

УДК 544.472.2+547.831.3+547.821.2

## МЕЗОПОРИСТЫЕ АЛЮМОСИЛИКАТЫ В СИНТЕЗЕ N-ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ<sup>1</sup>

© 2019 г. Н. Г. Григорьева<sup>1, 2, \*</sup>, М. Р. Аглиуллин<sup>1, 2</sup>, С. А. Костылева<sup>1</sup>, С. В. Бубеннов<sup>1</sup>,  
В. Р. Бикбаева<sup>2</sup>, А. Р. Гатаулин<sup>1</sup>, Н. А. Филиппова<sup>1</sup>, Б. И. Кутепов<sup>1, 2</sup>, Нама Нарендер<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра РАН,  
просп. Октября, 141, Уфа, 450075, Россия

<sup>2</sup>ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
ул. Космонавтов, 1, Уфа, 450062, Россия

<sup>3</sup>CSIR-Indian Institute of Chemical Technology Uppal Road, Telangana State,  
Tarnaka, Hyderabad, 500 007, India

\*E-mail: ngg-ink@mail.ru

Поступила в редакцию 09.08.2018 г.

После доработки 15.10.2018 г.

Принята к публикации 19.10.2018 г.

Исследованы каталитические свойства образцов аморфного мезопористого алюмосиликата ASM с различным мольным соотношением Si/Al (40, 80, 160) в синтезе практически важных пиридинов (взаимодействием спиртов C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub> с формальдегидом и аммиаком, циклоконденсацией ацетальдегида и пропаналя с аммиаком), диалкилхинолинов и алкилтетрагидрохинолинов (реакцией анилина с альдегидами C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>) и алкилдигидрохинолинов (взаимодействием анилина с кетонами – ацетоном, ацетофеноном). Установлено, что наибольшую активность и селективность в указанных реакциях проявляет мезопористый алюмосиликат ASM с мольным соотношением Si/Al = 40, обладающий максимальной кислотностью среди изученных образцов.

**Ключевые слова:** мезопористый алюмосиликат ASM, циклоконденсация с аммиаком/аминами, пиридины, хинолины, гидрохинолины, тетрагидрохинолины

**DOI:** 10.1134/S0453881119020023

### ВВЕДЕНИЕ

Азотсодержащие гетероциклические соединения представляют собой обширный класс органических веществ, многие из которых имеют практическое значение. Среди наиболее востребованных – пиридины и хинолины. Главными потребителями пиридинов являются полимерная, химическая, фармацевтическая и другие отрасли промышленности. За 150 лет после открытия пиридина были найдены и получены сотни эффективных лекарственных препаратов [1] и поиск новых лекарственных форм пиридинового ряда продолжается до сих пор [2–4]. Алкилпиридины, в частности, α-пиколин (2-метилпиридин), γ-пиколин (4-метилпиридин) и 5-этил-2-метилпиридин, используются в качестве сырья для производства 2-винилпиридина, 4-винилпиридина, 2-метил-5-винилпиридина, на основе которых изготавливаются латексы для пропитки шинного корда, ионообменные смолы, кинофото-материалы [5–7]. Кроме того, алкилпиридины –

это сырье для производства химических средств защиты растений от сорняков, вредителей и различного рода болезней [8, 9]. На основе замещенных пиридинов синтезированы экстрагенты, ингибиторы коррозии металлов, растворители, поверхностно-активные вещества, ускорители вулканизации каучука и т.д. [9–12].

Производные хинолина служат важными интермедиатами в синтезе биологически активных соединений и гербицидов [13]. Известен целый ряд противомаларийных [14, 15], антибактериальных, антисептических, противотуберкулезных средств [16], противораковых препаратов [17], приготовленных на основе хинолинов. Хинолиновый фрагмент содержится в некоторых широко используемых антибиотиках [18].

Для синтеза как пиридинов, так и хинолинов разработано много способов. Промышленно значимые методы получения N-гетероциклических соединений заключаются, в основном, в конденсации различных карбонильных соединений с аммиаком или аминами под действием кислот или оснований [19]. Для указанных процессов характерно формирование значительного количе-

<sup>1</sup> Английская версия статьи Григорьевой Н.Г. и др. будет опубликована в № 2 -2019 “Kinetics and Catalysis”.

ства побочных продуктов, в результате чего целевые продукты образуются не селективно, поэтому создание высокоселективных гетерогенно-каталитических способов производства N-гетероциклических соединений представляет собой важную и актуальную задачу.

Последние годы для синтеза N-гетероциклических соединений активно используют цеолитные катализаторы [20], которые дают много преимуществ при превращении вредных экологически опасных процессов циклоконденсации карбонильных соединений с аммиаком в “зеленые” химические производства. Следует, однако, отметить, что существенными недостатками цеолитов является их быстрая дезактивация из-за блокировки микropор кристаллической решетки продуктами реакции и коксом. Кроме того, микropористая структура цеолита ограничивает или затрудняет возможность синтеза объемных молекул с диаметром около и более 1 нм.

Новый подход к гетерогенно-каталитическому синтезу N-гетероциклических соединений – использование в качестве катализаторов мезопористых материалов, которые, как мы предполагали, позволят уменьшить транспортные затруднения для передвижения объемных молекул реагентов и продуктов реакции. Кроме того, в мезопорах концентрация реагирующих молекул может быть выше, что приведет к росту числа актов химического взаимодействия реагентов и увеличению степени их превращения. А для таких объемных молекул, как алкил(арил)хинолины, только в мезопорах и создаются условия для их синтеза.

Для синтеза базовых N-гетероциклических соединений – пиридинов и хинолинов – мы использовали аморфные мезопористые алюмосиликаты (ASM), получение которых золь–гель-методом было описано нами ранее [21, 22]. Указанные мезопористые материалы характеризуются узким распределением мезопор размером 2–5 нм и обладают кислотностью.

Целью настоящей работы было изучение каталитических свойств образцов аморфного мезопористого алюмосиликата ASM с различным мольным соотношением Si/Al (40, 80, 160) в синтезе пиридина и его алкилпроизводных различными способами: взаимодействием спиртов C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub> с формальдегидом и аммиаком, циклоконденсацией карбонильных соединений (уксусного альдегида, пропионового альдегида) с аммиаком, а также исследование активности и селективности мезопористого алюмосиликата ASM в синтезе алкилхинолинов, алкилтетрагидрохинолинов и алкилдигидрохинолинов реакцией анилина с альдегидами и кетонами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы и реагенты*

Для синтеза пиридинов использовали спирты (этанол 96%, *n*-пропанол 99%, *n*-бутанол 99%, *n*-пентанол 99%, “Acros”), водные растворы формальдегида (37%, “Acros”) и аммиака (28%, ч. д. а., “Сигма Тек”), уксусный альдегид (99.5%, “Acros”), пропионовый альдегид (99%, “Acros”). Алкилхинолины, алкилтетрагидрохинолины и алкилдигидрохинолины получали из анилина (99.8%, “Acros”) и карбонильных соединений (“Acros”): пропионового альдегида (99%), масляного альдегида (99%), ацетофенона (98%). Реагенты применяли без дополнительной очистки.

