0,35		0,0053
примеси	0,10		0,002	примеси	0,10		0,0015
				2. Летучие в т.ч.	100,00	0,60	
				вода	3,92		0,0200
				спирт	95,98		0,5800
				примеси	0,10		0,0005
				3. Потери в- ва		0,02	0,0200
Итого:		2,14	2,14	Итого:		2,14	2,14

Стадия 3. Ароматизация ФГ



	М.м.	252,27	
	ΣМ.м.	252,27	252,27
			18,02

Узел 3.1. Химический процесс

Загружено:

Технический ФГ: $G_{\text{ФГ}}^{\text{техн}} = 1,52$ кг

Загрузка уксусной кислоты:

$$G_{\text{уксус. к-та}}^{100\%} = G_{\text{ИНАФ}}^{100\%} * g_{\text{уксус.к-та}} = 1,28 * 13,2 = 16,90 \text{ кг}$$

$$G_{\text{уксус.к-та}}^{\text{техн.}} = G_{\text{уксус.к-та}}^{100\%} / \gamma_{\text{уксус.к-та}} = 16,90 / 0,99 = 17,07 \text{ кг}$$

$$G_{\text{уксус.к-та}}^{\text{прим.}} = G_{\text{уксус.к-та}}^{\text{техн.}} - G_{\text{уксус.к-та}}^{100\%} = 17,07 - 16,90 = 0,17 \text{ кг}$$

Вода на осаждение:

$$G_{\text{вода}} = G_{\text{ИНАФ}}^{100\%} * g_{\text{вода.з.1}} = 1,28 * 13,2 = 16,90 \text{ кг}$$

Итого в 3.1 загружено:

$$\Sigma G_{\text{загр.3.1}} = G_{\text{уксус.к-та}}^{\text{техн.}} + G_{\text{вода}} + G_{\text{ФГ}}^{\text{техн.}} = 17,07 + 16,90 + 1,52 = 35,49 \text{ кг}$$

Получено:

Вступило в реакцию ФГ:

$$G_{\text{ФГ}}^{\text{реакц.}} = G_{\text{ФГ}}^{100\%} * \eta_{3,1} = 1,50 * 0,85 = 1,28 \text{ кг}$$

Примеси неопределенного состава:

$$G_{\text{прим.неопред.сост.}} = G_{\text{ФГ}}^{100\%} - G_{\text{ФГ}}^{\text{реак.}} = 1,50 - 1,28 = 0,22 \text{ кг}$$

В результате реакции образуется:

$$\text{ПТ: } G_{\text{ПТ}} = G_{\text{ФГ}}^{\text{реак.}} * M_{\text{ПТ}} / M_{\text{ФГ}} = 1,28 * 234,25 / 252,27 = 1,19 \text{ кг}$$

$$\text{Вода: } G_{\text{вода}} = G_{\text{ФГ}}^{\text{реак.}} * M_{\text{вода}} / M_{\text{ФГ}} = 1,28 * 18,02 / 252,27 = 0,09 \text{ кг}$$

Уксусная кислота идет как растворитель, катализатор и в процессе химической реакции не изменна

$$G_{\text{уксус. к-та}}^{100\%} = 16,90 \text{ кг}$$

$$\text{Примеси внесенные с сырьем: } G_{\text{прим}}^{\Sigma} = 0,17 \text{ кг}$$

$$\text{Всего воды в реакционной массе: } G_{\text{вода}}^{\Sigma} = 17,00 \text{ кг}$$

Итого в 3.1 получено:

Таблица 16 – Узел 3.1. Химический процесс

Расход				Приход			
Статьи расхода	Соед-ие % (масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%, кг	Статьи прихода	Соед-ие % (масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%, кг
1.Технолог. ФГ в т.ч.				1.Реакционная масса в т.ч.			
	100,00	1,52			100,00	18,42	
ФГ	99,00		1,5000	ПТ	2,92		1,19
вода	0,55		0,0084	вода	48,11		17,00
спирт	0,35		0,0053	пр.неопред.сост	0,55		0,22
примеси	0,10		0,0015	спирт	0,01		0,0053
2.Уксус. к-та в т.ч.				2. Уксус.к-та			
	100,00	17,07			47,92	17,07	16,90
уксус.к-та	99,00		16,90	примеси	0,49		0,17
примеси	1,00		0,17				
3. Вода		16,90	16,90				
Итого:		35,49	35,49	Итого:		35,49	35,49

Узел 3.2. Фильтрация и промывка

Загружено:

Реакционная масса из узла 3.1 $\sum G_{3.1} = 18,42$ кг

Вода на промывку: $G_{\text{вода}} = G_{\text{ИНАФ}}^{100\%} * g_{\text{вода}3.2} = 1,28 * 27 = 34,56$ кг

Итого в 3.2 загружено:

$\sum G_{\text{загр.3.2}} = G_{\text{реакц.масса 3.1}} + G_{\text{вода}} = 18,42 + 34,56 = 52,98$ кг

Получено:

Паста ПТ следующего состава:

ПТ: 72,00%

Вода: 27,40%

Примеси: 0,60%

Паста следующего состава:

ПТ: $G_{\text{ПТ}}^{100\%} = G_{\text{ПТ}}^{\text{реакц.массы}} * \eta_{3,2} = 1,19 * 0,98 = 1,17$ кг

Масса всей пасты: $G_{\text{паста}} = G_{\text{ПТ}}^{100\%} / \gamma_{\text{ПТ}}^{\text{паста}} = 1,17 / 0,72 = 1,63$ кг

Вода: $G_{\text{вл}}^{\text{паста}} = G_{\text{паста}} * \gamma_{\text{вл}} = 1,63 * 0,274 = 0,45$ кг

Примеси: $G_{\text{пр}} = G_{\text{паста}} * \gamma_{\text{пр}} = 1,63 * 0,006 = 0,0098$ кг

Фильтрат:

Вода: $G_{\text{вода}}^{\Sigma} = G_{\text{вода}}^{\text{реакц.массы}} + G_{\text{вода}} - G_{\text{вл}}^{\text{паста}} = 17,00 + 34,56 - 0,45 = 51,11$ кг

Примеси:

$G_{\text{пр}}^{\Sigma} = G_{\text{прим.неопред.сост.}} - G_{\text{пр.}} = 0,22 - 0,0098 = 0,21$ кг

$$\text{ПТ: } G_{\text{ФГ}}^{\text{пот}} = G_{\text{ПТ}}^{\text{реакц.масса}} - G_{\text{ПТ}}^{100\%} = 1,19 - 1,17 = \mathbf{0,02 \text{ кг}}$$

$$\text{Спирт: } G_{\text{спирт}}^{100\%} = \mathbf{0,0053 \text{ кг}}$$

$$G_{\text{фильтрата}} = 51,11 + 0,21 + 0,02 + 0,0053 = \mathbf{51,35 \text{ кг}}$$

Итого в 3.2 получено:

$$\Sigma G_{3,2} = G_{\text{фильтрата}} + G_{\text{паста}} = 51,35 + 1,63 = \mathbf{52,98 \text{ кг}}$$

Таблица 17 – Узел 3.2. Фильтрация и промывка

Расход				Приход			
Статьи расхода	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг г	Статьи прихода	Соед-ие %(мас)	Мас-са техн., кг	Масса 100%,кг г
1.Реакционн ая масса в т.ч.	100,00	18,42		1.Паста в т.ч.	100,00	1,63	
ПТ	2,92		1,19	ПТ	72,00		1,17
вода	48,11		17,00	вода	27,40		0,45
примеси	1,03		0,22	примеси	0,60		0,0098
спирт	0,01		0,0053				
2. Вода на промывку				2. Фильтрат в т.ч		51,35	
		34,56	34,56	вода	74,75		51,11
				спирт	0,01		0,0053
				примеси	0,52		0,21
				ПТ	0,03		0,02
Итого:		52,98	52,98	Итого:		52,98	52,98

Узел 3.3. Сушка

Загружено:

$$G_{\text{паста}} = \mathbf{1,63 \text{ кг}}$$

Получено:

Сухой ПТ следующего состава:

$$\text{ПТ: } 98\%$$

$$\text{Примеси: } 0,50\%$$

$$\text{Вода: } 1,5\%$$

ПТ:

$$G_{\text{ПТ}}^{100\%} = G_{\text{ПТ}}^{\text{реакц.массы}} \cdot \eta_{3,3} = 1,17 \cdot 0,99 = \mathbf{1,16 \text{ кг}}$$

$$\text{Примеси: } G_{\text{пр}} = G_{\text{паста}} \cdot \gamma_{\text{пр}} = 1,18 \cdot 0,005 = \mathbf{0,005 \text{ кг}}$$

$$\text{Вода: } G_{\text{вл}} = G_{\text{паста}} \cdot \gamma_{\text{вл}} = 1,18 \cdot 0,015 = \mathbf{0,017 \text{ кг}}$$

