

УДК 544.473: 549.67547.82547.831

## СИНТЕЗ ПИРИДИНОВ И ХИНОЛИНОВ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИЕЙ АММИАКА И АНИЛИНА С ГЛИЦЕРИНОМ И ЕГО ИЗОПРОПИЛИДЕНОВЫМ ПРОИЗВОДНЫМ

© 2020 г. А. В. Байбуртли<sup>1</sup>, Н. Г. Григорьева<sup>2</sup>, Г. З. Раскильдина<sup>1,\*</sup>,  
С. С. Злотский<sup>1</sup>, Б. И. Кутепов<sup>2</sup>

Представлено академиком РАН М.С. Юнусовым 27.08.2019 г.

Поступило 08.09.2019 г.

После доработки 08.09.2019 г.

Принято к публикации 08.09.2019 г.

Впервые изучен синтез пиридинов и хинолинов конденсацией аммиака и анилина с глицерином и его изопрропилиденовым производным на цеолитных катализаторах с микро- и микро-мезо-макропористой структурой. Исследовано влияние технологических параметров (температура, тип катализатора, соотношение исходных реагентов) на выход продуктов (пиридина и смеси *o*- и *n*-метилпиридинов или хинолина и смеси *o*- и *n*-метилхинолинов).

*Ключевые слова:* пиридин, хинолин, аммиак, анилин, глицерин, цеолиты

**DOI:** 10.31857/S2686953520010033

Гетероароматические основания – пиридины, хинолины и их производные – широко используются в органическом синтезе [1, 2].

В последние годы возрос интерес к получению этих соединений реакцией аммиака и анилина с глицерином [1, 3]. Последний в значительных количествах образуется вместе с изопрропилиденовым производным – 2,2-диметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксоланом (“золькеталь”) при переработке пентозансодержащего сырья [4].

В настоящей работе мы впервые обнаружили, что глицерин **1** и его изопрропилиденовое производное **2** ведут себя аналогично в катализируемой цеолитами конденсации (350–500°C) с аминами (аммиак, анилин), приводящей к пиридину **3** (смеси *o*- и *m*-пиколинов **4**) и хинолину **5** (смеси *o*- и *n*-метилхинолинов **6**) соответственно (схема 1).

Найдено, что соотношение *o*- и *n*-изомеров соединений **4** и **6** изменяется от 7 : 3 до 1 : 1 в диапазоне температур 350–500°C.

Важным для развития химии гетерогенного катализа считаем то, что в изученных условиях (табл. 1) лучшие результаты достигаются при тем-

пературе 450–500°C и использовании не описанного ранее иерархического цеолитного катализатора H-Ymmmm, что обеспечивает выход пиридина **3** в количестве 37% и смеси *o*- и *m*-пиколинов **4** – 42%, а хинолина **5** – 74% и смеси *o*- и *n*-метилхинолинов **6** – 9% (реагенты: спирт **1** и амин). Кеталь **2** в этих условиях реагирует в 2–5 раз хуже (выход гетероциклов **3** и **5** 6% и 37% соответственно).

Представляло интерес сравнить каталитические свойства иерархического цеолитного катализатора H-Ymmmm с промышленными цеолитами с микропористой структурой: H-Y, H-Beta, H-ZSM-5.

Другой важный вывод заключается в том, что в ряду изученных микропористых цеолитных катализаторов (табл. 2) максимальную активность и селективность в синтезе моноциклических гетероциклов **3**, **4** проявляет цеолит H-ZSM-5. При 450°C выход пиридина **3** достигает 65%, а пиколинов **4** 29%. Наименее активным и селективным оказался цеолит H-Y, на котором суммарный выход пиридинов **3**, **4** составляет 39%. Это может быть обусловлено высокой концентрацией присутствующих в цеолите H-Y кислотных центров, которые способствуют протеканию побочных реакций, приводящих к образованию “тяжелых” продуктов и дезактивации катализатора.