### *Катализаторы*

Мезопористые алюмосиликаты синтезировали с помощью разработанного нами способа, основанного на золь–гель-методе [21, 22]. Источником кремния был тетраэтилортосиликат (ТЭОС) (98%, “Acros Organics”), источником алюминия – Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O (99%, “Merck”), растворителем служил этиловый спирт (98%). Были получены образцы мезопористых алюмосиликатов ASM с мольным соотношением Si/Al = 40, 80, 160, обозначенные как ASM-40, ASM-80, ASM-160 соответственно. Приготовленные алюмосиликаты ASM измельчали до порошков фракционного состава <100 мкм.

### *Физико-химические исследования катализаторов*

Химический состав полученных алюмосиликатов исследовали методом рентгенфлуоресцентной спектроскопии на приборе EDX-720/900hs (“Shimadzu”, Япония).

Фазовый состав образцов анализировали на дифрактометре D8 Advance (“Bruker”, Германия) в монохроматизированном CuKα-излучении в области углов от 5° до 40° по 2θ с шагом 0.5 град/мин и временем накопления в каждой точке 20 с.

Состояние алюминия в прокаленных образцах оценивали по спектрам ЯМР <sup>27</sup>Al. Спектры регистрировали на ЯМР-спектрометре Avance-400 (“Bruker”, Германия) с многоядерным датчиком SD4 в условиях простого одноимпульсного эксперимента при вращении образцов под магическим углом (~10<sup>4</sup> Гц) в роторах из диоксида циркония. Внешний стандарт – водный раствор AlCl<sub>3</sub> с концентрацией 1 моль/л.

Характеристики пористой структуры определяли с помощью низкотемпературной адсорбции–десорбции азота (77 К) на сорбтометре ASAP-2020 (“Micromeritics”, США). Перед анализом образцы вакуумировали 6 ч при 350°C.

Кислотные свойства алюмосиликатов изучали методом инфракрасной (ИК) спектроскопии с использованием низкотемпературной адсорбции мо-

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики образцов мезопористых алюмосиликатов

Образец	Si/Al	Объем пор, см <sup>3</sup> /г		Удельная поверхность $S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	Средний размер пор $D$ , нм	Концентрация кислотных центров, мкмоль/г	
		$V_{\text{микро}}$	$V_{\text{мезо}}$			ЛКЦ	БКЦ
ASM-40	40	0.05	0.50	670	4	162	50
ASM-80	80	0.05	0.71	640	4	119	27
ASM-160	120	0.05	0.80	520	4	74	15

лекулы-зонда CO. Инфракрасные спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре FTIR-8400 (“Shimadzu”, Япония) в области 700–6000 см<sup>-1</sup>.

#### Синтез пиридинов и хинолинов

**Синтез пиридинов** осуществляли взаимодействием спиртов (этанол, *n*-пропанол, *n*-бутанол, *n*-пентанол) с формальдегидом и аммиаком в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора (1 г) при 300–400°C, атмосферном давлении, объемной скорости подачи сырья ( $w$ ) 7 ч<sup>-1</sup>, мольном соотношении ROH : CH<sub>2</sub>O : NH<sub>3</sub>, равном 1.0 : 0.8 : 1.5. После окончания реакции реактор продували азотом. Продукты реакции, собранные в охлаждаемый льдом приемник, экстрагировали диэтиловым эфиром и анализировали с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

**5-Этил-2-метилпиридин** синтезировали реакцией уксусного альдегида с аммиаком в автоклаве при 150°C и мольном соотношении CH<sub>3</sub>COH : NH<sub>3</sub> = 1 : 3. Содержание катализатора – 10 мас. %, время реакции – 5 ч. Продукты реакции экстрагировали хлористым метилом и анализировали с помощью ГЖХ. Реакционную массу отфильтровывали от катализатора и хроматографировали на колонке (30 г SiO<sub>2</sub>, 200 мм), элюент – смесь гексан–этилацетат (20 : 80).

**2-Этил-3,5-диметилпиридин** получали взаимодействием пропионового альдегида с аммиаком в проточном реакторе при 300°C, атмосферном давлении,  $w = 5.2$  ч<sup>-1</sup> и мольном соотношении пропаналь : NH<sub>3</sub> = 1 : 3. Продукты реакции экстрагировали диэтиловым эфиром и анализировали методом ГЖХ.

ГЖХ-анализ пиридинов проводили на хроматографе Vega Series 2 GC-6000 (“Carlo Erba Strumentazione”, Италия) с пламенно-ионизационным детектором (насадочная колонка 3 м, фаза 15% ПЭГ-6000 на Хроматоне), температура анализа 50–200°C с программированным нагревом со скоростью 8°C/мин, температура детектора – 200°C, температура испарителя – 200°C, газ-носитель – гелий (30 мл/мин).

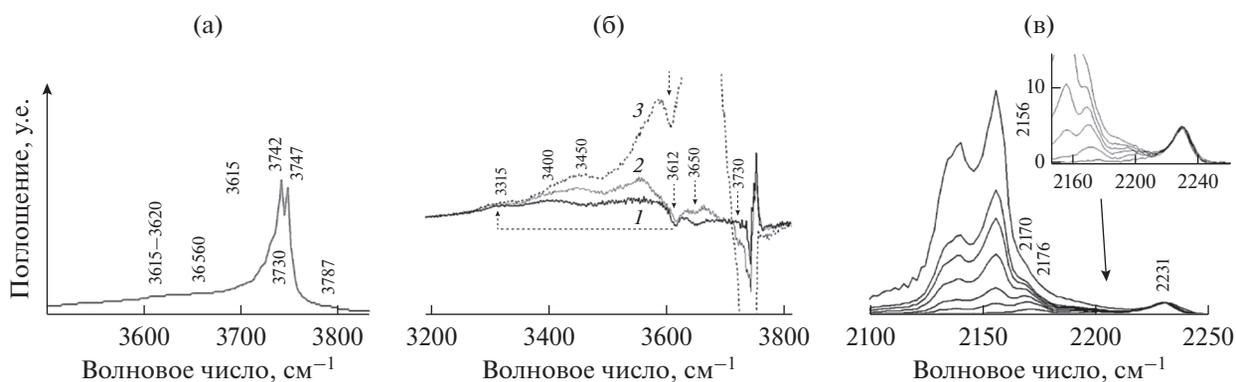
**Диалкилхинолины и диалкилтетрагидрохинолины** синтезировали реакцией анилина с альдегидами (C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>) в автоклаве при 160°C и атмосферном давлении 6 ч, содержание катализатора – 20 мас. %, мольное соотношение анилин : альдегид = 1 : 2. После окончания реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры, ампулу вскрывали. Реакционную массу отфильтровывали от катализатора и хроматографировали на колонке (SiO<sub>2</sub>, элюент – гексан → смесь гексан–этилацетат).