Масса технического ПТ:

$$G_{\text{ПТ}}^{\text{техн}} = 1,16 / 0,98 = \mathbf{1,18 \text{ кг}}$$

Летучие:

$$\text{Примеси: } G_{\text{прим}}^{\text{лет}} = G_{\text{прим}}^{\text{реакц.масса}} - G_{\text{пр}} = 0,0098 - 0,005 = \mathbf{0,0048} \text{ кг}$$

$$\text{Вода: } G_{\text{вода}}^{\text{лет}} = G_{\text{вода}}^{\text{реакц.масса}} - G_{\text{вл}}^{\text{паста}} = 0,45 - 0,017 = \mathbf{0,43} \text{ кг}$$

$$\text{Потери ПТ: } G_{\text{ПТ}}^{\text{пот}} = G_{\text{ПТ}}^{\text{реакц.масса}} - G_{\text{ПТ}}^{100\%} = 1,17 - 1,16 = \mathbf{0,01} \text{ кг}$$

Итого в 3.3 получено:

$$\sum G_{2,3} = G_{\text{паста}} + G_{\text{лет}} + G_{\text{ПТ}}^{\text{пот}} = 1,18 + 0,0048 + 0,43 + 0,01 = \mathbf{1,63} \text{ кг}$$

Таблица 18 – Узел 3.3. Сушка

Расход				Приход			
Статьи расхода	Соед-ие % (масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%, кг	Статьи прихода	Соед-ие % (масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%, кг
1. Паста в т.ч.	100,00	1,63		1. Технолог. ФГ в т.ч.	100,00	1,18	
ПТ	72,00		1,17	ПТ	97,27		1,160
вода	27,40		0,45	вода	2,05		0,017
примеси	0,60		0,0098	примеси	0,68		0,006
				2. Летучие в т.ч.	100,00	0,44	
				вода	99,62		0,430
				примеси	0,38		0,005
				3. Потери в-ва		0,01	0,010
Итого:		1,63	1,63	Итого:		1,63	1,63

Стадия 4. Очистка

Узел 4.1. Растворение и горячая фильтрация

Загружено:

$$\text{Технический ПТ с узла 3.3. } G_{\text{ПТ}}^{\text{тех}} = \mathbf{1,18} \text{ кг}$$

$$\text{Спирт: } G_{\text{спирт}}^{100\%} = G_{\text{ИНАФ}}^{100\%} * g_{\text{спирт } 4.1} = 1,28 * 10 = \mathbf{12,80} \text{ кг}$$

$$G_{\text{спирт}}^{\text{техн.}} = G_{\text{спирт}}^{100\%} / \gamma_{\text{спирт}} = 12,80 / 0,955 = \mathbf{13,40} \text{ кг}$$

$$G_{\text{спирт}}^{\text{вода}} = G_{\text{спирт}}^{\text{техн.}} - G_{\text{спирт}}^{100\%} = 13,40 - 12,80 = \mathbf{0,60} \text{ кг}$$

Итого в 4.1. загружено:

$$\sum G_{\text{загр.4.1}} = G_{\text{ПТ}}^{\text{техн.}} + G_{\text{спирт}}^{\text{техн.}} = 1,18 + 13,40 = \mathbf{14,58} \text{ кг}$$

Получено:

Фильтрат:

$$\text{ПТ: } G_{\text{ПТ}}^{100\%} = G_{\text{ПТ}}^{\text{реакц.массы}} * \eta_{4.1} = 1,16 * 0,92 = \mathbf{1,06} \text{ кг}$$

$$\text{Вода: } G_{\text{вл}} = (0,60 + 0,017) * 0,94 = \mathbf{0,58} \text{ кг}$$

$$\text{Спирт: } G_{\text{спирт}} = 12,80 * 0,88 = \mathbf{11,26} \text{ кг}$$

$$\text{Примеси: } G_{\text{пр}} = 0,006 * 0,92 = \mathbf{0,0055} \text{ кг}$$

$$G_{\text{фильтрат}}=1,07+0,58+11,26+0,0055= \mathbf{12,91} \text{ кг}$$

Осадок на фильтре:

$$\text{ПТ: } G_{\text{ПТ}}^{\text{ОС}}=G_{\text{ПТ}}-G_{\text{ПТ}}^{\text{фильтр}}=1,16-1,07= \mathbf{0,09} \text{ кг}$$

$$\text{Вода: } G_{\text{вл}}=0,617-0,58= \mathbf{0,04} \text{ кг}$$

$$\text{Спирт: } G_{\text{спирт}}=12,80-11,26= \mathbf{1,54} \text{ кг}$$

$$\text{Примеси: } G_{\text{пр}}=0,006-0,0055= \mathbf{0,0005} \text{ кг}$$

$$G_{\text{ос}}=0,09+0,04+1,54+0,0005= \mathbf{1,67} \text{ кг}$$

Итого в 4.1. получено:

$$\Sigma G_{4.1}=G_{\text{фильтрата}}+G_{\text{ос}}=12,91+1,67= \mathbf{14,58} \text{ кг}$$

Таблица 19 – Узел 4.1. Растворение и горячая фильтрация

Расход				Приход			
Статьи расхода	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг г	Статьи прихода	Соед-ие %(масс)	Мас-са техн., кг	Масса 100%,кг г
1.Технолог. ФГ в т.ч.	100,00	1,18		2.Фильтрат вт.ч	100,00	12,91	
ПТ	97,27		1,160	ПТ	6,87		1,0600
вода	2,05		0,017	вода	4,46		0,5800
примеси	0,68		0,006	спирт	88,62		11,2600
2. Спирт в т.ч	100,00	13,40		примеси	0,05		0,0055
спирт	95,50		12,80	3. Осадок на фильтре в т.ч.			
вода	4,50		0,60		100,00	1,67	
				ПТ	7,60		0,09
				вода	2,62		0,04
				спирт	89,73		1,54
				примеси	0,04		0,0005
Итого:		14,58	14,58	Итого:		14,58	14,58

Узел 4.2. Кристаллизация и фильтрование

Загружено:

$$\text{Фильтрат из узла 4.1; } G_{\text{фильтрат}}= \mathbf{12,91} \text{ кг}$$

Спирт на промывку:

$$G_{\text{спирт}}^{100\%}=G_{\text{ИНАФ}}^{100\%}*g_{\text{спирт } 4.2}=1,28*3= \mathbf{3,84} \text{ кг}$$

$$G_{\text{спирт}}^{\text{техн.}}=G_{\text{спирт}}^{100\%}/\gamma_{\text{спирт}}=3,84/0,955= \mathbf{4,02} \text{ кг}$$

$$G_{\text{спирт}}^{\text{вода}}=G_{\text{спирт}}^{\text{техн.}}-G_{\text{спирт}}^{100\%}=4,02-3,84= \mathbf{0,18} \text{ кг}$$

Итого в 4.2. загружено:

$$\Sigma G_{\text{загр.4.2}}=G_{\text{фильтрат}}+G_{\text{спирт}}^{\text{техн.}}=12,91+4,02= \mathbf{16,93} \text{ кг}$$

Получено:

Паста следующего состава:

$$\text{ПТ: } G_{\text{ПТ}}^{100\%} = G_{\text{ПТ}}^{\text{реакц.массы}} \cdot \eta_{4.2} = 1,06 \cdot 0,95 = \mathbf{1,00} \text{ кг}$$

$$\text{Спирт: } G_{\text{спирт}} = \mathbf{0,0075} \text{ кг}$$

$$\text{Вода: } G_{\text{вл}} = \mathbf{0,0037} \text{ кг}$$

$$\text{Примеси: } G_{\text{пр}} = \mathbf{0,0055} \text{ кг}$$

$$G_{\text{паста}} = \mathbf{1,02} \text{ кг}$$

Фильтрат:

$$\text{ПТ: } G_{\text{ПТ}} = 1,06 - 1,00 = \mathbf{0,06} \text{ кг}$$

$$\text{Спирт: } G_{\text{спирт}} = 15,10 - 0,0075 = \mathbf{15,09} \text{ кг}$$

$$\text{Вода: } G_{\text{вл}} = 0,76 - 0,0037 = \mathbf{0,76} \text{ кг}$$

$$\text{Примеси: } G_{\text{пр}} = 0,0055 - 0,0055 = \mathbf{0,00} \text{ кг}$$

$$G_{\text{фильтрат}} = \mathbf{15,91} \text{ кг}$$

Итого в 4.2. получено:

$$\Sigma G_{4,2} = G_{\text{фильтрата}} + G_{\text{паста}} = 15,91 + 1,02 = \mathbf{1701,98} \text{ кг}$$