В составе продуктов реакции аммиака с глицерином **1** в присутствии микропористых цеолит-

<sup>1</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

<sup>2</sup> Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, Уфа, Россия

\*E-mail: graskildina444@mail.ru

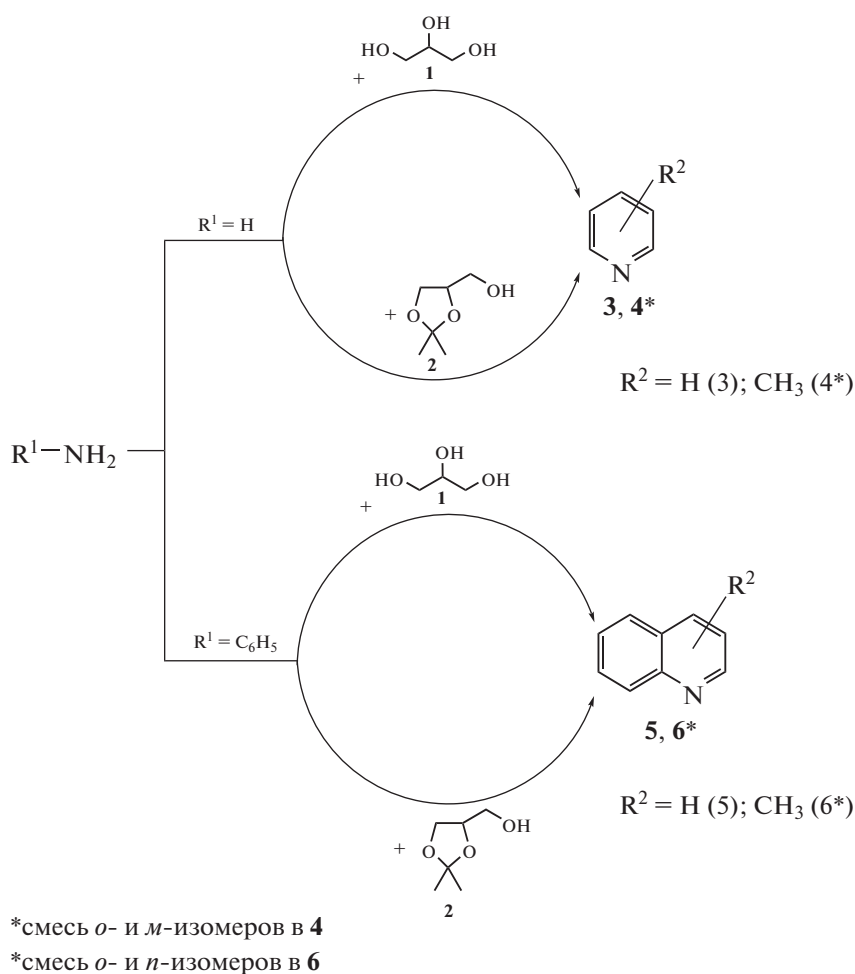


Схема 1.

ных катализаторов (кроме цеолита H-Y) преобладает пиридин **3**. На катализаторе H-Y, относящемуся к наиболее широкопористым цеолитам, образуется больше метилпиридинов **4** (соотношение продуктов **3** : **4** составляет 0.56). Максимальный выход пиколинов **4** (50%) был достигнут на иерархическом цеолите H-Ymmmm, в мезопорах которого отсутствуют пространственные затруднения для образования и диффузии метилпиридинов.

В реакции глицерина с анилином неожиданно лучшие результаты получены при использовании цеолита H-Ymmmm. Высокая каталитическая активность и селективность цеолита H-Ymmmm обусловлена, очевидно, присутствием в его пористой структуре мезо- и макропор, что позволяет снизить диффузионные ограничения для перемещения молекул реагентов к активным центрам катализатора и создать условия для образования объемных молекул продуктов реакции хинолинов.

