

УДК 542.97:66.095.83+661.725.82+547.822

*В.В. Белов^а, В.И. Марков^а, С.Б. Сова^а, В.А. Герасименко^а, Е.З. Голосман^б,
А.И. Нечуговский^б*

АМИНИРОВАНИЕ МОНОЭФИРОВ 1,2-ДИОЛОВ ПИПЕРИДИНОМ НА КАТАЛИЗАТОРАХ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ

^а ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр

^б ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», г. Новомосковск, Россия

В данной работе изучен каталитический потенциал новых Cu-, Cu-Zn-, Cu-Zn-Zr-, Ni-содержащих материалов на алюмокальциевой основе для получения N-алкоксиалкилпиперидинов – промежуточных продуктов для создания лекарств с различным типом биологического действия, препаратов для защиты растений, моющих средств. Исследования выполнены в проточном реакторе на примерах аминирования 2-этоксиэтанола (а также 1-метокси-2-пропанола) пиперидином в присутствии водорода при соотношении реагентов 1,0:1,0:7,8, нагрузке жидкой смеси 0,4 ч⁻¹ и температурах 453–513 К. Установлена важная роль определенной последовательности введения отдельных компонентов рецептуры на стадии приготовления Cu-Zn-содержащих композиций на их каталитическую активность. Определено, что медьалюмокальциевый образец при температурах синтеза до 503 К имеет преимущество в каталитическом действии перед лучшим из медьцинкалюмокальциевых контактов. На селективность данного процесса на никельалюмокальциевых катализаторах (наиболее активных среди исследованных) влияют побочные реакции дегидрирования пиперидина до пиридина, гидрогенолиза эфирной связи в реагентах и целевых продуктах с образованием спиртов, аминирования спиртов пиперидином, дегидрирования спиртов с последующим декарбонилированием. Предложена общая схема превращений. Методы приготовления и рецептуры новых катализаторов, а также условия осуществления синтеза, могут стать основой промышленного процесса получения соединений с бифункциональными (аминная и эфирная) группами.

Ключевые слова: 2-этоксиэтанол, 1-метокси-2-пропанол, пиперидин, гидроаминирование, катализаторы на основе меди, никеля и алюминатов кальция.

Введение

Ранее [1] нами показана возможность получения N-(2-этоксиэтил)анилина экологически безопасным методом – аминированием 2-этоксиэтанола анилином на медьсодержащих катализаторах и изучены пути образования побочных продуктов [2]. Весомые положительные результаты в данной реакции, а также в аминировании алифатических спиртов пиперидином до N-алкилпиперидинов [3], достигнутые на катализаторах на алюмокальциевой основе, послужили важным стимулом для изучения потенциала последних в синтезе N-(2-алкоксиалкил)пиперидинов (Ia-b) взаимодействием моноалкиловых эфиров 1,2-диола (IIa-b) с пипериди-

ном (II) в присутствии водорода (схема 1).

Интерес к синтезу этих аминов обусловлен также их практической значимостью как основы для создания лекарств с различным типом биологического действия, препаратов для защиты растений, моющих средств.

Известные методы получения, например, N-(2-этоксиэтил)пиперидина (Ia), реализуются преимущественно с использованием различных галогенпроизводных и сопровождаются образованием побочных продуктов. Так, реакцией N-(2-хлорэтил)-пиперидина с этиловым спиртом синтезирован Ia с выходом 17,0%. Обработкой 2-этоксиэтилхлорида амином II получен Ia с выходом 69,8% [4]. Гидрирование в безводном

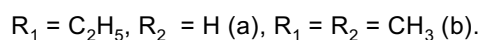
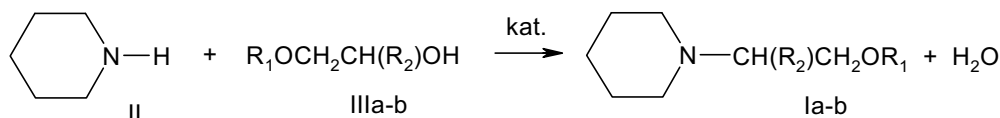


Схема 1

спирте на Ni-Ренея N-(винилоксиэтил)пиперидина, предварительно синтезированного из N-(2-оксиэтил)пиперидина и ацетилену при катализе основаниями, приводит к продукту Ia, выход 85%. Однако стадийность и применение давления снижают привлекательность последнего метода.

В научной литературе нами не выявлены сведения по каталитическому аминированию соединений IIIa-b амином II до соответствующих Ia-b. Актуальность разработки данного метода, относящегося к процессам «зеленой» химии, обусловлена тем, что он может стать составной частью универсальной промышленной технологии получения различных аминов, высокая эффективность которой достигается за счет подбора условий процесса, катализаторов, комбинирования кислород- и азотсодержащих соединений.

Целью работы является раскрытие возможностей новых Cu-, Cu-Zn-, Cu-Zn-Zr-, Ni-содержащих материалов на основе алюминатов кальция (талюма) в качестве катализаторов реакции (1). Ее основные задачи – установление взаимосвязи между химическим составом, особенностями приготовления новых катализаторов и направлениями превращений компонентов реакционной системы.

Экспериментальная часть

При получении новых катализаторов применяли методы химического смешения и гетерогенно-ионного обмена реакционноспособных гидроксокарбонатов Cu, Cu и Zn, Ni и носителя в присутствии жидкого реагента – водного раствора аммиака при термическом воздействии [5]. Образцы (1)–(7) приготовлены с использованием талюма – высокоглиноземистого цемента, представляющего собой смесь моно- и диалюмината кальция в соотношении $\text{CaAl}_2\text{O}_4/\text{CaAl}_4\text{O}_7 = 0,25-0,35$.