Таблица 20 – Узел 4.2. Кристаллизация и фильтрование

Расход				Приход			
Статьи расхода	Соед-ие %(масс.)	Мас-са техн., кг	Масса 100%,кг	Статьи прихода	Соед-ие %(мас)	Мас-са техн., кг	Масса 100%,к г
1.Фильтр. вт.ч	100,00	12,91		2.Фильтрат вт.ч	100,00	15,91	
ПТ	6,87		1,0600	ПТ	0,28		0,0600
вода	4,46		0,5800	вода	4,69		0,7600
спирт	88,62		11,2600	спирт	95,03		15,0900
примеси	0,05		0,0055	примеси	0,01		0,0
2. Спирт в т.ч	100,00	4,02		2. Паста в т.ч.	100,00	1,02	
спирт	95,50		3,8400	ПТ	97,94		1,0000
вода	4,50		0,1800	вода	0,42		0,0037
				спирт	1,00		0,0075
				примеси	0,64		0,0055
Итого:		16,93	16,9300	Итого:		16,93	16,930

Узел 4.3. Сушка**Загружено:**

$$G_{\text{паста}} = \mathbf{1,02} \text{ кг}$$

Получено:

Сухой ПТ следующего состава:

$$\text{ПТ: } G_{\text{ПТ}}^{100\%} = G_{\text{ПТ}}^{\text{реакц.массы}} \cdot \eta_{4.3.} = 1,00 \cdot 0,99 = \mathbf{0,99 \text{ кг}}$$

$$\text{Примеси: } G_{\text{прим}} = \mathbf{0,005 \text{ кг}}$$

$$\text{Спирт: } G_{\text{спирт}} = \mathbf{0,005 \text{ кг}}$$

$$\text{Масса технического ПТ: } G_{\text{ПТ}} = G_{\text{ПТ}}^{100\%} / \gamma_{\text{ПТ}} = 0,99 / 0,99 = \mathbf{1,00 \text{ кг}}$$

Легучие:

$$\text{Примеси: } G_{\text{прим}} = 0,0055 - 0,0050 = \mathbf{0,0005 \text{ кг}}$$

$$\text{Спирт: } G_{\text{спирт}} = 0,0075 - 0,0050 = \mathbf{0,0025 \text{ кг}}$$

$$\text{Вода: } G_{\text{вл}} = \mathbf{0,0037 \text{ кг}}$$

$$\Sigma G_{\text{лет}} = \mathbf{0,0067 \text{ кг}}$$

Потери ПТ:

$$G_{\text{ПТ}}^{\text{пот}} = G_{\text{ПТ}}^{\text{реакц.масса}} - G_{\text{ПТ}}^{100\%} = \mathbf{0,01 \text{ кг}}$$

Итого в 4.3. получено:

$$\Sigma G_{4.2} = G_{\text{ПТ}} + G_{\text{лет}} + G_{\text{пот}} = 1,00 + 0,0067 + 0,01 = \mathbf{1,02 \text{ кг}}$$

Таблица 21 – Узел 4.3. Сушка

Расход				Приход			
Статьи расхода	Соед-ие %(масс.)	Мас-са техн., кг	Масса 100%,кг	Статьи прихода	Соед-ие %(мас)	Мас-са техн., кг	Масса 100%,кг
1. Паста в т.ч.				1. ПТ в т.ч.			
	100,00	1,02			100,00	100,00	
ПТ	97,94		1,0000	ПТ	99,00		99,00
вода	0,42		0,0037	спирт	0,50		0,50
примеси	0,64		0,0055	примеси	0,50		0,50
спирт	1,00		0,0075	2. Легучие в т.ч.			
				вода	39,09	0,0067	0,0037
				примеси	13,64		0,0005
				спирт	47,27		0,0025
				3. Потери в-ва			
						0,01	0,01
Итого:		1,02	1,02	Итого:		1,02	1,02

Сводка расходных коэффициентов сырья

Растворитель (этиловый спирт) в данном производстве подвергается регенерации, по экспериментальным данным процент регенерации составляет 85%, от количества находящегося в фильтрате, после центрифуг $(7,14+15,91)*0,85=20,66$ кг

Таблица 22 – Расходные коэффициенты

Наименование сырья и мат-ов	% содержание осн. в-ва	Расходная норма, кг/кг	
		Масса техн.	Масса осн. в-ва
1. ИНАФ	99%	1,29	1,28
2. Гидразингидрат	64%	0,72	0,46
3. Пиридинальдегид	99%	0,68	0,67
4. Спирт (с учетом регенерации)	96%	11,76	11,23
5. Вода	100%	77,44	77,44
Материальный индекс производства		92,83	

$$MI = \Sigma G_{\text{сырья}} / G_{\text{прод}} = 92,83$$

4.5 Технологический расчет и выбор основного и вспомогательного оборудования

Данный раздел посвящен определению основных параметров аппаратов, необходимых для осуществления данной стадии производства с учетом заданной производственной мощности.

4.5.1 Исходные данные для расчета

Годовая мощность: $G_{год} = 100 \text{ кг/год}$

Число рабочих дней в году: $D = 15 \text{ дней}$

Запас мощности: $z = 10\%$

Время всего цикла: $\Delta t_1 = 4 \text{ ч.}; \Delta t_2 = 10 \text{ ч.}; \Delta t_3 = 6 \text{ ч.}; \Delta t_4 = 5 \text{ ч.}$

Для самой узкой стадии - 2: количество операций в сутки:

$$\beta = 24 / \Delta t$$

$$\beta = 24 / 10 = 2,4 \Rightarrow 2 \text{ операции в сутки}$$

Принимаем $\beta = \text{const}$ для всех остальных стадий.

Тогда в результате проведения одной операции нужно получить следующее количество ПТ:

$$G (\text{ПТ, 1 загр.}) = 100 / (15 \cdot 2) = 3,33 \text{ кг}$$

4.5.2 Расчет основного и вспомогательного оборудования

Стандартные объемы аппаратов принимаются в данном расчете согласно ГОСТ 13372-78.

Р-3. Реактор для получения ГИН

Таблица 23 – Загрузочные нормы для Р-3

Сырье	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг	Объем, м ³
1. ИНАФ в т.ч	100,00	4,33		
ИНАФ	99,00		4,29	
примеси	1,00		0,04	
2. Гидразин-гидрат в т.ч.	100,00	2,41		0,0023
гидр.гидрат	64,00		1,54	
вода	36,00		0,87	
3. Спирт в т.ч.	100,00	22,45		0,0280
спирт	95,50		21,44	
вода	4,50		1,01	
4. Вода	100,00	60,03	60,03	0,0600
Итого:		89,22	89,22	0,090

Рабочий объем аппарата:

$V_p = 2,41/1026 + 22,45/790 + 60,03/1000 = 0,090 \text{ м}^3$ (принимаем по жидким веществам, 1026 кг/м^3 – плотность гидразин гидрата; 790 кг/м^3 – спирта и 1000 кг/м^3 - воды).

С учетом процесса перемешивания в ходе проведения реакции задаем $\varphi=0,8$.

Объем аппарата с учетом коэффициента заполнения:

$$V_a = 0,09/0,8 = 0,113 \text{ л}$$

Объем аппарата с учетом запаса мощности (z):

$$V_z = V_a \cdot (1 + z) = 0,113 \cdot 1,1 = 0,124 \text{ м}^3$$

Выбираем стандартный объем аппарата $0,125 \text{ м}^3$

М-2. Мерник для этилового спирта

Таблица 24 – Загрузочные нормы для М-2

Сырье	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг	Объем, м^3
1. Спирт (р-ия 1)	100,00	22,45		0,028
Спирт	95,50		21,44	
вода	4,50		1,01	
2. Спирт (р-ия 2)	100,00	22,56		0,029
Спирт	95,50		21,54	
вода	4,50		1,02	
3. Спирт на промыв- ку	100,00	1,35		0,002
Спирт	95,50		1,28	
вода	4,50		0,07	
4. Спирт	100,00	44,90		0,057
Спирт	95,50		42,88	
вода	4,50		2,02	
5. Спирт на промыв- ку	100,00	13,47		0,017
Спирт	95,50		12,86	
вода	4,50		0,61	
Итого		104,73	104,73	0,133

Данный мерник используется как для наполнения аппарата для проведения химической реакции, так и для промывки осадка при фильтрации. Т.к. данные загрузки производятся не одновременно, расчет мерника будет проведен на большую загрузку.

Для мерника здесь и далее принимаем коэффициент заполнения $\varphi = 0,9$.