Полученные результаты по выходу хинолинов **5** позволили впервые определить изменение ката-

литической активности микропористых цеолитов в ряду H-ZSM-5 > H-Beta > H-Y.

Реакция золькетала **2** с аммиаком и анилином в присутствии изученных цеолитных катализаторов идет с меньшими выходами целевых продуктов **3–6** (табл. 2).

Мы впервые определили возможность и эффективность использования смеси реагентов **1** и **2** в реакциях с аммиаком и анилином. Из полученных данных (рис. 1) следует, что при мольном соотношении реагентов **1** : **2** = 3 : 1 выходы целевых гетероциклов **3** и **5** близки к таковым для чистого глицерина **1**.

Это существенно важно для развития препаративного синтеза практически ценных соединений **3** и **5**. Для их образования с выходами более 50% можно успешно использовать смесь триола **1** и его кетали **2** в массовом соотношении 2 : 1 (мольное соотношение 3 : 1).

**Таблица 1.** Влияние температуры реакции на выход N-гетероциклов 3–6

Реагенты	Температура, °С	Продукты (выход, %)		
NH <sub>3</sub>	1	350	3 (18)	4 (21)
		400	3 (28)	4 (14)
		450	3 (26)	4 (50)
		500	3 (37)	4 (42)
	2	350	3 (9)	4 (4)
		400	3 (2)	4 (9)
		450	3 (6)	4 (13)
		500	3 (4)	4 (16)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	1	350	5 (15)	6 (10)
		400	5 (32)	6 (7)
		450	5 (75)	6 (3)
		500	5 (74)	6 (9)
	2	350	5 (14)	6 (9)
		400	5 (24)	6 (9)
		450	5 (31)	6 (13)
		500	5 (37)	6 (11)

Примечание. Условия: катализатор H-Ymmm; мольное соотношение аммиак : глицерин 1 либо золькеталь 2 равно 12 : 1; объемная скорость 5 ч<sup>-1</sup>, мольное соотношение анилин : глицерин 1 либо золькеталь 2 равно 1 : 3; объемная скорость 0.2 ч<sup>-1</sup>.

**Таблица 2.** Влияние типа катализатора на выход N-гетероциклов 3–6

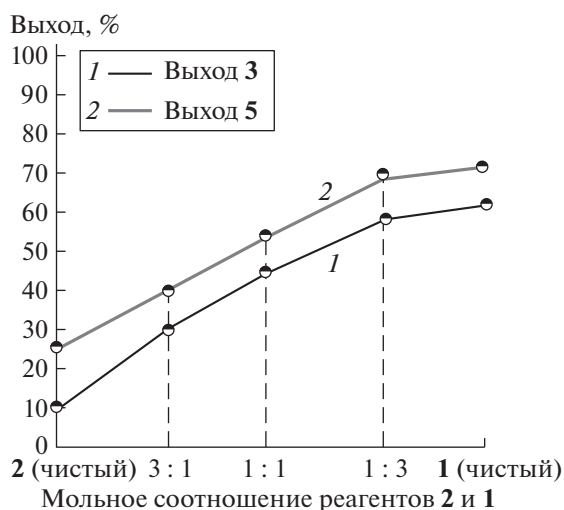
Реагенты	Катализатор	Продукты (выход, %)		
NH <sub>3</sub>	1	H-Y	3 (14)	4 (25)
		H-Beta	3 (47)	4 (23)
		H-ZSM-5	3 (65)	4 (29)
		H-Ymmm	3 (26)	4 (50)
	2	H-Y	3 (11)	4 (8)
		H-Beta	3 (12)	4 (19)
		H-ZSM-5	3 (11)	4 (4)
		H-Ymmm	3 (6)	4 (13)
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	1	H-Y	5 (25)	6 (16)
		H-Beta	5 (44)	6 (20)
		H-ZSM-5	5 (50)	6 (24)
		H-Ymmm	5 (73)	6 (3)
	2	H-Y	5 (13)	6 (10)
		H-Beta	5 (23)	6 (9)
		H-ZSM-5	5 (28)	6 (2)
		H-Ymmm	5 (32)	6 (10)