**Алкилдигидрохинолин** получали взаимодействием анилина с ацетофеноном в автоклаве при 130°C и атмосферном давлении 5 ч, содержание катализатора – 30 мас. %, мольное соотношение анилин : ацетофенон = 1 : 2. После окончания реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры, ампулу вскрывали. Реакционную массу отфильтровывали от катализатора и хроматографировали на колонке (SiO<sub>2</sub>, элюент – гексан → смесь гексан–этилацетат).

Продукты реакции (диалкилхинолины, диалкилтетрагидрохинолины, алкилдигидрохинолины) анализировали с помощью ГЖХ на хроматографе GC-9A (“Shimadzu”, Япония), пламенно-ионизационный детектор, насадочная колонка 3 м, фаза SE-30, программированный нагрев 50–250°C, газ-носитель – гелий.

Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре GCMS-QP2010Plus (“Shimadzu”, Япония), фаза SPB-5, капиллярная колонка 30 м × 0.25 мм, газ-носитель – гелий, температура программирования 40–300°C, температура ионного источника – 200°C, энергия ионизации – 70 эВ).

Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C, гомо- и гетероядерные методики COSY, HSQC, HMBC регистрировали на приборах Avance-400 (“Bruker”, Германия, рабочая частота для <sup>1</sup>H – 400.13 МГц; для <sup>13</sup>C – 100.62 МГц) и Avance III 500 HD Ascend (“Bruker”, Германия, рабочая частота для <sup>1</sup>H – 500.17 МГц; для <sup>13</sup>C – 125.78 МГц), растворитель – CDCl<sub>3</sub>.



**Рис. 1.** ИК-спектр образца ASM-80 в области колебаний поверхностных гидроксильных групп (а); разностные ИК-спектры в области валентных колебаний поверхностных гидроксильных групп для образца ASM-80 при давлении CO, равном 0.2 (1), 0.3 (2) и 5 (3) Торр (б); ИК-спектры CO, адсорбированного на образце ASM-80, в области валентных колебаний карбонильных групп при увеличении давления CO в интервале от 0.1 до 10 Торр (в).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Физико-химические свойства катализаторов

Физико-химические свойства мезопористого алюмосиликата были детально изучены нами в [21, 22]. Информация о характеристиках пористой структуры и кислотных свойствах представлена в табл. 1.

Образцы ASM характеризуются узким распределением мезопор по размеру от 2 до 5 нм, объем мезопор находится в интервале 0.50–0.80 см<sup>3</sup>/г, удельная поверхность, рассчитанная по БЭТ, составляет 520–670 м<sup>2</sup>/г.

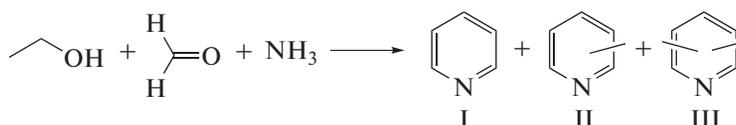
На поверхности исследованных образцов ASM обнаружены Бренстедовские (БКЦ) и Льюисовские (ЛКЦ) группы. На рис. 1 приведены ИК-спектры образца ASM-80 в области валентных колебаний OH-групп до и после адсорбции CO. В ИК-спектре (рис. 1а, б) наблюдаются полосы поглощения (п. п) нескольких типов гидроксильных групп: сильные БКЦ I-типа (величина сдвига  $\Delta\nu_{\text{OH}} = 300 \text{ см}^{-1}$ ), относящиеся к мостиковым Si–O(H)–Al-группам, и сильные БКЦ II-типа (величина сдвига  $\Delta\nu_{\text{OH}} = 270\text{--}320 \text{ см}^{-1}$ ), принадлежащие к группам Si–O(H)...Al<sup>3+</sup> или Al–O(H)–Al. Кроме того, на поверхности образцов присутствуют также слабокислые силанольные группы (п. п при 3742 и 3747 см<sup>-1</sup> в ИК-спектре до адсорбции CO, величина сдвига  $\Delta\nu_{\text{OH}} = 90\text{--}150 \text{ см}^{-1}$ ).

По данным ИК-спектроскопии адсорбированного CO на поверхности образцов наблюдаются 3 типа Льюисовских кислотных центров. В ИК-спектре (рис. 1в) присутствуют п. п 2223 и

2231 см<sup>-1</sup>, характерные для комплексов с CO с ионами Al<sup>3+</sup> в пентаэдрической координации, являющихся типичными структурными дефектами алюмосиликатов и цеолитов, п. п 2210–2212 см<sup>-1</sup>, относящиеся к ЛКЦ средней силы, и п. п 2202–2200 и 2190 см<sup>-1</sup>, принадлежащие комплексу CO с ионами Al<sup>3+</sup>, по-видимому, кластеров оксида алюминия. Типы кислотных центров близки к тем, что наблюдаются для аморфных алюмосиликатов [23]. Максимальной концентрацией как БКЦ, так и ЛКЦ обладает образец ASM-40. На образцах ASM-80 и ASM-160 концентрация кислотных центров ниже (табл. 1).

### Каталитические свойства мезопористого алюмосиликата ASM в синтезе N-гетероциклических соединений

**Синтез пиридинов реакцией спиртов C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub> с формальдегидом и аммиаком.** Синтез пиридина и его метилпроизводных проводили реакцией этанола с формальдегидом и аммиаком, впервые осуществленной под действием цеолитов ZSM-5 [24]. Как на цеолитных катализаторах, так и на аморфных мезопористых алюмосиликатах ASM основными продуктами этой реакции являются пиридин (I), пиколины (2-, 3- и 4-метилпиридины) (II) и лутидины (диметилпиридины) (III) (схема 1). В составе пиколинов до 80% приходится на долю 3-метилпиридина, в составе лутидинов преобладает 3,5-изомер. Кроме этого, образуются более “тяжелые”, чем диметилпиридины, соединения.



**Таблица 2.** Синтез пиридинов на мезопористых алюмосиликатах ASM реакцией этанола, формальдегида и аммиака\*

Катализатор	T, °C	Конверсия спирта, %	Селективность, %				Ссылка
			пиридин (I)	пиколины (II)	лутидины (III)	тяжелые	
ASM-40	300	50	19	57	18	6	Настоящая работа
ASM-80	300	30	20	56	22	2	»
ASM-160	300	10	24	49	25	2	»
ASM-40	400	80	18	47	24	11	»
H-ZSM-5** (Si/Al = 150)	420	72.5	53	32	15	Не определяли	24
Pb-ZSM-5**	400	44.9	53	32	15	Не определяли	24

\* Условия реакции: мольное соотношение  $C_2H_5OH : CH_2O : NH_3 = 1.0 : 0.8 : 1.5$ ,  $w = 7 \text{ ч}^{-1}$ .  
 \*\*  $w = 0.5 \text{ ч}^{-1}$ .

### Схема 1.

Результаты изучения каталитических свойств мезопористых алюмосиликатов ASM (с мольным соотношением Si/Al = 40, 80 и 160), отличающихся кислотными характеристиками, в реакции этанола, формальдегида и аммиака, приведены в табл. 2.