Катализатор (1) приготовлен из медь-алюмокальциевой двойной соли (получена термическим разложением медь-аммиачно-карбонатного раствора (МАКР) при 90°C в присутствии талюма) добавлением 40% талюма, перемешиванием механической смеси и формированием в таблетки диаметром 25 мм с давлением прес-

сования 2 т·см⁻². Это давление в 2 раза меньше, чем обычно (4 т·см⁻²), чтобы получить большую пористость таблетированного образца. При последующей водной обработке этих таблеток при 90°C протекает гетерогенный ионный обмен и набирается механическая прочность таблеток за счет гидратации талюма. При получении образца (2) в качестве исходных компонентов использованы смешанный основной карбонат Cu-Zn (для обеспечения более равномерного распределения ионов Cu и Zn в объеме образца), приготовленный термическим разложением аммиачно-карбонатного раствора меди и цинка с заданным соотношением Cu/Zn, и талюм. В исходную механическую смесь добавляли небольшое количество формовочного раствора, в состав которого входит аммиачная вода, тщательно перемешивали до образования пластичной массы. Далее последнюю формовали в экструдаты, подвергали последовательно воздушно-влажностной (25–35°C) и гидротермальной (90°C, 2 ч) обработкам, сушили при заданной температуре. Композиция (3) приготовлена аналогично образцу (2), но в качестве исходного компонента использовалась модифицированная двойная соль, в которую на стадии ее получения в качестве модифицирующей добавки вводили часть талюма. Катализатор (4) получен введением в медь-цинк-аммиачно-карбонатный раствор кроме талюма смешанного гидратированного оксида циркония-алюминия. Образец (5) синтезирован термическим разложением МАКР на поверхность носителя, полученного гетерогенным ионным обменом между основным карбонатом цинка (ОКЦ) и талюмом в воде. Никель-алюмокальциевый образец (6) приготовлен механическим смешением никельалюминиевой шихты, фазовый состав которой представлен гидроксокарбоалюминатом никеля (ГКАН) и незначительным количеством гидроксокарбоната никеля (ГКН), который не прореагировал с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, и талюма с последующей паровоздушной обработкой формованных гранул при 80–90°C в течение трех часов. Никельалюмокальциевый катализатор (7) получен методом смешения ГКН с $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и талюмом в присутствии водного раствора аммиака.

Химический состав образцов (1)–(7) приведен в табл. 1. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3М с CuK_α -излучением и графитовым монохроматором. Идентификацию фаз, входящих в состав исследуемых образцов, осуществляли в соответствии с данными картотеки JCPDC. Комплексные термические исследования осуществляли с применением оптического дериватографа марки ОД-103 со скоростью подъема температуры $5 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$. Общая удельная поверхность, определенная методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота, в зависимости от состава и способа приготовления составляет порядка 80 ± 20 и $170 \pm 10 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ для Cu- и Ni-содержащих образцов, соответственно.

Для испытаний катализаторы (1)–(6) были задействованы в непрокаленном виде. Каждый образец (фракция 0,25–0,50 мм) в количестве 3,00 г загружали в кварцевый реактор проточного типа с внутренним диаметром 15 мм и предварительно активировали водородоазотной смесью ($\text{H}_2\text{:N}_2=50:50 \text{ об.}\%$) при температурах 453–513 К и 553–711 К, соответственно, для Cu- и Ni-содержащей композиции.

При выполнении опытов были использованы коммерческие дважды перегнанные 2-этоксизэтанол (IIIa), 1-метокси-2-пропанол (IIIb), амин II, этанол, а также водород марки Б (99,95%) и азот повышенной чистоты (не менее 99,95 об.%).

Испытания новых образцов на эффективность каталитического действия в синтезе Ia-b проводили при молярном соотношении IIIa-b:II: $\text{H}_2=1,0:1,0:7,8$, нагрузке эквимолярной смеси IIIa-b:II, равной $0,4 \text{ ч}^{-1}$, и температурах 453–513 К.

Реакционные массы гидроаминирования моноэфира диола IIIa циклическим амином II анализировали методом ГЖХ на хроматографе «Chrom-5», детектор ПИД, колонка $2,5 \text{ м}\times 3 \text{ мм}$, неподвижная фаза – 15% карбовакса-1500 нанесено на хроматон N-AW-HMDS, зернение 0,200–0,250 мм, силанизированный ГМДС. Анализ катализаторов аминирования соединения IIIb пиперидином проводили на том же приборе, колонка $2,5 \text{ м}\times 3 \text{ мм}$, заполнена 5% SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS. Для идентификации продуктов реакции задействован метод сравнения с временем удерживания хроматографически чистых индивидуальных соединений, входящих в реакционную смесь. Расчет концентраций анализируемых веществ проводили с использованием метода внутреннего стандарта, в качестве

которого применен n-гептиловый спирт; растворитель – метанол. Анализ парогазовой фазы опытов выполняли на газовом хроматографе ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности на колонке из нержавеющей стали $2,5 \text{ м}\times 3 \text{ мм}$, сорбент – SEPARON SDA зернением 0,125–0,200 мм.

Строение целевых продуктов Ia-b подтверждено встречным синтезом: алкилированием амина II, соответственно, 2-этоксизэтилхлоридом и 1-метоксипропил-2-хлоридом по методике [4], а также спектрами ЯМР ^1H , снятыми на приборе Bruker Avance II 400 (400,13 МГц) без растворителя, внутренний стандарт ТМС.

Соединение Ia: $T_{\text{кип.}}=202\text{--}203^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип. лит.}}=90\text{--}92^\circ\text{C}/20 \text{ мм. рт. ст.}$ [4]; ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,37 (3H, т, J 4,0, OCH_2CH_3), 3,645 (2H, к, J 4,0, OCH_2CH_3), 3,7 (2H, т, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), 2,68 (2H, т, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$), (1,59–1,68 (2H, м, 4- CH_2), 1,72–1,82 (4H, м, 3,5- CH_2), 2,58–2,67 (4H, м, 2,6- CH_2) – пиперидиновый цикл).

