УДК 547.493 + 547.426

МЕТИЛИРОВАНИЕ АНИЛИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ ДИМЕТИЛКАРБОНАТОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГРАНУЛИРОВАННОГО ЦЕОЛИТА FeHY-mmm

© 2019 г. Р. И. Хуснутдинов*, Н. А. Щаднева, Ю. Ю. Маякова, А. Н. Абдрахманов, А. Н. Хазипова, Б. И. Кутепов

ФГБУН «Институт нефтехимии и катализа РАН»,
450075, Россия, Республика Башкортостан, г.Уфа, пр. Октября 141
**e-mail: inklab4@gmail.com*

Поступила в редакцию 24 января 2019 г.
После доработки 29 марта 2019 г.
Принята к публикации 12 апреля 2019 г.

Осуществлено селективное метилирование анилина и его производных диметилкарбонатом под действием микро-, макро- и мезопористого цеолита FeHY-mmm без связующих с получением *N*-монометиланилинов.

Ключевые слова: *N*-метиланилины, диметилкарбонат, метилирование, цеолиты, замещенные анилины.

DOI: 10.1134/S0514749219080044

N-Метиланилины – важный класс азотсодержащих соединений. Они используются для получения лекарственных препаратов, красителей и взрывчатых веществ. *N*-Метиланилин – экологически малоопасная антидетонационная добавка к бензинам. Промышленно важным методом получения *N*-метиланилинов является метилирование анилинов алкилгалогенидами и метанолом [1]. Общим недостатком указанного метода является низкая селективность. Так, например, в реакциях анилинов с метанолом наряду с *N*-алкилированием проходит и *N*,*N*-диалкилирование, а также наблюдается алкилирование в кольцо с образованием толуидинов (выход 1–54%). Эти реакции проходят в присутствии медь-, ванадий-, железо-, кобальт-алюмофосфатов (M-$AlPO_4$, M = Cu, V, Fe, Co) при повышенной температуре (200–300°C) [2].

Образование смеси *N*-моно- и *N*,*N*-диметиланилинов создает большие трудности при их выделении в индивидуальном виде, так они имеют близкие температуры кипения. Особенно сложно разделить *N*-метиланилин и *N*,*N*-диметиланилин, которые имеют т.кип. 196 и 194°C соответственно.

Согласно [3], *N*-монометилирование анилинов можно осуществить с использованием в качестве метилирующего агента диметилкарбоната (ДМК) – известного реагента «зеленой химии». Для успешного протекания реакции необходимы основание – K_2CO_3 и межфазный катализатор – полиэтиленгликоль PEG-6000. Несмотря на использование избытка основания, конверсия анилинов не превышает 50% [3]. Кроме K_2CO_3, метилирование анилина с использованием ДМК катализируют гидроталциды магния и алюминия при 240–275°C в течение 2 ч [4]. В качестве катализаторов *N*-метилирования анилина с помощью ДМК применяют цеолиты NaY и KY, взятые в двукратном избытке по отношению к ароматическому амину [5]. Реакция в их присутствии проходит в относительно мягких условиях (100°C, 2–3 ч) и приводит к *N*-метиланилину с выходом 97%. Аналогичная реакция ДМК с замещенными анилинами общей формулы X-$PhNH_2$ (где X = *n*-CH_3, *o*-CH_3, *n*-OCH_3, *n*-NO_2 и *n*-COOH) в присутствии NaY и KY проходит очень медленно, а выходы *N*-метиланилинов не превышают 6% [5].

Осуществлено *N*-метилирование анилина и его производных диметилкарбонатом в присутствии 10 масс. % микро-, мезо- и макропористых цеолитов KNaX, NaY и HY [6]. В условиях 150°C в течение 1 ч в зависимости от кислотности цеолита образуется смесь *N*-метил- или *N*,*N*-диметиланилинов (соотношение 88:5 – 2:90) с общим выходом 60–90%.

Схема 1.