Установлено, что наиболее активен в реакции мезопористый алюмосиликат ASM-40. Конверсия этанола на образцах мезопористых алюмосиликатов падает в ряду ASM-40 > ASM-80 > ASM-160, что связано с уменьшением концентрации кислотных центров за счет понижения доли атомов Al в каркасе алюмосиликата. Полученные данные показывают, что каталитические системы ASM проявляют активность в исследуемой реакции только при наличии в них определенного количества сильных кислотных центров. Уменьшение концентрации БКЦ ниже определенного уровня приводит к потере активности катализатора, которую не может восполнить доступность центров.

В продуктах реакции, образующихся под действием изученных катализаторов, преобладают пиколины (преимущественно 3-метилпиридин) – 49–57%. Наиболее селективно пиколины образуются на образцах мезопористых алюмосиликатов с мольным соотношением Si/Al, равным 40 и 80. Повышение соотношения каркасных атомов образцов алюмосиликатов Si/Al от 40 до 160 приводит к росту селективности по пиридину и лутидинам, а селективность образования пиколинов и “тяжелых” соединений снижается.

Активность и селективность мезопористых алюмосиликатов ASM мы сравнили со свойствами микропористых катализаторов – цеолитов H-ZSM-5 и Pb-ZSM-5 [24]. Из приведенных в

табл. 2 данных видно, что конверсия этанола при близких температурах (400 и 420°C) на мезопористом алюмосиликате ASM-40 несколько выше, чем на наиболее активном цеолите H-ZSM-5. Учитывая, что опыты на образце ASM-40 проводили при большей объемной скорости подачи сырья ( $7 \text{ ч}^{-1}$ ), чем на цеолитах H-ZSM-5 и Pb-ZSM-5 ( $0.5 \text{ ч}^{-1}$ ), и что с уменьшением  $w$  конверсия спирта возрастает, можно достаточно уверенно говорить о высокой активности мезопористых алюмосиликатов ASM в синтезе пиридинов реакцией этанола, формальдегида и аммиака.

При сравнении состава продуктов, образующихся на цеолитных катализаторах и аморфных алюмосиликатах, видно, что реакционная масса, полученная на мезопористом алюмосиликате, обогащена метилпиридинами – пиколинами и лутидинами. Соотношение пиридин : пиколины : лутидины в продуктах, синтезированных в присутствии цеолитов H-ZSM-5 и Pb-ZSM-5, равно 1 : 0.6 : 0.3, в то время как для мезопористого алюмосиликата ASM-40 это соотношение составляет 1 : 3 : 1.

Представленные данные убедительно показывают возможность применения аморфных мезопористых алюмосиликатов, обладающих кислотными свойствами, в синтезе пиридинов реакцией этанола, формальдегида и аммиака. По активности образец мезопористого алюмосиликата ASM-40 не уступает цеолитным катализаторам H-ZSM-5 и Pb-ZSM-5, а суммарная селективность образования пиколинов и лутидинов на нем достигает 75–78%.

Реакция других спиртов – *n*-пропанола и *n*-бутанола – с формальдегидом и аммиаком проходит в присутствии мезопористых алюмосиликатов

**Таблица 3.** Синтез 3,5-диалкилпиридинов на мезопористом алюмосиликате ASM-40 и цеолитных катализаторах\*

Катализатор	Спирт	T, °C	Конверсия спирта, %	Селективность, %				Ссылка
				легкие	3,5-диалкилпиридины	другие ди- и триалкилпиридины	тяжелые	
ASM-40	<i>n</i> -Пропанол	300	25	3	97	—	—	Настоящая работа
ASM-40	<i>n</i> -Пропанол	350	45	5	84	11	—	»
ASM-40	<i>n</i> -Пропанол	400	70	6	79	15	—	»
ASM-40	<i>n</i> -Бутанол	300	22	3	86	11	—	»
ASM-40	<i>n</i> -Бутанол	400	62	11	63	26	—	»
ASM-40	<i>n</i> -Пентанол	400	20	25	40	25	10	»
H-Y	<i>n</i> -Пропанол	400	16	11	63	23	3	»
H-Y	<i>n</i> -Бутанол	400	14	30	41	28	1	»
La-ZSM-5**	<i>n</i> -Пропанол	400	88.6	25.1	72.2	2.7	Не опред.	25
H-ZSM-5***	<i>n</i> -Бутанол	400	91.2	12	69	19	Не опред.	26

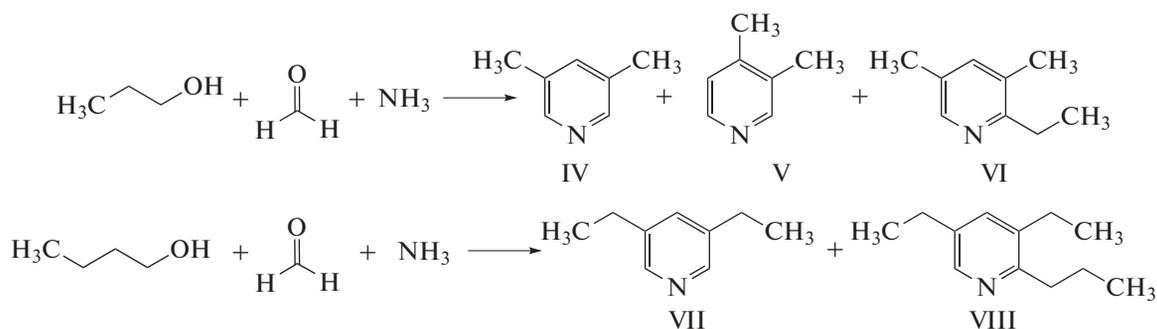
Прочерки означают, что соответствующие продукты не образуются.

\* Условия реакции: мольное соотношение ROH : CH<sub>2</sub>O : NH<sub>3</sub> = 1.0 : 0.8 : 3.0; 400°C, w = 7 ч<sup>-1</sup>.

\*\* C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH : CH<sub>2</sub>O : CH<sub>3</sub>OH : NH<sub>3</sub> = 1.0 : 0.4 : 0.9 : 6, 400°C, w = 0.5 ч<sup>-1</sup>.

\*\*\* C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH : CH<sub>2</sub>O : NH<sub>3</sub> = 1 : 1 : 6, 400°C, w = 0.5 ч<sup>-1</sup>.

ASM с образованием преимущественно 3,5-диалкилпиридинов (схема 2).



В случае *n*-пропанола основным продуктом реакции является 3,5-лутидин (IV), в случае *n*-бутанола – 3,5-диэтилпиридин (VII). Помимо диалкилпиридинов (IV) и (VII) в продуктах реакции присутствуют “легкие” соединения, среди которых идентифицированы как продукты линейной конденсации спирта, формальдегида и аммиака

(имины, пропил- и бутиламины, ацеталь), так и 3-метилпиридин. В реакции с *n*-пропанолом наряду с 3,5-лутидином (IV) образуется 3,4-лутидин (V) и смесь триалкилпиридинов с преобладающим содержанием 2-этил-3,5-диметилпиридина (VI). В реакции с *n*-бутанолом основной побочный продукт – 2-пропил-3,5-диэтилпиридин (VIII).