Соединение Ib: $T_{\text{кип.}}=196\text{--}198^\circ\text{C}$; ЯМР ^1H , δ , м.д.: 1,155 (3H, д, J 4,0, CHCH_3), 2,82–2,92 (1H, м, CH_2CHCH_2), 3,36 (1H, дд, CHCH_2), 3,58 (1H, дд, CHCH_2), 3,42 (3H, с, OCH_3), (1,54–1,61 (2H, м, 4- CH_2), 1,64–1,72 (4H, м, 3,5- CH_2), 2,61–2,73 (4H, м, 2,6- CH_2) – пиперидиновый цикл).

Результаты и обсуждение

Известны многочисленные примеры положительного влияния введения алюминатов кальция в состав катализаторов для стабилизации высокодисперсного состояния активного компонента, в частности, содержащего Cu и/или Ni, ослабления кислотных свойств и зауглероживания поверхности, что выражается в повышении селективности, производительности по целевым продуктам и стабильности функционирования катализаторов данного типа. При сохранении одинакового химического состава каталитические характеристики в зависимости от способа и условий приготовления могут изменяться в весьма широких пределах вследствие изменения природы взаимодействия составляющих частей катализатора, дисперсности, пористой структуры, кристаллохимических изменений и других факторов, которые значительно влияют на течение каталитических реакций.

Сравнение образцов (1)–(7) по эффективности каталитического влияния в синтезе амина Ia приведено в табл. 1. Известно, что при разложении МАКР в присутствии талюма может образовываться каталитическая система, включающая несколько медьсодержащих фаз – гидроксид меди, основной карбонат меди (ОКМ), гидроксоалюминат (ГА) и (или) гидро-

ксокарбоалюминат (ГКА) меди с различным соотношением карбонатной и гидроксидной составляющих и даже оксид меди. Кроме того, в состав ее входят CaCO_3 (в виде кальцита), гидроксиды Al (в виде гиббсита) и Ca. Эффективность такой системы зависит от того, насколько прочно металлическая медь (образующаяся при активации) связана с носителем. В образце (1), приготовленном из медь-алюмокальциевой двойной соли и талюма, в процессе гетерогенно-ионного обмена анион CO_3^{2-} в ОКМ замещается на анионы $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ и OH^- , образуются сложные соли с атомарным распределением Cu и Al, выступающие в качестве ключевого предшественника активного компонента. До температур примерно 503 К катализатор (1) демонстрирует самые высокие удельную каталитическую активность (УКА) (рис. 1) и выход целевого Ia среди медьсодержащих образцов (1)–(5) при взаимодействии реагентов IIIa и II.

В состав образцов (2)–(5) входит оксид цинка, выполняющий двойственную роль [6]: с одной стороны, он способствует стабилизации медьсодержащих фаз и более однородному распределению последних в катализаторе, а с другой – конкурирует за реакцию с аллюминатами кальция. В зависимости от степени связанности Cu- или Zn-содержащего компонента поверхность катализаторов, приготовленных с использованием талюма, может быть обогащена оксидом меди или цинка. Условия приготовления довольно близких по составу медь-цинк-алюмокальциевых композиций (2) и (3) оказывают заметное влияние на их каталитические свойства (табл. 1, рис. 1). Последние обусловлены количественным и качественным содержанием предшественников активного компонента катализатора – фаз, включающих медь. В образце (2) основными фазами являются розазит (P) – твердый раствор ионов Zn в структуре

$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ и аурихальцит (A) – твердый раствор ионов Cu (II) в структуре $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [6]. Металлическая медь при восстановлении из соединений со структурами A и P обладает разными каталитическими свойствами. Фаза гидроксокарбоалюмината Cu–Zn, которая образуется при взаимодействии смешанного гидроксокарбоната Cu–Zn с талюмом путем замены в P и A части ионов CO_3^{2-} на ион $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, имеет структуру гидроталькита, а непрореагировавшая часть остается в виде двойной соли. Таким образом, A и P в этом случае содержат кроме Cu и Zn еще Al и Ca. При активации прекурсора (2) происходит терморазложение медьсодержащих предшественников и восстановление с образованием высокодисперсной металлической Cu, ионов Al (и Ca) в аниономодифицированном оксиде цинка, который и обеспечивает высокую активность и устойчивость катализатора (2). До температур около 503 К (2) уступает образцу (1) по УКА (рис. 1), а выше этой температуры – превышает последний.

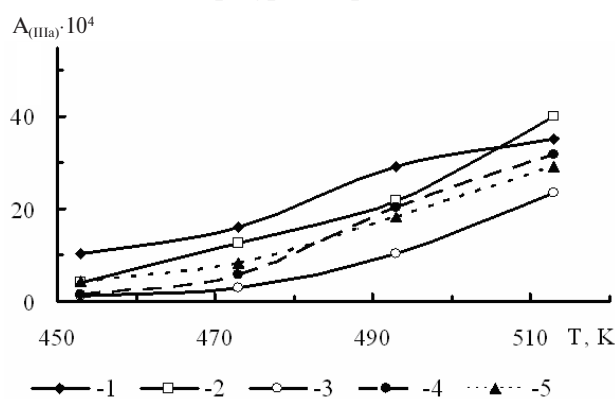


Рис. 1. Зависимость удельной каталитической активности $A_{(IIIa)}$ [моль IIIa/($\text{g}_{\text{CuO}} \cdot \text{ч}$)] медьсодержащих образцов (1)–(5) от температуры синтеза

Таблица 1

Сравнение эффективности каталитического действия образцов (1)–(7) в синтезе Ia при нагрузке эквимольной смеси IIIa–II, равной 0,4 г/($\text{g}_{\text{кат}} \cdot \text{ч}$), молярном соотношении IIIa:II:H₂=1,0:1,0:7,8, температуре 493 К