Примечание. Условия: 450°С; 1 г катализатора; мольное соотношение аммиак : глицерин 1 либо золькеталь 2 равно 12 : 1; объемная скорость 5 ч<sup>-1</sup>; мольное соотношение анилин : глицерин 1 либо золькеталь равно 1 : 3, объемная скорость 0.2 ч<sup>-1</sup>.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе изучены различные цеолиты в H-форме: Y (мольное соотношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5, синтезирован по методике [14]), Beta (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 18, синтезирован в ОАО “Ангарский завод катализаторов и органического синтеза”), H-ZSM-5

(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30, получен в ООО “Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов”); иерархический цеолит с микро-мезомакропористой структурой Ymmm (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 7) синтезирован по методике [15]. Перед каталитическими испытаниями образцы цеолитов подвергали термообработке в атмосфере воздуха при 350°С в течение 4 ч.



**Рис. 1.** Влияние мольного соотношения соединений 1 и 2 на выход продуктов 3 и 5. Условия: для синтеза соединения 3 катализатор H-ZSM-5, для синтеза соединения 5 катализатор H-Ymmm; температура 450°С.

Синтез пиридинов 3 и 4 осуществляли взаимодействием спиртов (глицерина 1 либо золькетала 2) с 25%-ым водным раствором аммиака в проточном реакторе с неподвижным слоем цеолитного катализатора (1 г) при 350–500°С, атмосферном давлении, объемной скорости подачи сырья (w) 5 ч<sup>-1</sup>, мольном соотношении глицерин 1 (либо золькеталь 2) : NH<sub>3</sub>, равном 1 : 12.

Синтез хинолинов 5 и 6 осуществляли реакцией анилина с 20%-м водным раствором глицерина 1 (либо золькетала 2) в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора (1 см<sup>3</sup>) при 350–500°С, атмосферном давлении, объемной скорости подачи сырья (w) 0.2 ч<sup>-1</sup>, мольном соотношении глицерин 1 (либо золькеталь 2) : анилин, равном 1 : 3.

После окончания реакций синтеза реактор продували азотом. Продукты реакций, собранные в охлаждаемый льдом приемник, экстрагировали хлористым метиленом и анализировали с помощью газожидкостной хроматографии.