Объем аппарата с учетом коэффициента заполнения:

$$V_a = 0,057/0,9 = 0,063 \text{ л}$$

Объем аппарата с учетом запаса мощности (z):

$$V_z = 0,063 \cdot 1,1 = 0,069 \text{ м}^3$$

Выбираем стандартный объем аппарата $0,100 \text{ м}^3$

Х-1. Хранилище для этилового спирта на 3 суток

Таблица 25 – Загрузочные нормы для Х-1

Сырье	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг	Объем, м ³
1. Спирт (р-ия 1)	100,00	134,70		0,170
Спирт	95,50		128,64	
вода	4,50		6,06	
2. Спирт (р-ия 2)	100,00	135,51		0,172
Спирт	95,50		129,41	
вода	4,50		6,10	
3. Спирт на промыв- ку	100,00	8,07		0,01
Спирт	95,50		7,71	
вода	4,50		0,36	
4. Спирт	100,00	269,40		0,341
Спирт	95,50		257,28	
вода	4,50		12,12	
5. Спирт на промыв- ку	100,00	80,82		0,102
Спирт	95,50		77,18	
вода	4,50		3,64	
Итого		628,50	628,50	0,795

Объем аппарата с учетом коэффициента заполнения:

$$V_a = 0,795/0,9 = 0,883 \text{ л}$$

Объем аппарата с учетом запаса мощности (z):

$$V_z = 0,883 * 1,1 = 0,972 \text{ м}^3$$

Выбираем стандартный объем аппарата 1,00 м³

М-1. Мерник для гидразингидрата

Таблица 26 – Загрузочные нормы для М-1

Сырье	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг	Объем, м ³
Гидразин-гидрат в т.ч.	100,00	2,41		0,0023
гидр.гидрат	64,00		1,54	
вода	36,00		0,87	
Итого:		2,41	2,41	0,0023

Объем аппарата с учетом коэффициента заполнения:

$$V_a = 0,0023/0,9 = 0,0026 \text{ м}^3$$

Объем аппарата с учетом запаса мощности (z):

$$V_z = 0,0026 * 1,1 = 0,003 \text{ м}^3$$

Выбираем стандартный объем аппарата 0,01 м³

Х-2. Хранилище для гидразингидрата на 3 суток

Таблица 27 – Загрузочные нормы для Х-2

Сырье	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг	Объем, м ³
Гидразин-гидрат в т.ч.	100,00	14,46		0,014
гидр.гидрат	64,00		9,25	
вода	36,00		5,21	
Итого:		14,46	14,46	0,014

Объем аппарата с учетом коэффициента заполнения:

$$V_a = 0,014/0,9 = 0,016 \text{ м}^3$$

Объем аппарата с учетом запаса мощности (z):

$$V_z = 0,016 * 1,1 = 0,018 \text{ м}^3$$

Выбираем стандартный объем аппарата 0,025 м³

Ф-4. Нутч-фильтр для выделения ГИН

Таблица 28 – Загрузочные нормы для Ф-4

Сырье	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг
Паста в т.ч.	100,00	4,73	
ГИН	72,00		3,40
вода	27,50		1,29
примеси	0,50		0,04
Итого:		4,73	4,73

В качестве фильтрующего аппарата выбираем периодически действующий нутч-фильтр.

Принимая плотность осадка 1600 кг/м³, объем осадка составляет:

$$V(\text{ос.}) = 4,73/1600 = 0,0029 \text{ м}^3$$

Принимая высоту осадка h = 5 см, необходимая поверхность фильтрования составляет:

$$F = V(\text{ос.})/h = 0,0029/0,05 = 0,06 \text{ м}^2$$

Принимаем поверхность фильтрования 0,075 м²

Р-6. Реактор для получения ФГ

Таблица 29 – Загрузочные нормы для Р-6

Сырье	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг	Объем, м ³
1.Паста в т.ч.	100,00	4,73		
ГИН	72,00		3,40	
вода	27,50		1,29	
примеси	0,50		0,04	
2.Пир.альд. в т.ч	100,00	2,25		0,002
пир.альдегид	99,00		2,23	
примеси	1,00		0,02	
3. Спирт в т.ч.	100,00	22,56		0,029
спирт	95,50		21,54	
вода	4,5		1,02	
Итого:		29,54	29,54	0,061

Рабочий объем аппарата:

$V_p = 2,25/1124 + 22,56/790 = 0,031 \text{ м}^3$ (принимаем по жидким веществам, 1124 кг/м^3 – плотность пиридинальдегида; 790 кг/м^3 – спирта).

С учетом процесса перемешивания и нагревания смеси в ходе проведения реакции задаем $\varphi=0,7$.

Объем аппарата с учетом коэффициента заполнения:

$$V_a = 0,031/0,7 = 0,044 \text{ л}$$

Объем аппарата с учетом запаса мощности (z):

$$V_z = 0,044 * 1,1 = 0,048 \text{ м}^3$$

Выбираем стандартный объем аппарата $0,063 \text{ м}^3$

М-5. Мерник для пиридинальдегида

Таблица 30 – Загрузочные нормы для М-5

Сырье	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг	Объем, м ³
Пиридинальдегид в т.ч.	100,00	2,25		0,002
пиридинальдегид	99,00		2,23	
примеси	1,00		0,02	
Итого:	100,00	2,25		0,002

Объем аппарата с учетом коэффициента заполнения:

$$V_a = 0,002/0,9 = 0,0022 \text{ л}$$

Объем аппарата с учетом запаса мощности (z):

$$V_z = 0,0022 * 1,1 = 0,0024 \text{ м}^3$$

Выбираем стандартный объем аппарата $0,01 \text{ м}^3$

Х-3. Хранилище для пиридинальдегида на 3 суток

Таблица 31 – Загрузочные нормы для Х-3

Сырье	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг	Объем, м ³
Пиридинальдегид в т.ч.				0,012
пиридинальдегид	100,00	13,50		
примеси	99,00		13,37	
	1,00		0,13	
Итого:	100,00	13,50		0,012

Объем аппарата с учетом коэффициента заполнения:

$$V_a = 0,012/0,9 = 0,013 \text{ л}$$

Объем аппарата с учетом запаса мощности (z):

$$V_z = 0,013 * 1,1 = 0,015 \text{ м}^3$$

Выбираем стандартный объем аппарата 0,016 м³

Ц-7. Центрифуга для выделения ФГ

Таблица 32 – Загрузочные нормы для Ц-7

Сырье	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг
Паста в т.ч.			
ФГ	100,00	7,12	
спирт	71,00		5,05
вода	27,40		1,95
примеси	1,50		0,11
	0,10		0,01
Итого		7,12	7,12

В качестве фильтрующего аппарата выбираем центрифугу ФГН-633К-01 (диаметр ротора 630 мм, макс. частота вращения 2390 об/мин).

СШ-8. Вакуум-сушильный шкаф для ФГ

Таблица 33 – Загрузочные нормы для СШ-8

Сырье	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг
Паста в т.ч.			
ФГ	100,00	7,12	
спирт	71,00		5,05
вода	27,40		1,95
примеси	1,50		0,11
	0,10		0,01
Итого		7,12	7,12

В ходе данной стадии производится удаление 98% влаги, содержащейся в исходном осадке. Следовательно, количество удаляемой влаги составляет G (исп. влага) = $(1,95+0,11)*0,98 = 2,02$ кг. Устанавливаем продолжительность процесса сушки $t = 2$ часа. Производительность сушилок такого типа составляет G (уд.) = $0,5 - 3,5$ кг/(м²*ч) испаряе-

мой влаги. Принимаем G (уд.) = 1,5 кг/(м²*ч). Тогда необходимая поверхность нагрева будет равна:

$$F = G \text{ (исп. влага)} / (G \text{ (уд.)} * t) = 2,02 / (1,5 * 2) = 0,67 \text{ м}^2$$

Принимаем поверхность нагрева вакуум-сушильного шкафа 1,0 м²

Р-10. Реактор для ароматизации ФГ

Таблица 34 – Загрузочные нормы для Р-10

Сырье	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг	Объем, м ³
1.Технолог. ФГ в т.ч.				
ФГ	100,00	5,05		
вода	0,55		5,000	
спирт	0,35		0,030	
примеси	0,10		0,018	
2.Уксус. к-та в т.ч.				
уксус.к-та	100,00	57,16		0,054
уксус.к-та	99,00		56,59	
примеси	1,00		0,57	
3. Вода		56,60	56,60	0,057
Итого:		118,81	118,81	0,111

Рабочий объем аппарата:

$$V_p = 56,60/1000 + 57,16/1050 = 0,111 \text{ м}^3 \text{ (принимаем по жидким веществам, } 1000 \text{ кг/м}^3 \text{ – плотность воды; } 1050 \text{ кг/м}^3 \text{ – уксусной кислоты).}$$

С учетом процесса перемешивания и нагревания смеси в ходе проведения реакции задаем $\phi=0,7$.