Образец	Химический состав, мас. %	$A_{(IIIa)} \cdot 10^4$, [моль IIIa / ($\text{g}_{\text{CuO}(\text{NiO})} \cdot \text{ч}$)]	$V_{(Ia)}$, %
(1)	50,0CuO, 37,5Al ₂ O ₃ , 12,5CaO	29,2	63,9
(2)	48,8CuO, 22,9ZnO, 21,7Al ₂ O ₃ , 6,6CaO	21,8	45,8
(3)	48,0CuO, 22,0ZnO, 22,5Al ₂ O ₃ , 7,5CaO	10,4	21,9
(4)	44,7CuO, 37,0ZnO, 8,3ZrO ₂ , 7,8Al ₂ O ₃ , 1,4CaO	20,3	39,8
(5)	51,6CuO, 21,0ZnO, 20,5Al ₂ O ₃ , 6,9CaO	18,2	41,1
(6)	31,5NiO, 56,4Al ₂ O ₃ , 7,1CaO	52,2	71,3
(7)	35,0NiO, н/м 47,0Al ₂ O ₃ , 10,0 CaO	60,5	55,5

Примечание: $A_{(IIIa)}$ – удельная каталитическая активность (количество молей IIIa, прореагировавшего в течение 1 ч, отнесенное к 1 г активного компонента образца (CuO или NiO)), $V_{(Ia)}$ – выход N-(2-этоксипиперидина).

Близкий по составу образец (3) является модификацией катализатора (2), в котором изменен порядок введения компонентов на стадии приготовления предшественника активной фазы – основной углекислой соли меди–цинка. Суть модификации состоит в промотировании данной соли введением добавки (части талюма). По данным [6] введение в медь–цинковую систему небольшого количества добавок значительно изменяет свойства гидроксокарбонатов меди и цинка: сложные соли разлагаются и восстанавливаются при температурах, которые на 20–50°C выше, чем в случае обычных двойных солей. Последующие стадии приготовления одинаковы для образцов (2) и (3): это смешение «двойных» солей с талюмом, формование, воздушно-влажная и гидротермальная обработки, сушка и проведение активации. В изученных условиях катализатор (3) уступает в эффективности образцу (2) примерно в 1,5–2,0 раза (табл. 1, рис. 1) и оказался наименее активным из всех обследованных в синтезе Ia. Интересно сравнение с данными по аминированию пиперидином октанола [3]. На этих же катализаторах и близких условиях синтеза получены качественно противоположные результаты: образец (3) превышает катализатор (2) по конверсии октанола и выходу N-октилпиперидина примерно в 1,2 и 1,3 раза, соответственно. В дальнейшем изучение каталитических свойств образца (3) будет продолжено, поскольку возможно, что они не раскрыты в полной мере вследствие недостаточной температуры активации (3) в данном эксперименте.

Композиция (4) представляет собой медь–цинковую систему, промотированную талюмом и смешанным гидратированным оксидом циркония–алюминия. Наряду с наличием фаз P и A, характерных для исходной Cu–Zn-составляющей, в (4) обнаруживаются продукты взаимодействия алюминатов кальция и гидроксокарбонатов Cu–Zn в виде смешанного ГА меди–цинка, кальцита и гиббсита. В образце (4) диоксид циркония находится в рентгеноаморфном состоянии, что можно объяснить стабилизирующим действием катионов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+}) и анионов (OH^- , CO_3^{2-} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$) в составе твердых растворов на основе ZrO_2 [7], образовавшихся в условиях синтеза образца (4). Часть фазы ZnO также находится в рентгеноаморфном состоянии. Незначительно уступая образцу (2) в содержании активного медного компонента (табл. 1), (4) существенно отличается от него повышенным содержанием оксида цинка и за-

метно меньшим содержанием оксидов алюминия и кальция. Логично предположить, что в процессе приготовления образца (4) вследствие более высокой реакционной способности ОКЦ в сравнении с ОКМ в реакции с алюминатами кальция образуется меньше фазы, в которой медь связана с алюминием. Это должно отразиться на активности (4). В интервале 453–513 К образец (4) уступает катализатору (2) в УКА (рис. 1) и выходе продукта Ia. Конкретно, при 493 К (табл. 1) эти показатели соотносятся как 0,00203 и 0,00218 моль Ша/(г $_{\text{CuO}}$ ·ч), 39,8 и 45,8%, соответственно.

Образец (5) по каталитическому действию уступает (2): это следует из сравнения УКА (рис. 1) и выхода продукта Ia (табл. 1) и можно объяснить следующими обстоятельствами. При взаимодействии МАКР с поверхностью носителя, состоящего преимущественно из гидроксоалюмината цинка и кальцита, не образуются в достаточном количестве активные фазы типа ГА меди и (или) гидроксокарбоалюмината Cu–Zn, поскольку известно, что в гидроксоалюминате цинка алюминат-ионы прочно связаны с цинком, о чем свидетельствует более высокая реакционная способность ОКЦ в реакции с алюминатами кальция в сравнении с ОКМ. Таким образом, определенная последовательность введения отдельных компонентов рецептуры на стадии приготовления Cu–Zn-содержащих композиций играет важную роль.

Следует указать, что в катализаторах, полученных в присутствии медьсодержащих образцов (1)–(5) при 513 К, появляются побочные продукты – N-этилпиперидин (IVa) и пиридин (VI), выход которых колеблется от 1,0 до 8,8%, снижая селективность по целевому Ia от 99,0 до 94,0%.

Никельалюмокальциевые образцы (6) и (7) отличаются между собой эффективностью каталитического действия (табл. 1, рис. 2), что обусловлено, вероятно, разной глубиной взаимодействия исходных компонентов на начальных этапах формирования и количеством активного никелевого компонента. Так, с повышением температуры от 453 до 503 К УКА катализатора (6) возрастает от 0,0018 до 0,0061 моль Ша/(г $_{\text{NiO}}$ ·ч) (рис. 2), а УКА (7) изменяется от 0,0046 до примерно 0,0061 моль Ша/(г $_{\text{NiO}}$ ·ч) (при 493 К), т.е. вначале температурного интервала катализатор (7) существенно более активен. Однако в селективности по целевому Ia он заметно уступает образцу (6) (рис. 2), причем это различие углубляется с ростом температуры в каталитической зоне.