**Таблица 4.** Взаимодействие ацетальдегида с аммиаком на алюмосиликате ASM-40

Катализатор	Конверсия ацетальдегида, %	Селективность, %		
		2-метилпиридин (IX)	метилэтилпиридин (X)	тяжелые
ASM-40	60	3	88	9
H-Y	69	5	55	40

Условия реакции: уксусный альдегид : NH<sub>3</sub> = 1 : 3, 150°C, 10% катализатора.

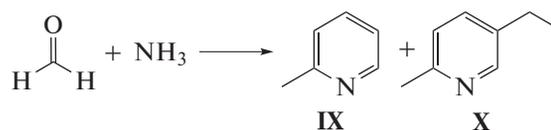
Приведенные в табл. 3 данные показывают, что образец мезопористого алюмосиликата ASM-40 проявляет высокую селективность в синтезе 3,5-диалкилпиридинов. В реакции *n*-пропанола с формальдегидом и аммиаком при 300°C селективность образования 3,5-лутидина составляет 97% при конверсии спирта 25%. С повышением температуры до 400°C конверсия спирта увеличивается до 70%, но в реакционной массе возрастает количество побочных соединений, в результате чего селективность образования диалкилпиридинов снижается. Аналогичные зависимости наблюдали при взаимодействии *n*-бутанола с формальдегидом и аммиаком: с повышением температуры от 300 до 400°C конверсия спирта возрастает с 22 до 62%, а селективность образования 3,5-диэтилпиридина падает с 86 до 63%.

Дальнейшее удлинение углеводородной цепи спирта (*n*-пентанол) приводит к ухудшению показателей реакции: даже при 400°C конверсия спирта не превышает 20%, образуется сложная смесь продуктов, в которой содержание 3,5-дипропилпиридина составляет 40%.

Сравнение каталитических свойств мезопористого алюмосиликата ASM-40 и микропористого цеолита H-Y с мольным соотношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5.0 (собственные данные) при взаимодействии *n*-пропанола/*n*-бутанола с формальдегидом и аммиаком показало, что на алюмосиликате ASM-40 селективность образования диалкилпиридинов и конверсия спирта выше (табл. 3). Появление большого количества побочных соединений на цеолите H-Y может быть связано со значительной концентрацией в нем неоднородных активных центров, в том числе сильных Бренstedовских кислотных центров.

При сопоставлении полученных в настоящей работе результатов с литературными данными видно (табл. 3), что мезопористый алюмосиликат ASM близок к цеолитам La-ZSM-5 (реакция *n*-пропанола с формальдегидом, метанолом и аммиаком, [25]) и H-ZSM-5 (взаимодействие *n*-бутанола с формальдегидом и аммиаком, [26]) по селективности образования диалкилпиридинов (IV) и (VII), но активность его ниже.

Реакции альдегидов с аммиаком приводят к образованию ди- и триалкилпиридинов. Одна из промышленно значимых реакций – взаимодействие уксусного альдегида с аммиаком с образованием 2-метил-5-этилпиридина (X), являющегося основным сырьем в производстве никотиновой кислоты и 2-метил-5-винилпиридина (схема 3).

**Схема 3.**

Известно, что в промышленности метилэтилпиридин (X) получают реакцией паральдегида (тримера ацетальдегида) с аммиаком в жидкой фазе при 200–250°C и 5–10 МПа в присутствии солей аммония (например, ацетата аммония) или уксусной кислоты. Выход метилэтилпиридина по этой реакции достигает 60% [19].

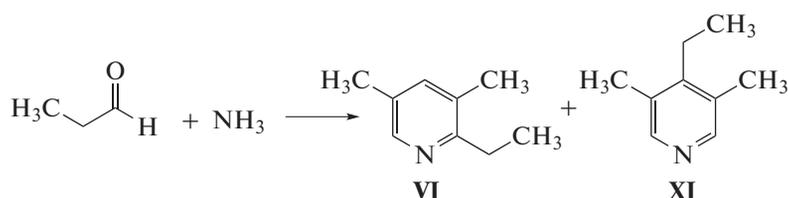
**Реакция уксусного альдегида с аммиаком** на мезопористом алюмосиликате ASM-40 проходит с формированием преимущественно метилэтилпиридина (X), селективность образования которого в указанных условиях составляет 88% при конверсии ацетальдегида 60%. В небольшом количестве обнаружен 2-метилпиридин (IX). На микропористом цеолите H-Y, с которым мы сравнивали алюмосиликат ASM-40, конверсия уксусного альдегида выше – 69%, что обусловлено большей кислотностью катализатора H-Y (табл. 4). Повидимому, этими же причинами объясняется меньшая селективность цеолита H-Y (в 1.8 раза ниже, чем на образце ASM-40) и появление значительного количества “тяжелых” соединений, представляющих собой различные ди- и триалкилпиридины. Сравнение полученных нами результатов с литературными данными показывает, что выход метилэтилпиридина (X) (53%) близок к промышленным показателям.

**Реакция пропионового альдегида с аммиаком** приводит к образованию смеси моно-, ди- и триалкилпиридинов, среди которых основным является 2-этил-3,5-диметилпиридин (VI) (схема 4).

**Таблица 5.** Синтез 2-этил-3,5-диметилпиридина (VI) в присутствии цеолитных катализаторов

Катализатор	$T, ^\circ\text{C}$	Конверсия пропионового альдегида, %	Селективность образования, %					
			легкие	пиридин (I), пиколины	2,6-лутидин	2-этил-3,5-диметилпиридин (VI)	4-этил-3,5-диметилпиридин (XI)	тяжелые
H-Y	300	85	26	8	—	43	8	15
ASM-40	150	70	23	15	10	40	9	3
ASM-40	300	91	24	4	5	41	16	10

Условия реакции: мольное соотношение пропионовый альдегид : аммиак = 1 : 3,  $w = 7 \text{ ч}^{-1}$ .  
 Прочерк означает, что соответствующий продукт не образуется.

**Схема 4.**

В продуктах реакции помимо 2-этил-3,5-диметилпиридина (VI) идентифицированы имины (обозначены “легкие”), пиридин (I), 3- и 4-метилпиридины, диметилпиридины, 3,5-диметил-4-этилпиридин и более “тяжелые”, чем 4-этил-3,5-диметилпиридин (XI), соединения. Конверсия пропионового альдегида и состав продуктов, формирующихся на различных образцах цеолитных катализаторов, приведены в табл. 5.

В изученных условиях (150–300°C,  $7 \text{ ч}^{-1}$ ) конверсия пропионового альдегида на алюмосиликате ASM-40 достигает 70–91%, селективность по 2-этил-3,5-диметилпиридину (VI) составляет 40–41%, количество “тяжелых” соединений не превышает 10%. Наиболее селективно 2- и 4-этил-3,5-диметилпиридины (VI) и (XI) образуются при 300°C (суммарная селективность 57%).