Объем аппарата с учетом коэффициента заполнения:

$$V_a = 0,111/0,7 = 0,159 \text{ л}$$

Объем аппарата с учетом запаса мощности (z):

$$V_z = 0,159 * 1,1 = 0,175 \text{ м}^3$$

Выбираем стандартный объем аппарата 0,200 м³

М-9. Мерник для уксусной кислоты

Таблица 35 – Загрузочные нормы для М-9

Сырье	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг	Объем, м ³
Уксус. к-та в т.ч.				
уксус.к-та	100,00	57,16		0,054
уксус.к-та	99,00		56,59	
примеси	1,00		0,57	
Итого:		57,16	57,16	0,054

Объем аппарата с учетом коэффициента заполнения:

$$V_a = 0,054/0,9 = 0,06 \text{ л}$$

Объем аппарата с учетом запаса мощности (z):

$$V_z = 0,06 * 1,1 = 0,07 \text{ м}^3$$

Выбираем стандартный объем аппарата 0,1 м³

Х-4. Хранилище для уксусной кислоты на 3 суток

Таблица 36 – Загрузочные нормы для Х-4

Сырье	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг	Объем, м ³
Уксус. к-та в т.ч.	100,00	343,05		0,327
уксус.к-та	99,00		339,62	
примеси	1,00		3,43	
Итого:		343,05	343,05	0,327

Объем аппарата с учетом коэффициента заполнения:

$$V_a = 0,327/0,9 = 0,363 \text{ л}$$

Объем аппарата с учетом запаса мощности (z):

$$V_z = 0,363 * 1,1 = 0,399 \text{ м}^3$$

Выбираем стандартный объем аппарата 0,40 м³

Ф-11. Нутч-фильтр для выделения ПТ

Таблица 37 – Загрузочные нормы для Ф-11

Сырье	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг
Паста в т.ч.	100,00	5,37	
ПТ	72,00		3,87
вода	27,40		1,47
примеси	0,60		0,03
Итого:		5,37	5,37

В качестве фильтрующего аппарата выбираем периодически действующий нутч-фильтр.

Принимая плотность осадка 1600 кг/м³, объем осадка составляет:

$$V(\text{ос.}) = 5,37/1600 = 0,0034 \text{ м}^3$$

Принимая высоту осадка h = 5 см, необходимая поверхность фильтрования составляет:

$$F = V(\text{ос.})/h = 0,0034/0,05 = 0,068 \text{ м}^2$$

Принимаем поверхность фильтрования 0,075 м²

СШ-12. Вакуум-сушильный шкаф для ПТ

Таблица 38 – Загрузочные нормы для СШ-12

Сырье	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг
Паста в т.ч.	100,00	5,37	
ПТ	72,00		3,87
вода	27,40		1,47
примеси	0,60		0,03
Итого:		5,37	5,37

В ходе данной стадии производится удаление 98% влаги, содержащейся в исходном осадке. Следовательно, количество удаляемой влаги составляет G (исп. влага) = 1,47*0,98 = 1,44 кг. Устанавливаем продолжительность процесса сушки t = 2 часа. Производитель-

ность сушилок такого типа составляет G (уд.) = 0,5 – 3,5 кг/(м²*ч) испаряемой влаги. Принимаем G (уд.) = 1,5 кг/(м²*ч). Тогда необходимая поверхность нагрева будет равна:

$$F = G (\text{исп. влага}) / (G (\text{уд.}) * t) = 1,44 / (1,5 * 2) = 0,48 \text{ м}^2$$

Принимаем поверхность нагрева вакуум-сушильного шкафа 1 м²

Р-14. Реактор для растворения ПТ

Таблица 39 – Загрузочные нормы для Р-14

Сырье	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг	Объем, м ³
1.Технолог. ФГ в т.ч.	100,00	3,94		
ПТ	97,27		3,83	
вода	2,05		0,08	
примеси	0,68		0,03	
2. Спирт в т.ч	100,00	44,90		0,057
спирт	95,50		42,88	
вода	4,50		2,02	
Итого:		48,84	4,84	0,057

Рабочий объем аппарата:

$$V_p = 44,90 / 790 = 0,057 \text{ м}^3 \text{ (принимаем по жидким веществам, } 790 \text{ кг/м}^3 \text{ – плотность спирта).}$$

С учетом процесса перемешивания и кипения смеси в ходе проведения реакции задаем $\varphi = 0,6$.

Объем аппарата с учетом коэффициента заполнения:

$$V_a = 0,057 / 0,6 = 0,095 \text{ л}$$

Объем аппарата с учетом запаса мощности (z):

$$V_z = 0,095 * 1,1 = 0,105 \text{ м}^3$$

Выбираем стандартный объем аппарата 0,125 м³

Расчет толщины теплоизоляции:

Суммарный коэффициент теплоотдачи в окружающую среду $\alpha = 11,14 \text{ Вт/(м}^2 * \text{К)}$.

$$\text{Удельный тепловой поток } q = \alpha (t_{\text{ст}} - t_0) = 11,14 (40 - 20) = 222,8 \text{ Вт/м}^2$$

Принимаю, что все термическое сопротивление сосредоточено в слое изоляции: $q = K(t_{\text{вн}} - t_0) \approx (\lambda (t_{\text{вн}} - t_0)) / \delta$. Отсюда толщина теплоизоляции $\delta = (0,04 (90 - 20)) / 222,8 = 0,013 \text{ м}$.

Ф-15. Нутч-фильтр для выделения ПТ

Таблица 40 – Загрузочные нормы для Ф-15

Сырье	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг
Осадок на фильтре в т.ч.	100,00	5,58	
ПТ	7,59		0,42
вода	2,56		0,14
спирт	89,68		5,00
примеси	0,17		0,02
Итого:		5,58	5,58

В качестве фильтрующего аппарата выбираем периодически действующий нутч-фильтр.

Принимая плотность осадка 1600 кг/м^3 , объем осадка составляет:

$$V(\text{ос.}) = 5,58/1600 = 0,003 \text{ м}^3$$

Принимая высоту осадка $h = 5 \text{ см}$, необходимая поверхность фильтрования составляет:

$$F = V(\text{ос.})/h = 0,003/0,05 = 0,06 \text{ м}^2$$

Принимаем поверхность фильтрования $0,075 \text{ м}^2$

К-16. Реактор-кристаллизатор для ПТ

Таблица 41 – Загрузочные нормы для К-16

Сырье	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг	Объем, м^3
1.Фильтр. вт.ч	100,00	43,27		
ПТ	6,87		2,97	
вода	4,46		1,93	0,002
спирт	88,62		38,35	0,049
примеси	0,04		0,02	
2. Спирт в т.ч	100,00	13,47		0,017
спирт	95,50		12,86	
вода	4,50		0,61	
Итого:		56,74	56,74	0,068

Рабочий объем аппарата:

$$V_p = 1,93/1000 + (38,35 + 13,47)/790 = 0,134 \text{ м}^3 \text{ (принимаем по жидким веществам, } 790 \text{ кг/м}^3 \text{ – плотность спирта; } 1000 \text{ кг/м}^3 \text{-воды).}$$

С учетом процесса перемешивания смеси в ходе проведения реакции задаем $\phi = 0,8$.

Объем аппарата с учетом коэффициента заполнения:

$$V_a = 0,068/0,8 = 0,085 \text{ л}$$

Объем аппарата с учетом запаса мощности (z):

$$V_z = 0,085 * 1,1 = 0,094 \text{ м}^3$$

Выбираем стандартный объем аппарата $0,10 \text{ м}^3$

Ц-17. Центрифуга для выделения ФГ

Таблица 42 – Загрузочные нормы для Ц-17

Сырье	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг
Паста в т.ч.	100,00	3,39	
ПТ	97,96		3,32
вода	0,44		0,02
спирт	1,03		0,03
примеси	0,57		0,02
Итого:		3,39	3,39

В качестве фильтрующего аппарата выбираем центрифугу ФГН-633К-01 (диаметр ротора 630 мм, макс. частота вращения 2390 об/мин).