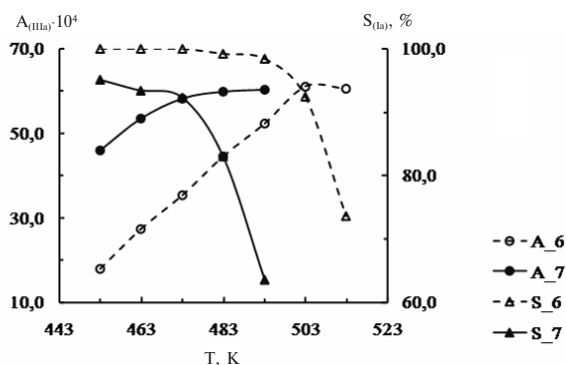


Рис. 2. Зависимость удельной каталитической активности $A_{(IIIa)}$ [моль IIIa/(г_{NiO}·ч)] и селективности по целевому амину $S_{(Ia)}$ (%) от температуры синтеза, образцы (6)–(7)

Падение селективности по целевому Ia вызвано протеканием побочных реакций, основными продуктами которых являются IVa, этанол (Va) и VI (табл. 2).

С увеличением нагрузки эквимольной смеси IIIa-II на катализатор (7) от 0,4 до 1,6 г/(г_{кат}·ч) (483 К, соотношение IIIa:II:H₂=1,0:1,0:7,8) конверсия реагента IIIa снижается от 88,7 до 74,2% с одновременным уменьшением выхода побочного IVa от 13,8 до 2,8%. При этом селективность по Ia повышается с 83,3 до 95,1%.

Состав газо(паро)образных продуктов в значительной степени определяется температурой проведения процесса: до 473 К обнаруживаются в основном оксид углерода и вода, выше 493 К появляется дополнительно метан.

Таблица 2
Влияние температуры на конверсию пиперидина ($X_{(II)}$) и выходы побочных (B_i) на никелевых катализаторах, нагрузка смеси IIIa-II равна 0,4 г/(г_{кат}·ч), молярное соотношение IIIa:II:H₂=1,0:1,0:7,8

Образец	$T_{кат}, ^\circ C$	$X_{(II)}, \%$	$B_i, \%$			
			Ia	IVa	VI	Va
(6)	180	24,8	24,8	—	—	—
	200	48,9	48,9	—	—	—
	220	73,2	71,3	1,1	0,8	—
	240	79,3	61,4	11,7	6,0	2,5
(7)	180	70,5	67,1	3,4	—	—
	200	89,3	82,4	6,9	—	0,6
	220	88,7	56,4	19,7	8,2	1,0

В реакции реагента IIIb с амином II образец (7) демонстрирует активность, которая существенно выше в сравнении с образцом (6): например, при 493 К УКА равна 0,0040 и 0,0021 моль IIIb/(г_{NiO}·ч), а выход целевого Ib 46,6

и 20,9%, соответственно.

Следует отметить, что строение моноэфира 1,2-диола значительно влияет на показатели реакции аминирования его пиперидином. Соединение IIIb с гидроксильной группой у вторичного С-атома в сравнении с IIIa, у которого гидроксил находится у первичного С-атома, аминирование менее эффективно: например, на катализаторе (6) УКА при 503 К составляет примерно 0,0025 моль 1-метокси-2-пропанол/(г_{NiO}·ч) (рис. 3) и 0,0061 моль 2-этоксиэтанол/(г_{NiO}·ч) (рис. 2). Селективность по целевому продукту с повышением температуры от 463 до 513 К изменяется для Ib и Ia в пределах 95,0–31,0% и 100,0–74,0%, соответственно. Выходы основных побочных продуктов при аминировании IIIb – N-изопропилпиперидина (IVb), пропанола-2 (Vb) и VI – достигают примерно 5,0, 8,0 и 20,0%, соответственно (рис. 3). Также с выходом до 2,0% (513 К) образуется N-метилпиперидин.

Образование соединения VI происходит вследствие усиления реакции дегидрирования исходного II с повышением температуры и является общеизвестным фактом для Ni- и Cu-содержащих катализаторов [3]. Присутствующие в катализатах N-замещенные пиперидины IVa и IVb могут получаться при аминировании моноэфиров 1,2-диолов IIIa-b предположительно в результате побочных реакций:

а) гидрогенолиза эфирной связи в целевых аминах Ia-b;

б) аминирования спиртов Va-b, образующихся вследствие гидрогенолиза эфирной связи как в исходных реагентах IIIa-b, так и в продуктах Ia-b.

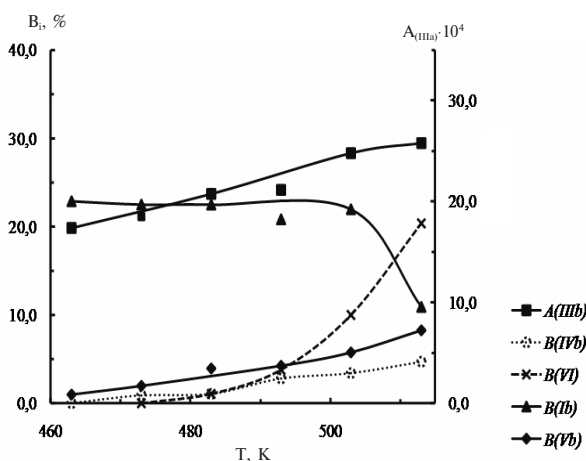


Рис. 3. Зависимость удельной каталитической активности $A_{(IIIb)}$ [моль IIIb/(г_{NiO}·ч)] и выходов продуктов реакции B_i (%) от температуры синтеза, образец (6)

С целью подтверждения возможности протекания указанных реакций изучено поведение в присутствии водорода индивидуальных IIIa и Ia на образце (7), а также эквимольной смеси Va–II на катализаторе (6). При нагрузке реагента IIIa 0,0023 моль/(г_{кат.}·ч), молярном соотношении IIIa:H₂=1,0:7,8 и температурах 453–493 К основным направлением превращений IIIa является реакция его гидрогенолиза по эфирной связи в спирт Va (рис. 4, кривые (1) и (2)). С повышением температуры усиливается влияние реакций дегидрирования-декарбонилирования соединений IIIa и Va с образованием оксида углерода и метана. На возрастание количества газообразных продуктов указывает также заметное снижение веса жидких проб.