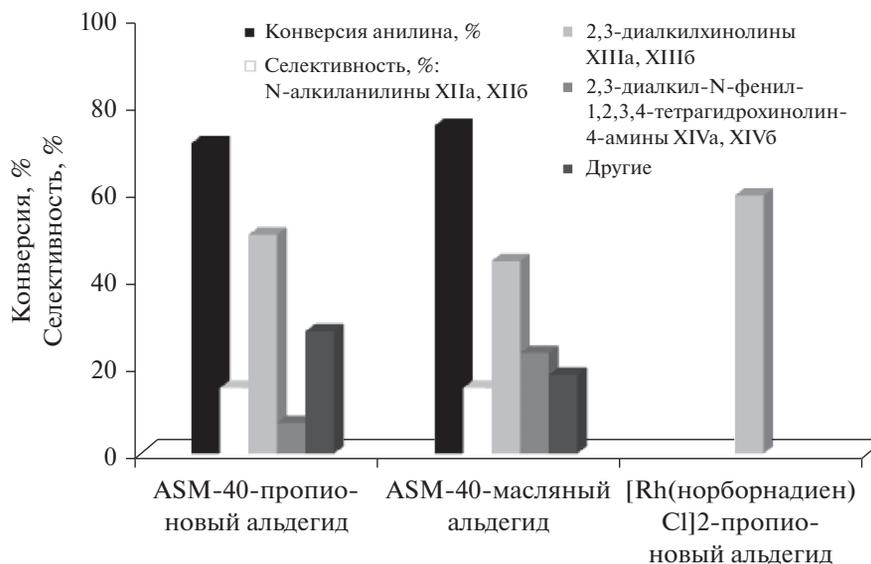
На микропористом цеолите H-Y при 300°C конверсия альдегида ниже (85%) и реакция проходит с формированием большего количества “тяжелых” соединений, что связано, по-видимому, с повышенной кислотностью цеолита H-Y.

Представляло интерес сравнить полученные результаты с уже известными. Оказалось, что упомянутая в работе [27] реакция пропионового альдегида с аммиаком под действием цеолита Pb-ZSM-5 проходит при 400°C и  $0.5 \text{ ч}^{-1}$  с конвер-

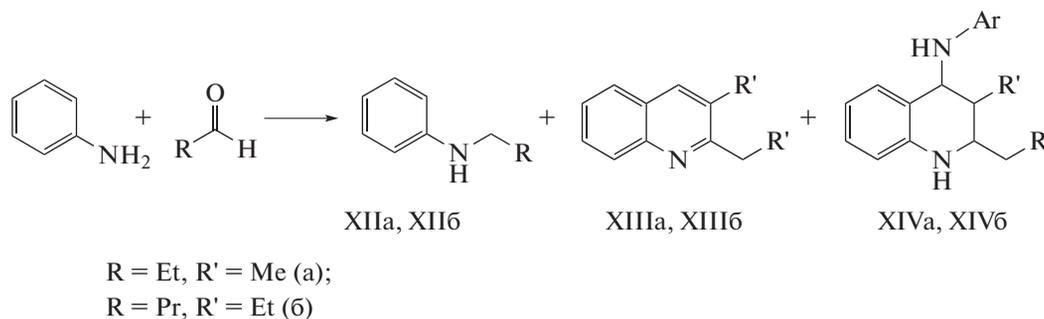
сией альдегида, равной 69.5%. При этом состав продуктов авторы описывают как смесь 2,6-лутидина (10%) 3,5-лутидина (15%), пиридина и коллидинов (75%). Информация о селективном образовании 2-этил-3,5-диметилпиридина (VI) в работе отсутствует.

**Синтез хинолинов и дигидрохинолинов.** Наиболее часто для синтеза хинолинов применяются методы Скраупа, Дебнера–Миллера, Фридлиндера, Комба, катализаторами которых служат кислоты или основания. Большинство из предложенных методов характеризуется многостадийностью, жесткими условиями реакции, невысокими выходами целевых продуктов.

**Синтез диалкилхинолинов** мы попытались провести в присутствии мезопористого алюмосиликата ASM-40 реакцией анилина с альдегидами (пропионовым и масляным). Установлено, что продуктами указанной реакции являются N-алкиланилины (XIIa, XIIб), 2,3-диалкилхинолины (XIIIa, XIIIб) и 2,3-диалкил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амины (XIVa, XIVб) (схема 5). Кроме соединений (XII)–(XIV), в реакционной массе присутствуют продукты конденсации альдегидов, диалкил-дигидрохинолины и “тяжелые” соединения. Они обозначены на рис. 2, как “другие”.



**Рис. 2.** Взаимодействие анилина с альдегидами  $C_3$ ,  $C_4$  в присутствии мезопористого алюмосиликата ASM-40. Мольное соотношение анилин : альдегид = 1 : 2; 160°C, 20% катализатора, растворитель – хлорбензол.



**Схема 5.**

В изученных условиях конверсия анилина при взаимодействии с пропионовым и масляным альдегидами достаточно высокая и составляет 71 и 75% соответственно (рис. 2). В составе продуктов реакции с пропионовым альдегидом основным соединением является диалкилхинолин (**XIIIa**), селективность образования которого достигает 50%. В реакции анилина с масляным альдегидом обнаружены два основных продукта – диалкилхинолин (**XIIIб**) и тетрагидрохинолин (**XIVб**) в соотношении примерно 2 : 1. Селективность образования N-алкиланилинов (**XIIa**, **XIIб**) в обеих реакциях составила 15%.

Сравнение значений выхода диалкилхинолина (**XIIIa**), полученного в присутствии алюмосиликата ASM-40 (39%) и [Rh(норборнадиен)Cl]<sub>2</sub> (59%) [28] показало, что Rh-каталитические си-

стемы более эффективны в реакции анилина с пропионовым альдегидом.

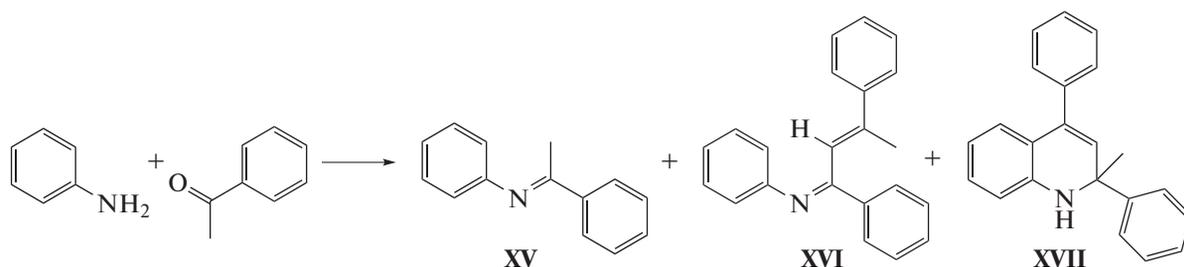
Один из наиболее простых и удобных методов получения дигидрохинолинов – взаимодействие анилина с кетонами, катализируемое кислотами [29, 30]. Ранее [31] нами было продемонстрировано, что мезопористый алюмосиликат ASM-40 позволяет осуществить синтез 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина из анилина и ацетона.