СШ-18. Вакуум-сушильный шкаф для ПТ

Таблица 43 – Загрузочные нормы для СШ-18

Сырье	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг
Паста в т.ч.	100,00	3,39	
ПТ	97,96		3,32
вода	0,44		0,02
спирт	1,03		0,03
примеси	0,57		0,02
Итого:		3,39	3,39

В ходе данной стадии производится удаление 98% влаги, содержащейся в исходном осадке. Следовательно, количество удаляемой влаги составляет G (исп. влага) = $(0,02+0,03)*0,98 = 0,049$ кг. Устанавливаем продолжительность процесса сушки $t = 1$ часа. Производительность сушилок такого типа составляет G (уд.) = $0,5 - 3,5$ кг/(м²*ч) испаряемой влаги. Принимаем G (уд.) = $1,5$ кг/(м²*ч). Тогда необходимая поверхность нагрева будет равна:

$$F = G \text{ (исп. влага)} / (G \text{ (уд.)} * t) = 0,049 / (1,5 * 1) = 0,016 \text{ м}^2$$

Принимаем поверхность нагрева вакуум-сушильного шкафа $0,1 \text{ м}^2$

Сб-19. Сборник для спиртового фильтрата на 3 суток

Таблица 44 – Загрузочные нормы для сборника Сб-19

Сырье	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг	Объем, м ³
1. Фильтрат в т.ч.	100	661,35		
Вода	78,72		520,61	0,520
ГИН	0,06		0,34	
Спирт	19,43		128,50	0,163
Примеси	1,80		11,90	
2. Фильтрат в т.ч.	100	142,74		
ФГ	0,37		0,51	
Спирт	88,38		126,15	0,160
Примеси	0,88		1,26	
Вода	10,38		14,82	0,015
3. Фильтрат в т.ч.	100	320,46		
ПТ	0,28		0,88	
Вода	4,69		15,03	0,015
Спирт	95,03		304,53	0,385
Примеси	0,01		0,02	
Итого:		374,85	374,85	1,258

Рабочий объем сборника: $V_p = (520,61 + 14,82 + 15,03) / 1000 + (128,50 + 126,15 + 304,53) / 790 = 1,258 \text{ м}^3$ Объем сборника с учетом коэффициента заполнения: $V_a = 1,258 / 0,9 = 1,398 \text{ м}^3$

Объем сборника с учетом запаса мощности: $V_z = 1,398 * 1,1 = 1,538 \text{ м}^3$

Выбираем стандартный объем аппарата $1,60 \text{ м}^3$.

Сб-20. Сборник для уксусной кислоты на 3 суток

Таблица 45 – Загрузочные нормы для сборника Сб-20

Сырье	Соед-ие %(масс.)	Масса техн., кг	Масса 100%,кг	Объем, м ³
Уксус. к-та в т.ч.	100,00	343,05		0,327
уксус.к-та	99,00		339,62	
примеси	1,00		3,43	
Итого:		343,05	343,05	0,327

Рабочий объем сборника:

$$V_p = 343,05 / 1040 = 0,329 \text{ м}^3.$$

Объем сборника с учетом коэффициента заполнения:

$$V_a = 0,329 / 0,9 = 0,367 \text{ м}^3.$$

Объем сборника с учетом запаса мощности:

$$V_z = 0,367 * 1,1 = 0,403 \text{ м}^3.$$

Выбираем стандартный объем аппарата $0,500 \text{ м}^3$.

4.6 Ведомость-спецификация оборудования

Название и обозначение	Кол-во	Материал	Примечание (объем, оснастка, прочие характеристики)
Реактор P-3	1	Ст.3	ГОСТ 9931-79 Объем 0,125 м ³ , днище эллиптическое и эллиптическая съёмная крышка со штуцерами для загрузки веществ, снабжен трубой перекачки, огнепреградителем, якорной мешалкой.
Реактор P-6	1	Ст.3	ГОСТ 9931-79 Объем 0,063 м ³ , днище эллиптическое, съёмная крышка со штуцерами для загрузки веществ, снабжен трубой перекачки, гладкой рубашкой огнепреградителем, термометром и якорной мешалкой.
Реактор P-10	1	X18H10T	ГОСТ 9931-79 Объем 0,200 м ³ , днище эллиптическое, съёмная крышка со штуцерами для загрузки веществ, снабжен трубой перекачки, гладкой рубашкой огнепреградителем, термометром и якорной мешалкой.
Реактор P-14	1	Ст.3	ГОСТ 9931-79 Объем 0,125 м ³ , днище эллиптическое, съёмная крышка со штуцерами для загрузки веществ, снабжен трубой перекачки, гладкой рубашкой огнепреградителем, термометром и якорной мешалкой.
Реактор K-16	1	Ст.3	ГОСТ 9931-79 Объем 0,100 м ³ , днище эллиптическое, съёмная крышка со штуцерами для загрузки веществ, снабжен трубой перекачки, гладкой рубашкой огнепреградителем, термометром и якорной мешалкой.
Мерник M-1	1	X18H10T	ГОСТ 9931-79 Объем 0,01 м ³ , аппарат с нижним сливом, выгрузка самотеком в реактор.
Мерник M-2	1	Ст.3	ГОСТ 9931-79 Объем 0,100 м ³ , аппарат с нижним сливом, выгрузка самотеком в реактор.
Мерник M-5	1	Ст.3	ГОСТ 9931-79 Объем 0,01 м ³ , аппарат с нижним сливом, выгрузка самотеком в реактор.
Мерник M-9	1	X18H10T	ГОСТ 9931-79 Объем 0,100 м ³ аппарат с нижним сливом, выгрузка самотеком в реактор.
Центрифуги Ц-7, Ц-17	4	X18H10T	ТУ 2601387-80 ФГН-63
Сушилки СШ-8, СШ-12, СШ-18	3	Ст.3	ТУ 2601-808-80 СП-30
Нутч-фильтры Ф-4, Ф-11	2	12X18H10T	Периодически действующие фильтрующие аппараты, F = 0,075 м ²
Нутч-фильтр Ф-15	1	Ст.3	ТУ 2601-508-74 ЕВЗ-0,06У
Теплообменник Т-13, Т-21	2	Ст.3	Кожухотрубный
Сборник Сб-19	1	Ст.3	ГОСТ 9931-79 V= 1,60 м ³ аппарат снабжен трубой перекачки трубой наполнения, огнепреградителем. Заполнение производится самотеком, разгрузка – сжатым азотом.
Сборник Сб-20	1	X18H10T	ГОСТ 9931-79 V= 0,50 м ³ аппарат снабжен трубой перекачки трубой наполнения, огнепреградителем. Заполнение производится самотеком, разгрузка – сжатым азотом.

Заключение

В результате реализации данной магистерской диссертации достигнуты следующие результаты:

1. Предложен эффективный синтетический подход к *альфа*-алкокси(би)пиридинам (новым «push-pull» флуорофорам) через их 1,2,4-триазиновые аналоги.
2. Изучены фотофизические свойства новых бипиридинов. Установлено, что они люминесцируют в ацетонитрильных растворах в диапазоне 350-399 нм, при этом за счет введения алкокси-групп в *альфа*-положение достигнуто bathochromное смещение максимумов поглощения и испускания по сравнению с 6-незамещенными 5-арил-2,2'-бипиридинами, описанными ранее.
3. Разработана принципиальная технологическая схема получения 6-(фенил)-3-(2-пиридил)-1,2,4-триазина. Произведен технологических расчет, сделан выбор материалов основного и вспомогательного оборудования.
4. Рассчитан материальный баланс на производство 1 кг готового продукта.

Библиографический список

1. Da Silva J. F. M. Phosphine-Free Suzuki Cross-Coupling Reaction Using an Efficient and Reusable Pd Catalyst in an Aqueous Medium under Microwave Irradiation / J. F. M. Da Silva, A. F. Yepes Perez, N. P. De Almeida // *Synth. Comm.* – 2015. – 45 (17). – P. 1995 – 2004.
2. De Boer, S. Y. Ruthenium PNN(O) Complexes: Cooperative Reactivity and Application as Catalysts for Acceptorless Dehydrogenative Coupling Reactions / S. Y. De Boer, T. J. Korstanje, S.R. La Rooij, R. Kox, J. N. H. Reek, J. I. Van Der Vlugt // *Organometallics.* – 2017. – 36 (8). – P. 1541 – 1549.
3. Luetzen A. Synthesis of Differently Disubstituted 2,2'-Bipyridines by a Modified Negishi Cross-Coupling Reaction / A. Luetzen, M. Hapke, H. Staats, J. Bunzen // *Eur. J. Org. Chem.* – 2003. – 20. – P. 3948 – 3957.
4. Ken-Ichi F. Reversible Interconversion between 2,5-Dimethylpyrazine and 2,5-Dimethylpiperazine by Iridium-Catalyzed Hydrogenation/Dehydrogenation for Efficient Hydrogen Storage / F. Ken-Ichi, W. Tomokatsu, S. Takumi // *Angewand. Chem.* – Inter. Ed. – 2017. – 56 (36). – P. 10886 – 10889.
5. Fu S. H. Metallosupramolecular polyelectrolytes self-assembled from various pyridine ring-substituted bisterpyridines and metal ions: Photophysical, electrochemical, and electrochromic properties / S. H. Fu, M. Higuchi, D. G. Kurth // *J. Americ. Chem. Soc.* – 2008. – 130 (6). – P. 2073 – 2081.
6. Alkan-Zambada M. [Cu(P[^]P)(N[^]N)][PF₆] compounds with bis(phosphane) and 6-alkoxy, 6-alkylthio, 6-phenyloxy and 6-phenylthio-substituted 2,2'-bipyridine ligands for light-emitting electrochemical cells / M. Alkan-Zambada, S. Keller, L. Martínez-Sarti, A. Prescimone, J. M. Junquera-Hernández, E. C. Constable, H. J. Bolink, M. Sessolo, E. Ortí, C. E. Housecroft // *J. Materials Chem.* – 2018. – 6 (31). – P. 8460 – 8471.
7. Thirumurugan P., Perumal P. T. InCl₃ mediated one-pot synthesis of indol-3-yl pyridine and 2,2'-bipyridine derivatives through multi-component reaction // *Tetrahedron.* – 2009. – 65 (36). – P. 7620 – 7629.
8. Khalifa N. M. Synthesis and 2D-QSAR study of active benzofuran-based vasodilators / N. M. Khalifa, A. M. Srour, S. S. A. El-Karim, D. O. Saleh, M. A. Al-Omar // *Molecules.* – 2017. – 22 (11).
9. Mizuyama N. Synthesis and steady-state spectroscopic study of 5-aryl-2,2'-bipyridyls. New fluorescent compounds in solid state / N. Mizuyama, Y. Tominaga, S. Kohra, K. Ueda, S.-I. Hirayama, Y. Shigemitsu // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 2006. – 79 (4). – P. 602 – 611.
10. Antkowiak R., Antkowiak W. Z. On the chlorine addition to the C(5)-C(6) bridge and the N-oxidation of 1,10-phenanthroline // *Heterocycl.* – 1998. – 47 (2). – P. 893 – 909.