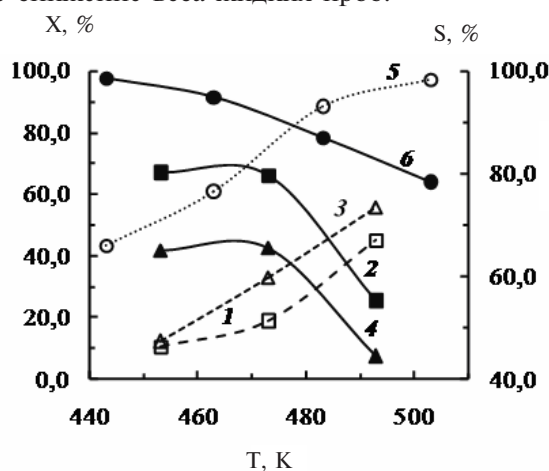


Рис. 4. Зависимость конверсии 2-этоксиэтанола $X_{(IIIa)}$ (%)

(1) и селективности по этанолу $S_{(Va)}$ (%) (2) (реакция гидрогенолиза), конверсии N-(2-этоксиэтил)пиперидина $X_{(Ia)}$ (%) (3) и селективности по N-этилпиперидину $S_{(IVa)}$ (%) (4) (реакция гидрогенолиза), конверсии этанола $X_{(Va)}$ (%) (5) и селективности по N-этилпиперидину $S_{(IVa)}$ (%) (6) (реакция аминирования) от температуры синтеза

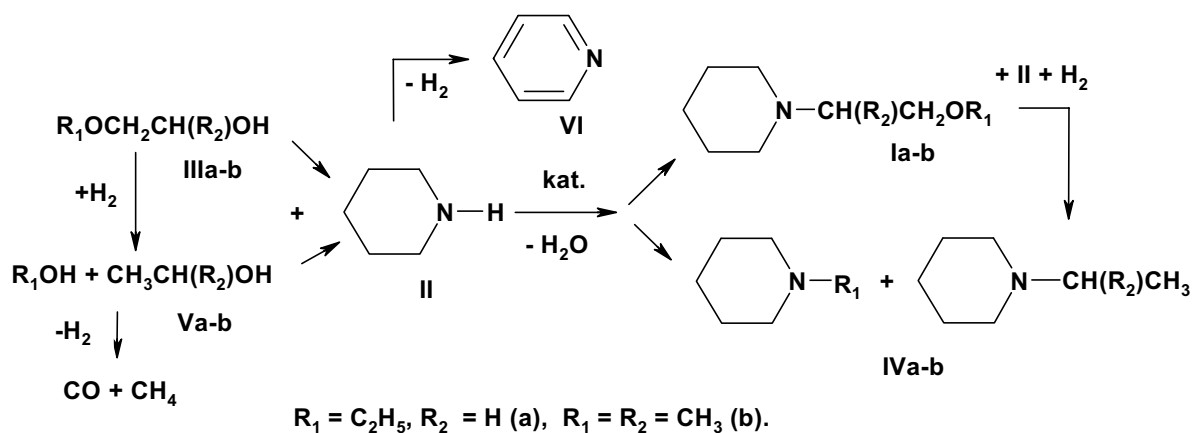


Схема 2

Целевой амин Ia при нагрузке 0,0022 моль/(г_{кат.}·ч) и молярном соотношении Ia:H₂=1,0:8,1 конвертирует преимущественно по эфирной связи в Va и IVa (рис. 4, кривые (3) и (4)). Выход IVa при 493 К достигает 25,0%. В катализатах идентифицированы также амины II и VI, выходы которых при 493 К составляют примерно 10,0 и 3,0%, соответственно, что указывает на реакцию гидрогенолиза по N–C_{алк.} связи соединения Ia. В газовой фазе присутствуют продукты дегидрирования Va и последующего декарбонилирования – CO и CH₄. Количество CO с повышением температуры резко уменьшается, превращаясь в метан. Имеет место заметное снижение веса жидких проб.

Изучение процесса гидроаминирования спирта Va амином II при нагрузке по спирту 0,0023 моль/(г_{кат.}·ч) и молярном соотношении Va:II:H₂=1,0:1,0:7,6 показало, что с увеличением температуры до 505 К конверсия Va возрастает до 97,1%, а селективность по IVa снижается до 78,2% (рис. 4, кривые (5) и (6)). Наблюдается усиление влияния реакций дегидрирования исходных II в VI (выход около 6,0% при 505 К) и Va с последующим декарбонилированием в газообразные – оксид углерода и метан.

Полученные данные позволяют более детально представить процесс гидроаминирования моноалкиловых эфиров IIIa-b на образцах (6) и (7) (схема 2).

Таким образом, в результате выполненных исследований найдены перспективные каталитические системы и условия синтеза, позволяющие получать N-(2-алкоксиалкил)пиперидины с выходами 46,0–82,4%.

Выводы

1. Впервые продемонстрирована потенциальная возможность эффективного применения Cu-, Cu–Zn-, Cu–Zn–Zr-, Ni-содержащих ком-

позиций, приготовленных с использованием алюминатов кальция, в прямом синтезе N-(2-алкоксиалкил)пиперидинов гидроаминированием моноэфиров 1,2-диолов пиперидином.