Реакция анилина с ацетофеноном на аморфных алюмосиликатах идет с образованием трех основных продуктов: (E)-N-(1-фенилэтилен)анилина (**XV**), (1E,2E)-N-(1,3-дифенилбут-2-ен-1-илиден)анилина (**XVI**) и 2-метил-2,4-дифенил-1,2-дигидрохинолина (**XVII**) (схема 6).

**Таблица 6.** Взаимодействие анилина с ацетофеноном в присутствии мезопористого алюмосиликата ASM-40

Катализатор	Кетон	Конверсия анилина, %	Селективность образования, %			
			(E)-N-(1-фенилэтилен)анилин (XV)	(1E,2E)-N-(1,3-дифенилбут-2-ен-1-илиден)анилин (XVI)	2-метил-2,4-дифенил-1,2-дигидрохиолин (XVII)	другие
ASM-40	Ацетофенон	57	18	23	45	14
H-Y	Ацетофенон	79	100	—	—	—

Условия реакции: мольное соотношение анилин : ацетофенон = 1 : 2; 30% катализатора; 130°C;  $w = 5 \text{ ч}^{-1}$ .  
 Прочерк означает, что соответствующие продукты не образуются.

**Схема 6.**

Кроме того, возможно протекание альдольной конденсации ацетофенона с формированием 2(Z,E)-1,3-дифенилбут-2-ен-1-она и тримеризации ацетофенона в присутствии анилина с появлением 1,3,5-триарилбензола, обозначенных в табл. 6 как “другие”.

В реакции анилина с ацетофеноном алюмосиликат ASM-40 менее активен, чем в реакции с ацетоном, о чем свидетельствует меньшее значение конверсии анилина (57 и 85% соответственно). Селективность по дигидрохиолину (XVII) составляет 45%. Образовавшиеся имины (XV) и (XVI) представляют собой продукты взаимодействия анилина как с исходным ацетофеноном, так и с димером ацетофенона, параллельно формирующимся в реакционной массе в изученных условиях.

Следует отметить, что на мезопористых алюмосиликатах (цеолит H-Y) образования ими́на (XVI), как и дигидрохиолина (XVII) не происходит. Единственный продукт в этом случае – основание Шиффа (XV), появляющееся в результате конденсации анилина с ацетофеноном.

Полученные результаты указывают на существенную зависимость активности и селективности исследованных катализаторов от их текстурных характеристик. Поскольку в цеолитах, как известно, большая часть активных центров (сильнокислотные структурные OH-группы) находится внутри каналов или полостей, то именно их доступность для реагирующих молекул является основным фактором, определяющим каталитические свойства. Низкая активность цеолита H-Y и образова-

ние на нем преимущественно продукта линейной конденсации (XV), а не объемной молекулы дигидрохиолина (XVII), обусловлены проявлением молекулярно-ситового эффекта мезопористой кристаллической решетки цеолита. Кроме того, причиной малой активности цеолита H-Y могут быть не только пространственные ограничения для диффузии и взаимодействия реагентов, но и блокировка крупных полостей формирующимися молекулами дигидрохиолина (XVII), возникающая вследствие того, что диаметр входных окон в большую полость меньше диаметра самой полости (0.75 и 1.2 нм соответственно) [32].

В мезопорах алюмосиликата ASM-40 стерические препятствия для образования более объемных молекул, чем ими́н (XV), отсутствуют, поэтому идет не только линейная конденсация анилина с ацетофеноном, но и другие реакции: конденсация анилина с димером ацетофенона и последующая гетероциклизация соединения (XVI), приводящая к образованию дигидрохиолина (XVII).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате изучения каталитических свойств аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM с различным мольным соотношением Si/Al (40, 80, 160) в синтезе базовых N-гетероциклических соединений – пиридинов и хиолинов – установлено, что наиболее эффективен в исследованных реакциях циклоконденсации спиртов/карбонильных соединений с аммиаком/аминами образец

ASM-40 ( $\text{Si/Al} = 40$ ), имеющий максимальную концентрацию кислотных центров.

Взаимодействие этанола с формальдегидом и аммиаком в присутствии алюмосиликата ASM-40 проходит с конверсией спирта 50–80% при 300–400°C. Реакционная масса, полученная на образцах мезопористых алюмосиликатов, характеризуется высоким содержанием метилпиридинов (до 57% пиколинов и 24% лутидинов) и низким – “тяжелых” соединений.

Основной продукт реакции *n*-пропанола с формальдегидом и аммиаком на алюмосиликате ASM-40 – 3,5-лутидин, образующийся с селективностью до 97% при конверсии 25% (300°C). Взаимодействием *n*-бутанола с формальдегидом и аммиаком на цеолите H-Y удалось синтезировать 3,5-диэтилпиридин с селективностью 86% при конверсии спирта 22% (300°C).

Алюмосиликат ASM-40 обеспечивает получение 5-этил-2-метилпиридина в реакции ацетальдегида с аммиаком с селективностью 88% при конверсии альдегида 60%. Взаимодействие пропионового альдегида с аммиаком на алюмосиликате ASM-40 идет с образованием 2- и 4-этил-3,5-диметилпиридинов, суммарная селективность образования которых составляет 57% при конверсии альдегида 91%.

Анилин с альдегидами ( $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ ) реагирует с формированием 2,3-диалкилхинолинов и 2,3-диалкилтетрагидрохинолинов с суммарной селективностью 57–67%.

Показано, что анилин с ацетофеноном в присутствии мезопористого алюмосиликата ASM-40 в изученных условиях дает смесь (E)-N-(1-фенилэтилиден)анилина, (1E,2E)-N-(1,3-дифенилбут-2-ен-1-илиден)анилина и 2-метил-2,4-дифенил-1,2-дигидрохинолина, в которой преобладает 2-метил-2,4-дифенил-1,2-дигидрохинолин (45%).

Высокая активность и селективность мезопористого алюмосиликата ASM в синтезе объемных молекул алкилпиридинов и алкилхинолинов по сравнению с микропористыми цеолитами достигается благодаря присутствию в его структуре мезопор, способствующих увеличению доступности кислотных центров. Такая мезопористая структура позволяет снизить диффузионные ограничения для перемещения молекул реагентов и продуктов реакции, уменьшить возможность блокирования пор. Кроме того, в мезопорах концентрация реагирующих молекул может быть больше, что приводит к росту числа актов химического взаимодействия реагентов и повышению степени их превращения. Другим фактором, благоприятствующим селективному образованию целевых продуктов, мо-