- 11.** Suginome M. New Access to 2,3-disubstituted Quinolines through Cyclization of o-Alkynylisocyanobenzenes / M. Suginome, T. Fukuda, Y. Ito // *Org. Lett.* – 1999. – 1 (12). – P. 1977 – 1979.
- 12.** Manandhar S. Electrophilic fluorinating reagent mediated synthesis of fluorinated α -keto ethers, benzil, and 6,6'-dialkoxy-2,2'-bipyridines / S. Manandhar, R. P. Singh, G. V. Eggers, J. M. Shreeve // *J. Org. Chem.* – 2002. – 67 (18). – P. 6415 – 6420.
- 13.** Gros P., Fort Y. Direct synthesis of unsymmetrical bis-heterocycles from 2-heterosubstituted 6-lithiopyridines // *J. Chem. Soc. Perk. Transact.* – 1998. – 1 (21). – P. 3515 – 3516.
- 14.** Dehmlow E. V., Schulz H. J. Notiz zur chemischen Reaktivitaet von hydroxylierten Pyridinen // *J. Chem. Res. Miniprint.* – 1987. – 11. – P. 2951 – 2973.
- 15.** (a) Prokhorov A. M., Kozhevnikov D. N. // *Chem. Heterocycl. Compds.* – 2012. – 48. – P. 1153; (b) Boger J. J. L. Pyridine synthesis. In: *Name Reactions* // Springer. – 2014. – P. 64; (c) Pabst G. R., Pfüller O. C., Sauer J. // *Tetrahedron.* – 1999. – 55. – P. 8045; (d) Rykowski A., Branowska D., J. Kielak // *Tetrahedron Lett.* – 2000. – 41. – P. 3657.
- 16.** Branowska D. A direct route to 6,6'-disubstituted-2,2'-bipyridines by double Diels-Alder/retro Diels-Alder reaction of 5,5'-bi-1,2,4-triazines // *Molecules.* – 2005. – 10 (1). – P. 274 – 278.
- 17.** Kozhevnikov, D. N. Transformations of 1,2,4-Triazines in Reactions with Nucleophiles: V*, SN and Transformations of 5-Cyano-1,2,4-triazines / D. N. Kozhevnikov, V. N. Kozhevnikov, I. S. Kovalev, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, G. G. Aleksandrov // *Rus. J. Org. Chem.* – 2002. – 38(5). – P. 744-750.
- 18.** Rykowski, A. Reactions of 1,2,4-Triazines with Nitromethide Ion. A Convenient Method of Preparation of 1,2,4-Triazin-5-ylcarbaldehyde Oximes and their Synthetic Applications / A. Rykowski, D. Branowska, M. Makosza, P. v. Ly // *J. Heterocycl. Chem.* – 1996. – 33. – P. 1567-1571.
- 19.** Sanemitsu, Y. 5-Substituted amino-3,6-dichloro-1,2,4-triazines as New Potential Herbicides / Y. Sanemitsu, Y. Nakayama, Y. Tanabe, H. Matsumoto, S. Hashimoto // *Agricultural and Biological Chemistry.* – 1990. – 54(12). – P. 3367-3369.
- 20.** Konno, S., Studies on as-triazine derivatives. Synthesis of 5-substituted 1,2,4-triazines / S. Konno, S. Ohba, M. Agata, Y. Aizawa, M. Sagi, H. Yamanaka // *Heterocycl.* – 1987. – 26(12). – P. 3259-3264.
- 21.** Konno, S. Studies on as-triazine derivatives. Chlorination of 5,6-dimethyl-3-phenyl-as-triazine / S. Konno, M. Sagia, M. Yokoyama, H. Famanakaifa // *Heterocycl.* – 1990. – 31(11). – P. 1933-1935.

22. Neunhoeffer, H. Synthese und Reaktionen von 5-Chlor-1,2,4-triazinen / H. Neunhoeffer, D. Reichel, B. Cullmann, I. Rehn // *Liebigs Annalen der Chemie*. – 1990. – 11. – P. 631-640.
23. USA Патент WO 2016/145383 A1. Board of Regents, University of Texas System. MTH1 Inhibitors for Treating Disease., 15 September 2016.
24. Japan Патент 6,159,974. Company, Sumitomo Pharmaceuticals, LDL Receptor Gene Expression Promoters. 12 December 2000.
25. Katagiri, N. Cycloadditions in Syntheses. Syntheses of 6-Trifluoromethyl-1,2,4-triazines and -1,2,4-triazin-5-ones and Their Pericyclic Reactions with Olefins / N. Katagiri, H. Watanabe, C. Kaneko // *Chem. Pharm. Bull.* – 1998. – 36(9). – P. 3354-3372.
26. Neunhoeffer, H., Reichel, D. [1,2,4] Triazino[6,5-e]-1,2,4-triazine // *Syntheses*. – 1988. – 11. – P. 877-879.
27. Pic, N. First Metalation of 1,2,4-Triazine Derivatives / N. Pic, A. Turck, G. Quguiner, B. Glad, H. Neunhoeffer // *Liebigs Annalen der Chemie*. – 1993. – 6. – P. 583-583.
28. Paudler, L. J., U'illiam, W. 2,5-Dihydro-S-oxo-1,2,4-triazines // *J. Heterocycl. Chem.* – 1972. – 9. – P. 995-999.
29. Harnrnann, G., Neunhoeffer, H. Synthese und Reaktionen von 6-Amino-1,2,4-triazin-5-onen und 6-Amino-1,2,4-triazin-5-thionen // *Liebigs Annalen der Chemie*. – 1984. – 2. – P. 283-295.
30. Krinochkin, A. P. The synthesis of 1,2,4-triazines bearing the residues of higher alcohols in the 5-position via the ipso-substitution of cyano group under the solvent-free conditions / A. P. Krinochkin, D. S. Kopchuk, E. S. Starnovskaya, Ya. K. Shtaiz, A. F. Khasanov, I. S. Kovalev, O. S. Taniya, G. V. Zyryanov, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin // *Chim. Tech. Act.* – 2017. – 4(2). – P. 112–119.
31. Kozhevnikov, V.N. A versatile strategy for the synthesis of functionalized 2,2'-bi- and 2,2':6',2'-terpyridines via their 1,2,4-triazine analogues / V.N. Kozhevnikov, D.N. Kozhevnikov, T.V. Nikitina, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin, M. Zabel, B. Koenig // *J. Org. Chem.* – 2003. – 68. – P. 2882–2888.
32. Kozhevnikov, D. N. Synthesis of functionalised bipyridines by sequential nucleophilic substitution of hydrogen and cycloaddition in 1,2,4-triazine rings / D. N. Kozhevnikov, V. N. Kozhevnikov, T.V. Nikitina, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin, H. Neunhoeffer // *Mendeleev Comm.* – 2002. – 12. – P. 30-32.
33. Kozhevnikov, D. N. Consecutive nucleophilic substitution and aza Diels–Alder reaction—an efficient strategy to functionalized 2,20-bipyridines / D. N. Kozhevnikov, V. N. Kozhevnikov, A. M. Prokhorov, M. M. Ustinova, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, G. G. Aleksandrov, B. Konig // *Tetrahedron Lett.* – 2006. – 47. – P. 869–872.

34. Kovalev I.S. Convenient Synthetic Approach to Phenazone Derivatives Containing a 1,2,4-Triazine or Pyridine Fragment / I. S. Kovalev, M. I. Savchuk, D. S. Kopchuk, G. V. Zyryanov, T. A. Pospelova, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin // *A. Russ. J. Org. Chem.* – 2019. – 55. – P. 886 – 889.