2. Найдено, что в получении N-(2-этоксипиперидина из 2-этоксипиперидина в ряду исследованных Cu(Zn, Zr)-содержащих катализаторов при температурах синтеза до 503 К преимущество имеет медьалюмокальциевый контакт, приготовленный из медь-алюмокальциевой двойной соли и талюма. При 493 К он демонстрирует удельную каталитическую активность и выход продукта в 1,3–1,4 раза выше, чем лучший из медьцинкалюмокальциевых образцов.

3. Установлена важная роль определенной последовательности введения отдельных компонентов рецептуры на стадии приготовления Cu–Zn-содержащих композиций. Так, например, катализатор, полученный из смешанного гидроксокарбоната меди–цинка и талюма, по каталитическому действию превосходит образец, синтезированный термическим разложением медь-аммиачно-карбонатного раствора с носителем на основе гидроксоалюмината цинка, полученного из гидроксокарбоната цинка и талюма. Подтверждение этому – удельная каталитическая активность (493 К) 0,00218 и 0,00182 моль 2-этоксипиперидина/(г_{CaO}·ч), а также выход N-(2-этоксипиперидина – 45,8 и 39,8%, соответственно.

4. На никельалюмокальциевых катализаторах, как более активных в сравнении с медь(цинк)алюмокальциевыми, исследованы возможные пути образования побочных продуктов. Показано, что снижение селективности по целевым N-(2-алкоксиалкил)пиперидинам с повышением температуры синтеза обусловлено влиянием побочных реакций дегидрирования пиперидина до пиридина, гидрогенолиза эфирной связи в реагентах и целевых продуктах с образованием спиртов, аминирования спиртов пиперидином, дегидрирования спиртов с последующим декарбонированием. Предложена общая схема превращений.

5. Установлено, что строение моноэфира 1,2-диола значительно влияет на реакционную способность последнего при взаимодействии с пиперидином. Так, 1-метокси-2-пропанол (гидроксильная группа у вторичного С-атома) конвертируется (503 К) примерно в 1,5 раза хуже в сравнении с 2-этоксипиперидином.

6. Методы приготовления и рецептуры новых каталитических материалов, а также усло-

вия осуществления синтеза, приведенные в работе, могут стать основой промышленного процесса получения соединений с бифункциональными (аминная и эфирная) группами.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины в рамках госбюджетной темы № 0115U003159 «Новые синтетические методы дизайна азот- и серосодержащих биологически-активных соединений».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Синтез N-(2-этоксипиперидина)-анилина на медьсодержащих катализаторах* / Белов В.В., Сова С.Б., Яценко Т.М., Томских Т.А., Янова К.В., Голосман Е.З., Круглова М.А., Нечуговский А.И. // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2008. – № 1. – С.60-63.
2. *Образование N-этиланилина в условиях каталитического гидроаминирования 2-этоксипиперидина анилином* / Белов В.В., Марков В.И., Сова С.Б., Герасименко В.А., Томских Т.А., Янова К.В. // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2008. – № 3. – С.28-31.
3. *Парофазный синтез N-алкилпиперидинов на алюмокальциевых катализаторах, содержащих медь и никель* / Белов В.В., Марков В.И., Сова С.Б., Прогулова Н.Б., Голосман Е.З., Нечуговский А.И., Круглова М.А., Ефремов О.Н., Трошина В.А. // *Химическая технология*. – 2012. – № 9. – С. 534-542.
4. *Синтез и исследование азот- и серосодержащих производных этоксиэтана* / Алиев З.Э., Билалов С.Б., Агаева С.М., Гасан-Заде Л.Г. // *Азербайджанский химический журнал* – 1976. – № 4. – С.42-45.
5. *Голосман Е.З., Нечуговский А.И.* Медьцементные промышленные катализаторы конверсии оксида углерода и других процессов. Сообщение 1. Приготовление и свойства медьцинковых, медьцинкникелевых и медьцинкмарганцевых цементсодержащих катализаторов // *Химическая промышленность*. – 1994. – № 4. – С. 29-35.
6. *Голосман Е.З.* Основные закономерности синтеза и формирования цементсодержащих катализаторов для различных процессов органического, неорганического и экологического катализа // *Кинетика и катализ*. – 2001. – Т.42. – № 3. – С.383-393.
7. Катализаторы для процесса получения водородного топлива / Круглова М.А., Ярошенко М.П., Антонюк С.Н., Голосман Е.З. // *Вестник МИТХТ*. – 2008. – Т.3. – № 6. – С.22-25.

Поступила в редакцию 01.11.2017

АМІНУВАННЯ МОНОЕТЕРІВ 1,2-ДІОЛІВ ПІПЕРИДИНОМ НА КАТАЛІЗАТОРАХ, ВИГОТОВЛЕНИХ З ВИКОРИСТАННЯМ АЛЮМІНАТІВ КАЛЬЦІЮ

V.V. Belov, V.I. Markov, S.B. Sova, V.O. Gerasimenko, E.Z. Golosman, O.I. Nechugovskiy

В даній роботі вивчено каталітичний потенціал нових Cu-, Cu-Zn-, Cu-Zn-Zr-, Ni-вмісних матеріалів на алюмокальцієвій основі при отриманні N-алкоксилпiperидинів – проміжних продуктів для створення ліків з різним типом біологічної дії, препаратів для захисту рослин, миючих засобів. Дослідження виконані в проточному реакторі на прикладах амінування 2-етоксіетанолу (а також 1-метокси-2-пропанолу) піперидином у присутності водню при співвідношенні реагентів 1,0:1,0:7,8, навантаженні рідкої суміші $0,4 \text{ год}^{-1}$ та температурах 453–513 K. Встановлено важливе значення певної послідовності введення окремих компонентів рецептури на стадії приготування Cu-Zn-вмісних композицій на їх каталітичну активність. Визначено, що мідьалюмокальцієвий зразок при температурах синтезу до 503 K має перевагу в каталітичній дії перед крацим з мідьцинкалюмокальцієвих контактів. На селективність даного процесу на нікельалюмокальцієвих каталізаторах (найбільш активних серед досліджених) впливають побічні реакції дегідрування піперидину до піридину, гідрогенлізу етерного зв'язку в реагентах і цільових продуктах з утворенням спиртів, амінування спиртів піперидином, дегідрування спиртів з подальшим декарбонілюванням. Запропонована загальна схема перетворень. Методи приготування та рецептури нових каталізаторів, а також умови здійснення синтезу, можуть стати основою промислового процесу одержання сполук з біфункціональними (амінна та етерна) групами.