жет быть наличие в алюмосиликате ASM небольшого количества кислотных центров меньшей силы, чем в цеолитных катализаторах, что препятствует протеканию побочных реакций, сопровождающихся формированием значительного количества “тяжелых” соединений и кокса, которые являются причиной дезактивации катализатора.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А17-117012610058-4 и при финансовой поддержке Российского научного фонда (Российско-Индийский грант № 16-43-02010).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пожарский А.Ф.* // Сорос. Образ. Журн. 1996. № 6. С. 25.
2. *Солдатенков А.Т., Колядина Н.М., Шендрик И.В.* Основы органической химии лекарственных веществ. М.: Химия, 2001. 192 с.
3. *Altaf A.A., Shahzad A., Gul Z., Rasool N., Badshah A., Lal B., Khan E.* // J. Drug Design & Med. Chem. 2015. V. 1. № 1. P. 1.
4. *El-Sayed H.A., Moustafa A.H., El-Torky A.E., Abd El-Salam E.A.* // Russ. J. General Chem. 2017. V. 87. № 10. P. 2401.
5. *Платэ Н.А., Сливинский Е.В.* Основы химии и технологии мономеров. М.: МАИК Наука/Интерпериодика, 2002. 696 с.
6. *Брацыхин Е.Л.* Технология пластических масс. 2-е изд. М.-Л.: Химия, 1974. 350 с.
7. *Лосев И.П., Гростянская Е.Б.* Химия синтетических полимеров. 3-е изд. М.: Химия, 1971. 615 с.
8. *Мельников Н.Н.* Пестициды. М.: Химия, 1987. С. 712.
9. *Henry G.D.* // Tetrahedron. 2004. V. 60. P. 6043.
10. Химическая энциклопедия / Под ред. Кнунянца И.Л. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. 623 с.
11. *Камзина Ю.Н.* Водорастворимый ингибитор коррозии для защиты нефтепромышленного оборудования на основе пиридина и его производных. Дис. ... канд. техн. наук. Казань: КГТУ, 2005.
12. *Reddy K.S.K., Srinivasa Kannan C., Raghavan K.V.* // Catal. Surv. Asia. 2012. V. 16. P. 28.
13. *Marella A., Tanwar O.P., Saha R., Ali M.R., Srivastava S., Akhter M., Shaquiquzzaman M., Alam M.M.* // Saudi Pharmaceut J. 2013. V. 21. P. 1.
14. *Golden E.B., Cho H-Y., Hofman F.M., Louie S.G.* // Neurosurgical Focus. 2015. V. 38. № 3. P. 12.
15. *Bawa S., Kumar S., Drabu S., Kumar R.* // J. Pharm. Bioapplied Sci. 2010. V. 2. № 2. P. 64.
16. *Eswaran S., Adhikari A.V., Chowdhury I.H., Pal N.K., Thomas K.D.* // European J. Med. Chem. 2010. V. 45. № 8. P. 3374.

17. Jain S., Chandra V., Kumar Jain P., Pathak K., Pathak D., Vaidya A. // *Arabian J. Chem.* 2016. P. 1.
18. Мелентьева Г.А., Антонова Л.А. Фармацевтическая химия. М.: Медицина, 1985. 437 с.
19. Shimizu S., Watanabe N., Kataoka T., Shoji T., Abe N., Morishita S., Ichimura H. / *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, V. 30. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2012. P. 34.
20. Krishna Mohan Kandepi V.V., Narender N. // *Catal. Sci. Technol.* 2012. № 2. С. 471.
21. Agliullin M.R., Danilova I.G., Faizullin A.V., Amaratov S.V., Bubennov S.V., Prosochkina T.R., Grigor'eva N.G., Paukshtis E.A., Kutepov B.I. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2016. V. 230. P. 118.
22. Аглиуллин М.Р., Григорьева Н.Г., Данилова И.Г., Магаев О.В., Водянкина О.В. // *Кинетика и катализ.* 2015. Т. 56. № 4. С. 507.
23. Паукитис Е.А. ИК-спектроскопия в гетерогенном кислотном-основном катализе. Новосибирск: Наука. Сибир. отд., 1992. 255 с.
24. Kulkarni S.J., Ramachandra Rao R., Subrahmanyam M., Rama Rao A.V. // *Appl. Catal.* 1994. V. 113. P. 1.
25. Rao R.R., Srinivas N., Kulkarni S.J., Subrahmanyam M., Raghavan K.V. // *Appl. Catal.: A: General.* 1997. № 161. P. 37.
26. Chandrakala M., Rao R.R., Kulkarni S.J., Subrahmanyam M., Raghavan K.V. // *Indian J. Chem.* 1998. № 37. P. 323.
27. Rao R., Srinivas N., Kulkarni S.J., Subrahmanyam M., Raghavan K.V. // *Appl. Catal.: A: General.* 1997. № 161. P. 37.
28. Watanabe Y., Yamamoto M., Shim S.C., Mitsudo T., Takegami Y. // *Chem. Lett.* 1979. P. 1025.
29. Walter H. // *Helv. Chim. Acta.* 1994. V. 77. № 3. P. 608.
30. Kamakshi R., Reddy B.S.R. // *Catal. Commun.* 2007. V. P. 825.
31. Григорьева Н.Г., Филиппова Н.А., Гатаулин А.Р., Бубеннов С.В., Аглиуллин М.Р., Кутепов Б.И., Нарендер Нама // *Изв. АН. Сер. Хим.* 2017. № 11. С. 2115.
32. Baerlocher Ch., McCusker L.B., Olson D.H. *Atlas of Zeolite Framework Types.* Amsterdam: Elsevier, 2007. 404 p.

## Mesoporous Aluminosilicates in the Synthesis of N-Heterocyclic Compounds

N. G. Grigor'eva<sup>a, b, \*</sup>, M. R. Agliullin<sup>a, b</sup>, S. A. Kostyleva<sup>a</sup>, S. V. Bubennov<sup>a</sup>, V. R. Bikbaeva<sup>b</sup>,  
A. R. Gataullin<sup>a</sup>, N. A. Filippova<sup>a</sup>, B. I. Kutepov<sup>a, b</sup>, and Nama Narender<sup>c</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Scientific Research Center, Russian Academy of Sciences, Ufa, 450075 Russia*

<sup>b</sup>*Ufa State Petrochemical Oil Engineering University, Ufa, 450062 Russia*

<sup>c</sup>*CSIR-Indian Institute of Chemical Technology Uppal Road, Telangana State, Tarnaka, Hyderabad, 500 007 India*

\*e-mail: ngg-ink@mail.ru

Received August 9, 2018

**Abstract**—The catalytic properties of samples of amorphous mesoporous aluminosilicate ASM with different Si/Al molar ratios (40, 80, 160) were studied in the synthesis of practically important pyridines (by the interaction of C<sub>2</sub>–C<sub>5</sub> alcohols with formaldehyde and ammonia, cyclocondensation of acetaldehyde and propionic aldehyde with ammonia), dialkylquinolines and alkyltetrahydroquinolines (by reaction of aniline with C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub> aldehydes) and alkyl-dihydroquinolines (by interaction of aniline with ketones, acetone and acetophenone). It is found that mesoporous aluminosilicate ASM sample with a molar ratio of Si/Al = 40, which has the highest acidity among the studied samples, exhibits the highest activity and selectivity in these reactions.

**Keywords:** mesoporous aluminosilicate ASM, cyclocondensation with ammonia/amines, pyridines, quinolines, hydroquinolines, tetrahydroquinolines