35. Устинова. М.М., Тиенилпиридины: удобный подход к синтезу, координационные и фотофизические свойства. Дис.канд. хим. наук., Екатеринбург: УГТУ - УПИ, 2008, 134 с.

36. Kovalev, I. S. The synthesis of polyarene-modified 5-phenyl-2,2'-bipyridines via the SNH methodology and aza-Diels-Alder reaction / I. S. Kovalev, D. S. Kopchuk, A. F. Khasanov, G. V. Zyryanov, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin // *Mendeleev Commun.* – 2014. – 24. – P. 117-118.

37. Moseev T. D. Direct C-H/C-Li coupling of 1,2,4-triazines with C₆F₅Li followed by aza-Diels-Alder reaction as a pot, atom, and step economy (PASE) approach towards novel fluorinated 2,2'-bipyridine fluorophores / T. D. Moseev, M. V. Varaksin, D. A. Gorlov, E. A. Nikiforov, D. S. Kopchuk, E. S. Starnovskaya, A. F. Khasanov, G. V. Zyryanov, V. N. Charushin, O. N. Chupakhin // *J. Fluor. Chem.* – 2019. – 224. – P. 89 – 99.

38. Fatykhov R.F. Nucleophilic substitution of hydrogen—the Boger reaction sequence as an approach towards 8-(pyridin-2-yl)coumarins / R. F. Fatykhov, M.I. Savchuk, E. S. Starnovskaya, M. V. Bobkina, D. S. Kopchuk, E. V. Nosova, G. V. Zyryanov, I. A. Khalymbadzha, O. N. Chupakhin, V. N. Charushin, V. G. Kartsev // *Mendeleev Commun.* – 2019. – 29. – P. 299 – 300.

39. Krinochkin A. P. Direct Introduction of a Methyl Group at the C5-Position of 1,2,4-Triazines: Convenient Synthesis of 6-Functionalized 5-Aryl-2,2'-bipyridines / A. P. Krinochkin, D. S. Kopchuk, I. S. Kovalev, S. Santra, G. V. Zyryanov, A. Majee, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin // *ChemistrySelect.* – 2020. – 5. – P. 2753 – 2755.

40. Kopchuk, D.S. 6-Arylamino-2,2'-bipyridine “Push-Pull” Fluorophores: Solvent-free Synthesis and Photophysical Studies / D.S. Kopchuk, A.P. Krinochkin, E.S. Starnovskaya, Y.K. Shtaitz, A.F. Khasanov, O.S. Taniya, S. Santra, G.V. Zyryanov, A. Majee, V.L. Rusinov, O.N. Chupakhin // *ChemistrySelect.* – 2018. – 3(16). – P. 4141-4146.

41. Kopchuk, D.S. Solvent-free synthesis of 5-(aryl/alkyl)amino-1,2,4-triazines and α -arylamino-2,2'-bipyridines with greener prospects / D.S. Kopchuk, N.V. Chepchugov, I.S. Kovalev, S. Santra, M. Rahman, K. Giri, G.V. Zyryanov, A. Majee, V.N. Charushin, O.N. Chupakhin // *RSC Adv.* – 2017. – 7(16). – P. 9610-9619.

42. Alkan-Zambada, M. [Cu(P[^]P)(N[^]N)][PF₆] compounds with bis(phosphane) and 6-alkoxy, 6-alkylthio, 6-phenyloxy and 6-phenylthio-substituted 2,2'-bipyridine ligands for light-

emitting electrochemical cells / M. Alkan-Zambada, S. Keller, L. Martinez-Sarti, A. Prescimone, J. M. Junquera-Hernandez, E. C. Constable, H. J. Bolink, M. Sessolo, E. Orti, C. E. Housecroft // *J. Mater. Chem.* – 2018. – 6. – P. 8460 – 8471.

43. Fresta, E. Novel Ligand and Device Designs for Stable Light-Emitting Electrochemical Cells Based on Heteroleptic Copper(I) Complexes / E. Fresta, G. Volpi, M. Milanesio, C. Garino, C. Barolo, R. D. Costa // *Inorg. Chem.* – 2018. – 57. – P. 10469 – 10479.

44. Akerboom, S. Substituted phenanthrolines as antennae in luminescent EuIII complexes / S. Akerboom, J. J. M. H. van den Elshout, I. Mutikainen, M. A. Siegler, W. T. Fu, E. Bouwman // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – 36. – P. 6137 – 6146.

45. Siek, S. Iridium and ruthenium complexes of N-heterocyclic carbene- and pyridinol-derived chelates as catalysts for aqueous carbon dioxide hydrogenation and formic acid dehydrogenation: The role of the alkali metal / S. Siek, D. B. Burks, D. L. Gerlach, G. Liang, J. M. Tesh, C. R. Thompson, F. Qu, J. E. Shankwitz, R. M. Vasquez, N. Chambers, G. J. Szulczewski, D. B. Grotjahn, C. E. Webster, E. T. Papish // *Organometallics.* – 2017. – 36. – P. 1091 – 1106.

46. Han, F.S. Synthesis of π -conjugated, pyridine ring functionalized bis-terpyridines with efficient green, blue, and purple emission / F. S. Han, M. Higuchi, D. G. Kurth // *Tetrahedron.* – 2008. – 64. – P. 9108 – 9116.

47. Kozhevnikov, V. N. A versatile strategy for the synthesis of functionalized 2,2'-bi- and 2,2':6',2'-terpyridines via their 1,2,4,-triazene analogues / V. N. Kozhevnikov, D. N. Kozhevnikov, T. V. Nikitina, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, M. Zabel, B. Köenig // *J. Org. Chem.* – 2003. – 68 (7). – P. 2882 – 2888.

48. Chupakhin, O. N. Nucleophilic substitution of hydrogen in the reaction of 1,2,4-triazine-4-oxides with cyanides / O. N. Chupakhin, V. L. Rusinov, E. N. Ulomsky, D. N. Kozhevnikov, H. Neunhoeffler // *Mendeleev Commun.* – 1997. – 7 (2). – P. 66-67.

49. Kozhevnikov, D. N. Transformations of 1,2,4-triazines in reactions with nucleophiles: V. S_N^H and ipso-substitution in the synthesis and transformations of 5-cyano-1,2,4-triazines / D. N. Kozhevnikov, V. N. Kozhevnikov, I. S. Kovalev, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin, G. G. Aleksandrov // *Russ. J. Org. Chem.* – 2002. – 38 (5). – P. 744 – 750.

50. Прохоров, А. М. Введение в 1,2,4-триазины фторалкильных фрагментов / А. М. Прохоров, А. А. Шумкова, М. М. Устинова, Д. Н. Кожевников, В. Л. Русинов, О. Н. Чупахин // *Вестник УГТУ-УПИ, сер. хим.* – 2003. – 3 (23). – P. 82 – 84.

51. Krinochkin, A. P. The synthesis of 1,2,4-triazines bearing the residues of higher alcohols in the 5-position *via* the ipso-substitution of cyano group under the solvent-free conditions / A. P. Krinochkin, D. S. Kopchuk, E. S. Starnovskaya, Ya. K. Shtaiz, A. F. Khasanov, I. S.

Kovalev, O. S. Taniya, G. V. Zyryanov, V. L. Rusinov, O. N. Chupakhin // *Chim. Tech. Act.* – 2017. – 4 (2). – P. 112 – 119.

52. Savchuk, M. I. Synthesis of 5-Phenyl-2,2'-bipyridines 6-Substituted with Donor Groups by aza-Diels–Alder Reactions of 5-R-1,2,4-Triazines under High Pressure Conditions / M. I. Savchuk, E. S. Starnovskaya, Y. K. Shtaitz, D. S. Kopchuk, E. V. Nosova, G. V. Zyryanov, V. L. Rusinov, O.N. Chupakhin // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2018. – 88 (10). – P. 2213 – 2215.

53. Kozhevnikov, V. N. Facile synthesis of 6-aryl-3-pyridyl-1,2,4-triazines as a key step toward highly fluorescent 5-substituted bipyridines and their Zn(II) and Ru(II) complexes / V. N. Kozhevnikov, O. V. Shabunina, D. S. Kopchuk, M. M. Ustinova, B. Köenig, D. N. Kozhevnikov // *Tetrahedron.* – 2008. – 64 (37). – P. 8963 – 6973.

54. Mizuyama, N. Synthesis and steady-state spectroscopic study of 5-aryl-2,2'-bipyridyls. New fluorescent compounds in solid state / N. Mizuyama, Y. Tominaga, S. Kohra, K. Ueda, S.-I. Hirayama, Y. Shigemitsu // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 2006. – 79 (4). – P. 602 – 611.

Приложение