Ключові слова: 2-етоксіетанол, 1-метокси-2-пропанол, піперидин, гідроамінування, каталізатори на основі міді, нікелю та алюмінатів кальцію.

AMINATION OF MONO-ETHERS OF 1,2-DIOLS WITH PIPERIDINE ON CATALYSTS PREPARED USING CALCIUM ALUMINATES

V.V. Belov^a, V.I. Markov^a, S.B. Sova^a, V.A. Gerasimenko^a, E.Z. Golosman^b, A.I. Nechugovsky^b

^a Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

^b NIAP-CATALYST LLC, Novomoskovsk, Russian Federation

In this paper, we estimated the catalytic capability of new Cu-, Cu-Zn-, Cu-Zn-Zr-, and Ni-containing materials based on alumina-calcium to synthesize N-alkoxyalkylpiperidines, intermediates for the development of drugs with different types of biological action, plant protection products and detergents. The reactions of the amination of 2-ethoxyethanol (as well as 1-methoxy-2-propanol) with piperidine in the presence of hydrogen have been investigated in a flow reactor at the following conditions: a reagents ratio of 1.0:1.0:7.8, a liquid mixture load of 0.4 h^{-1} and temperatures of 453–513 K. We established an important role of a certain sequence of the introduction of individual components of the formulation at the stage of preparation of Cu-Zn-containing compositions which affects their catalytic activity. It was determined that the copper-alumina-calcium sample at the synthesis temperatures of up to 503 K is superior to the best of copper-zinc-aluminum-calcium catalysts in catalytic activity. The selectivity of this process occurring on nickel-

alumino-calcium catalysts, as the most active among all studied ones, is influenced by the side reactions of dehydrogenation of piperidine to pyridine, hydrogenolysis of ether bond in the reagents and target products with the formation of alcohols, amination of alcohols with piperidine, and dehydrogenation of alcohols with subsequent decarbonylation. The generalization scheme of the transformations has been developed. The methods of the preparation and the formulation of new catalysts, as well as the conditions of the synthesis, can be the basis of an industrial process of fabricating compounds with bifunctional (amine and ether) groups.

Keywords: 2-ethoxyethanol; 1-methoxy-2-propanol; piperidine; hydroamination; catalysts based on copper; nickel and calcium aluminates.

REFERENCES

- Belov V.V., Sova S.B., Yashchenko T.M., Tomskikh T.A., Yanova K.V., Golosman E.Z., Kruglova M.A., Nechugovsky A.I. Sintez N-(2-etoksietil)-anilina na med'soderzhashchikh katalizatorakh [Synthesis of N-(2-ethoxyethyl)-aniline on copper-containing catalysts]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2008, no. 1, pp. 60-63. (in Russian).
- Belov V.V., Markov V.I., Sova S.B., Gerasimenko V.A., Tomskikh T.A., Yanova K.V. Obrazovanie N-etilanilina v usloviyakh kataliticheskogo gidroaminirovaniya 2-etoksietanola anilinom [Formation of N-ethylaniline under catalytic hydroamination of 2-ethoxyethanol with aniline]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2008, no. 3, pp. 28-31. (in Russian).
- Belov V.V., Markov V.I., Sova S.B., Progulova N.B., Golosman E.Z., Nechugovsky A.I., Kruglova M.A., Efremov O.N., Troshina V.A. Parofaznyi sintez N-alkilpiperidinov na alyumokal'tsievyykh katalizatorakh, soderzhashchikh med' i nikel' [Vapor-phase synthesis of N-alkyl piperidines on aluminum-calcium catalysts containing copper and nickel]. *Khimicheskaya Tekhnologiya*, 2012, vol. 9, pp. 534-542. (in Russian).
- Aliev Z.E., Bilalov S.B., Agaeva S.M., Gasan-Zade L.G. Sintez i issledovanie azot- i serusoderzhashchikh proizvodnykh etoksietana [Synthesis and study of nitrogen- and sulfur-containing derivatives of ethoxyethane]. *Azerbaidzhanskii Khimicheskii Zhurnal*, 1976, vol. 4, pp. 42-45. (in Russian).
- Golosman E.Z., Nechugovsky A.I. Med'tsementnye promyshlennye katalizatory konversii oksida ugleroda i drugih protsessov. Soobshchenie 1. Prigotovlenie i svoystva med'tsinkovykh, med'tsinknikelevykh i med'tsinkmargantsevykh tsementsoderzhashchikh katalizatorov [Copper-cement industrial catalysts for the conversion of carbon monoxide and other processes. Communication 1. Preparation and properties of copper-zinc, copper-nickel and copper-zinc-manganese cement-containing catalysts]. *Khimicheskaya Promyshlennost*, 1994, vol. 4, pp. 29-35. (in Russian).
- Golosman E.Z. Osnovnye zakonomernosti sinteza i formirovaniya tsementsoderzhashchikh katalizatorov dl'ya razlichnykh protsessov organicheskogo, neorganicheskogo i ekologicheskogo kataliza [The main regularities of synthesis and formation of cement-containing catalysts for various processes of organic, inorganic and ecological catalysis]. *Kinetika i Kataliz*, 2001, vol. 42, no. 3, pp. 383-393. (in Russian).
- Kruglova M.A., Yaroshenko M.P., Antonyuk S.N., Golosman E.Z. Katalizatory dl'ya protsessa polucheniya vodorodnogo topliva [Catalysts for the process of obtaining hydrogen fuel]. *Vestnik MITKhT*, 2008, vol. 3, no. 6, pp. 22-25. (in Russian).