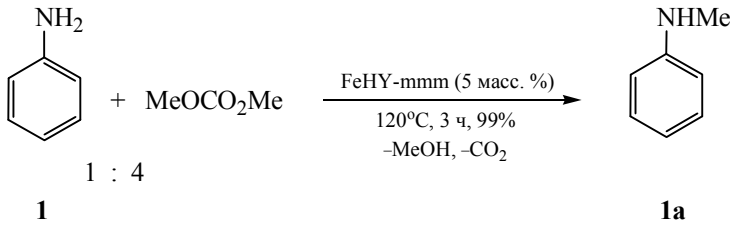
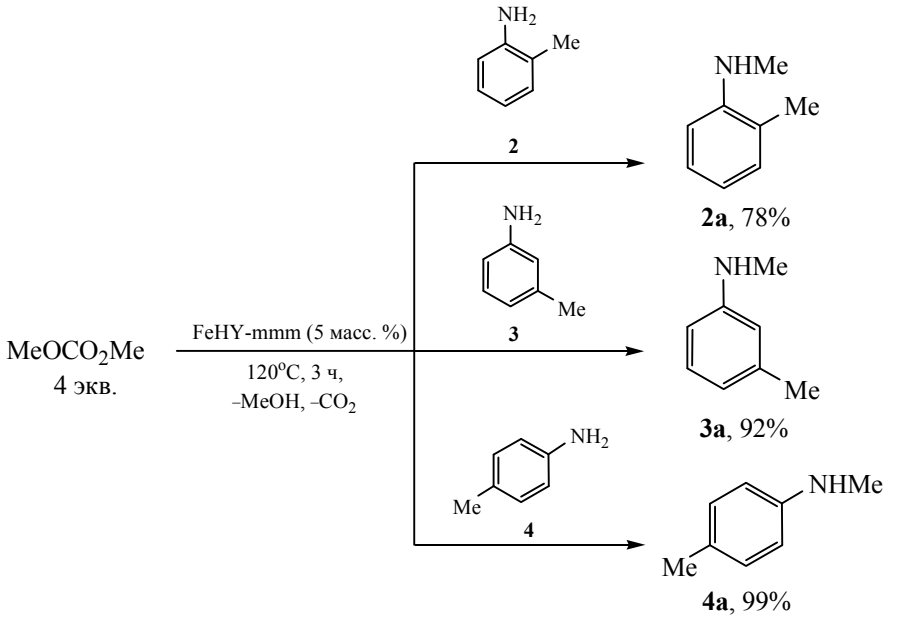


Схема 2.



В настоящей работе установлено, что эффективным катализатором *N*-монометилирования анилина и его производных с помощью ДМК является цеолитный катализатор FeHY-mmm, приготовленный пропиткой микро-, макро- и мезопористого цеолита HY-mmm, не содержащего связующих веществ, раствором $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ с последующей термообработкой в 2 режимах: при 150°C (4 ч) и при 450°C (3 ч). Таким способом были получены образцы катализатора с содержанием Fe_2O_3 3–5 масс. %.

Так, реакция анилина (**1**) с ДМК (1:4) при 120°C в течение 3 ч в присутствии катализатора FeHY-mmm (5 масс.%) приводит к образованию *N*-метиланилина (**1a**) с количественным выходом (схема 1).

Расположение метильного заместителя в толуидинах оказывает заметное влияние на их конверсию, максимальный выход *N*-метилпроизводного наблюдается для *п*-толуидина (схема 2).

При увеличении продолжительности реакции (5 ч) или концентрации катализатора (10 масс. %) конверсия *о*- и *м*-толуидинов возрастает, но одновременно снижается селективность процесса из-за образования *N*,*N*-диметилтолуидинов, выход которых может достигать 50%. Увеличение температуры также приводит к снижению селективности реакции.

Очень активно реагирует с ДМК в присутствии FeHY-mmm *о*-хлоранилин (**5**), который количест-

Схема 3.

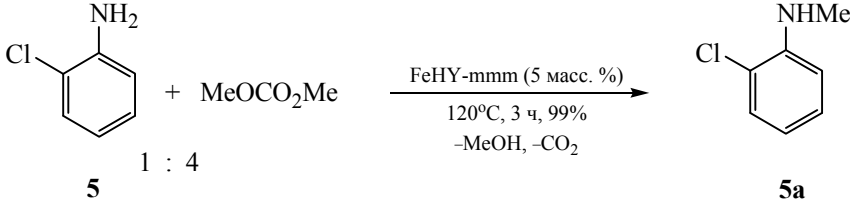
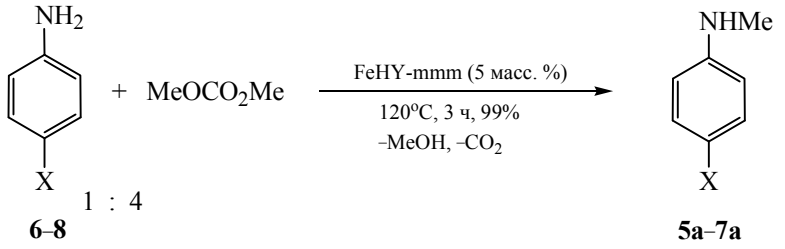


Схема 4.



6–8 **5a–7a**

X = Cl (**6**, **6a**), Br (**7**, **7a**), NO_2 (**8**, **8a**).

венно превращается в *N*-метил-*o*-хлоранилин (**5a**) (схема 3).

Также гладко проходит *N*-монометилирование *n*-хлор-, *n*-бром- и *n*-нитроанилинов (**6–8**) (схема 4).