Идентификацию продуктов реакций осуществляли с помощью хромато-масс-спектрометрии и ЯМР  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shimizu S., Watanabe N., Kataoka T., Shoji T., Abe N., Morishita S., Ichimura H. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2012. Weinheim. P. 1–34.
2. Krishna M.K., Narender N. Synthesis of *N*-heterocyclic Compounds Over Zeolite Molecular Sieve Catalysts: an Approach Towards Green Chemistry // Catal. Sci. Technol. 2012. V. 2. P. 471–487.
3. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (2002). 4th Edition. New York, John Wiley & Sons, Inc., 2002. V. 20. P. 582–602.
4. Hossain M., Kumar N.A. A Review on Heterocyclic Synthesis and Their Application in Medicinal Chemistry of Imidazole Moiety // Science Journal of Chemistry. 2018. V. 6 (5). P. 83–94.
5. Taylor A.P., Robinson R.P., Fobian Y.M., Blakemore D.C., Jones L.H., Fadeyi O. Modern Advances in Heterocyclic Chemistry in Drug Discovery // Organic & Biomolecular Chemistry. 2016. V. 14 (28). P. 6611–6637.
6. Nainwal L.M., Tasneem S., Akhtar W., Verma G., Khan M.F., Parvez S., Shaquiquzzaman M., Akhter M., Alam M.M. Green Recipes to Quinoline: A Review // European Journal of Medicinal Chemistry. 2019. V. 164. P. 121–170.
7. Luo C.-W., Feng X.-Y., Chao Z.-S. Microwave-Accelerated Direct Synthesis of 3-picoline from Glycerol through a Liquid Phase Reaction Pathway // New Journal of Chemistry. 2016. V. 40 (10). P. 8863–8871.
8. Luo C.-W., Huang C., Li A., Yi W.-J., Feng X.-Y., Xu Z.-J., Chao Z.-S. Influence of Reaction Parameters on the Catalytic Performance of Alkaline-Treated Zeolites in the Novel Synthesis of Pyridine Bases from Glycerol and Ammonia // Ind. Eng. Chem. Res. 2016. V. 55 (4). P. 893–911.
9. Luo C.-W., Zhao Y., Jiang F.-L., Lei B., Chao Z.-S., Li X.-Y. Effect of Reaction and Regeneration on the Production of Pyridine Bases through Glycerol and Ammonia Route // Journal of Materials and Applications. 2017. V. 6. P. 35–42.
10. Bayramoğlu D., Gürel G., Sinağ A., Güllü M. Thermal Conversion of Glycerol to Value-added Chemicals: Pyridine Derivatives by One-pot Microwave-assisted Synthesis // Turkish Journal of Chemistry. 2014. V. 38. P. 661–670.
11. Li A., Huang C., Luo C.-W., Yi W.-J. and Chao Z.-S. High-efficiency Catalytic Performance over Mesoporous Ni/beta Zeolite for the Synthesis of Quinoline from Glycerol and Aniline // RSC Adv. 2017. V. 7. P. 9551.
12. Saggadi H., Luart D., Thiebault N., Polaert I., Estel L., Len C. Quinoline and Phenanthroline Preparation Starting from Glycerol via Improved Microwave-assisted Modified Skraup Reaction // RSC Advances. 2014. V. 4. P. 21456–21464.
13. Максимов А.Л., Нехаев А.И., Рамазанов Д.Н., Аруничева Ю.А., Дзюбенко А.А., Хаджиев С.Н. Получение оксигенатных высокооктановых компонентов топлив на основе полиолов растительного происхождения // Нефтехимия. 2011. Т. 51 (1). С. 62–69.
14. Басимова Р.А., Кутенов Б.И., Павлов М.Л., Павлова И.Н., Травкина О.С., Хазипова А.Н. Патент РФ № 2456238, 2010.
15. Travkina O.S., Agliullin M.R., Filippova N.A., Khazipova A.N., Danilova I.G., Grigor'eva N.G., Narender N., Pavlov M.L., Kutepov B.I. // RSC Advances. 2017. V. 7. P. 32581–32590.

## SYNTHESIS OF PYRIDINES AND QUINOLINES BY HETEROGENEOUS CATALYTIC CONDENSATION OF AMMONIA AND ANILINE WITH GLYCERIN AND ITS ISOPROPYLIDENE DERIVATIVE

A. V. Bayburtli<sup>a</sup>, N. G. Grigorieva<sup>b</sup>, G. Z. Raskil'dina<sup>a,#</sup>, S. S. Zlotsky<sup>a</sup>, and B. I. Kutepov<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russian Federation

<sup>b</sup> Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: graskildina444@mail.ru

Presented by Academician of the RAS M.S. Yunusov 27.08.2019

The synthesis of pyridines and quinolines by condensation of ammonia and aniline with glycerin and its isopropylidene derivative on zeolite catalysts with different pore sizes and acidity was studied. The effect of technological parameters (temperature, type of catalyst, ratio of starting reagents) on the yield of products (pyridine, a mixture of *o*- and *p*-methylpyridines, or quinoline and a mixture of *o*- and *p*-methylquinolines) was studied.

**Keywords:** pyridine, quinoline, ammonia, aniline, glycerin, zeolites