Таким образом, разработан метод селективного синтеза моно-*N*-метиланилинов с помощью реагента «зеленой химии» ДМК с использованием цеолитного микро-, мезо- и макропористого катализатора FeHY-mmm без связующих.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анилин, *o*-, *м*- и *n*-толуидины, *o*-хлоранилин, *n*-хлор, *n*-бром-, *n*-нитроанилины и диметилкарбонат использованы коммерческие доступные реагенты фирмы «Sigma-Aldrich».

Спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C регистрировали на приборе Bruker Avance-400 (400.13 и 100.62 МГц соответственно) в $CDCl_3$. Масс-спектры снимали на приборе Shimadzu GCMS-QP2010Plus, капиллярная колонка SPB-5, 30 м×0.25 мм, газ-носитель – гелий, температура от 40 до 300°C (8 град/мин), температура испарения 280°C, энергия ионизации 70 эВ. Элементный состав образцов определяли на элементном анализаторе Karlo Erba 1106.

Ход реакций и чистоту полученных соединений контролировали методом газо-жидкостной хроматографии на приборе Shimadzu GC-9A, GC-2014, колонка 2 м×3 мм, неподвижная фаза – силикон SE-30 (5%) на носителе Chromaton N-AW-HMDS, температурный режим от 50 до 270°C (8 град/мин), газ-носитель – гелий (47 мл/мин).

Образцы цеолита FeHY без связующего (FeHY-БС), промотированные оксидом железа, были приготовлены на основе цеолита HY-mmm по методике [7].

Метилирование анилинов с помощью ДМК (*общая методика*). В микроавтоклав из нержавеющей стали объемом 17 мл или стеклянную ампулу объемом 20 мл (результаты параллельных опытов практически не отличаются) помещали 5 масс. % катализатора FeHY без связующего (FeHY-БС), 100 ммоль анилина или его производного и 400 ммоль ДМК, автоклав герметично закрывали (ампулу запаивали) и нагревали при 120°C 3 ч. После окончания реакции автоклав охлаждали до комнатной температуры, вскрывали, реакционную массу фильтровали через слой Al_2O_3. ДМК отгоняли, остаток перегоняли при атмосферном давлении или в вакууме, или перекристаллизовывали из этанола.

Строение синтезированных соединений доказано спектральными методами и сравнением их с известными образцами [6].

БЛАГОДАРНОСТИ

Структурные исследования соединений проведены в Центре коллективного пользования «Агидель» при Институте нефтехимии и катализа УФИЦ РАН г. Уфа.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. March J., *Advanced Organic Chemistry*, 4 Edn., New York: Wiley, **1999**, 441.
2. Nagaraja N., Kuriakosa G. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 765. doi 10.1039/B208085K
3. Trotta F., Tundo P., Moraglio G. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1300-1304. doi 10.1021/jo00383a024
4. Juárez R., Padilla A., Corma A., Garcia H. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 8043. doi 10.1021/ie800126t
5. Sreekumar K., Mathew T., Mirajkar S. P., Sugunan S., Rao B.S. *Appl. Catal. A.* **2000**, *201*, L1. doi 10.1016/S0926-860X(00)00418-X

6. Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., Маякова Ю.Ю., Ардиева С.И., Хазипова А.Н., Кутепов Б.И. *ЖОрХ*. **2016**, *52*, 1574. [Khusnutdinov R.I., Shchadneva N.A., Mayakova Yu.Yu, Ardieva S.I., Khazipova A.N., Kutepov B.I. *Russ. J. Org. Chem*. **2016**, *52*, 1565.] doi 10.1134/S1070428016110038

7. Кутепов Б.И., Травкина О.С., Павлова И.Н., Хазипова А.Н., Григорьева Н.Г., Павлов М.Л. *ЖПХ*. **2015**, *88*, 70. [Kutepov B.I., Travkina O.S., Pavlova I.N., Khazipova A.N., Grigor'eva N.G., Pavlov M.L. *Russ. J. Appl. Chem*. **2015**, *88*, 65.] doi 10.1134/S1070427215010103

Methylation of Aniline and Its Derivatives with Dimethyl Carbonate under the Action of the Zeolite FeHY-mmm

R. I. Khusnutdinov*, N. A. Shchadneva, Yu. Yu. Mayakova, A. N. Abdrakhmanov, A. N. Khazipova, and B. I. Kutepov

Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences, 450075, Russia, Republic of Bashkortostan, Ufa, pr. Oktyabrya 141
**e-mail: inklab4@gmail.com*

Received January 24, 2019; revised March 29, 2019; accepted April 12, 2019

Carried out selective methylation of aniline and its derivatives with dimethyl carbonate under the action of micro-, macro- and mesoporous zeolite FeHY-mmm without binder with obtaining *N*-monomethylaniline.

Keywords: *N*-methylaniline, dimethyl carbonate, methylation, zeolites, substituted anilines