

КОЛЛОИДНЫЕ И НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ: XXVI.[#] АЛКИЛИРОВАНИЕ АМИНОВ СПИРТАМИ ПРИ КАТАЛИЗЕ НАНЕСЕННЫМИ НА γ -Al₂O₃ НАНОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ И МЕДИ

© 2023 г. Д. Н. Небыков^{1,*}, А. О. Панов¹, А. В. Разваляева¹, С. Е. Латышова¹, В. М. Мохов¹

¹ Волгоградский государственный технический университет, пр. Ленина 28, Волгоград, 400005 Россия

*e-mail: nervwho@gmail.com

Поступило в редакцию 26 апреля 2023 г.

После доработки 19 июня 2023 г.

Принято к печати 21 июня 2023 г.

Алкилирование аминов спиртами при катализе наночастицами никеля и меди, нанесенными на γ -Al₂O₃, в условиях непрерывного процесса при атмосферном давлении водорода и 180–220°C приводит к образованию алкилированных продуктов с селективностью до 100 %.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, никель, медь, алкилирование, амины, спирты

DOI: 10.31857/S0044460X23080012, **EDN:** IWNLUG

Вторичные и третичные амины используются в производстве пестицидов и гербицидов, ПАВ, ускорителей вулканизации, антиоксидантов, ингибиторов коррозии, абсорбентов, экстрагентов, растворителей и др. [2]. Ключевым способом синтеза вторичных или третичных алкилзамещенных аминов является каталитическое алкилирование первичных или вторичных аминов спиртами. Разработка новых эффективных катализаторов для данных процессов является актуальной задачей. При этом особый интерес представляют гетерогенные катализаторы, существенно упрощающие разделение реакционной массы и позволяющие осуществлять алкилирование в непрерывном режиме. Так, применение в качестве катализатора силикагеля при 365–400°C приводит к алкилированию анилина спиртами с конверсией 40–60% и выходами моно- и диалкиланилинов 20–30 и 5–20%

соответственно [3]. При использовании в качестве катализатора CuO, нанесенного на γ -Al₂O₃ или TiO₂, реакция между алифатическими спиртами и аминами протекает при 135°C с использованием четырехкратного избытка алканолов в среде мезитилена в атмосфере аргона в течение 25 ч. Выход продуктов составлял 70–98% [4].

В работе [5] изучен процесс алкилирования анилина и некоторых алифатических аминов алканоллами различного строения при катализе Au, нанесенным на различные носители. Найдено, что Au проявляет большую активность по сравнению с нанесенными Pd или Ru. Реакции проводили в интервале 5–96 ч при 120–180°C и 5 атм азота в среде толуола, выход продуктов составлял от 50 (алифатические амины и спирты) до 99% (замещенные анилины и бензиловые спирты). Применение Pt-Sn катализатора при 145°C в среде *o*-ксилола в атмосфере азота в течение 24–48 ч приводит к получению алкиланилинов с выходами 87–95% [6]. Pd, нанесенный на Fe₂O₃, также демонстриру-

[#] Сообщение XXV см. [1].

ет высокую активность в реакции алкилирования аминов спиртами. Выход алкилированных аминов за 12 ч при 140°C в атмосфере аргона достигал 99% [7].

Одностадийное алкилирование α,ω -алкилендиолами диметиламина с образованием дитретичных диаминов с выходами до 90% катализируется коллоидными частицами Cu-Ni, полученными из смешанных стеаратов. Синтез проводился в периодическом режиме при 210°C и 1 атм [8]. Алкилирование аминов спиртами при катализе коллоидными частицами Ni исследовалось и в работе [Попов Ю.В. и др., ЖОХ, 2014, № 5, с. 733]. Синтез катализатора и алкилирование аминов осуществляли в одном реакторе, выходы алифатических и алкилароматических аминов при 160–180°C в течение 6–12 ч составляли 55–90%.

Биметаллические наночастицы Ni-Cu, нанесенные на γ -Al₂O₃, в присутствии основного сокатализатора показывает высокую активность в процессе алкилирования аминов в атмосфере аргона в ксилоле при 160°C в течение 12 ч. Однако при 2.5-кратном избытке спирта и в атмосфере аргона образовывался побочный имин (до 30%), а в атмосфере воздуха выход иминов достигал 60% [10]. Применение металлокомплексных катализаторов для данной реакции описано в обзорной статье [11].

Интересно использование Au (наночастицы 2–3 нм), нанесенного на TiO₂, в катализе реакции алкилирования аминов в проточно-циркуляционной установке [12]. Алкилирование спиртами протекало при 50 атм и 180–200°C в среде толуола в течение 24 ч. Выход продуктов достигал 92%.

В работе [13] авторами была исследована каталитическая активность Cu(CrO₂)₂, полученного при реакции разложения основного аммонийного хромата меди (II), в реакциях восстановительного алкилирования аминов. Реакции проводили при 270–320°C и атмосферном давлении водорода. Выход продуктов достигал 98%. Было доказано, что при повышении температуры активность катализатора увеличивается.

В работе [14] изучена реакция бензилового спирта с анилином при катализе Ag/Al₂O₃. При 120°C и мольном соотношении спирт-амин, равном 2:1, в течение 24 ч конверсия исходного амина

достигала 100%, при этом выход целевого продукта находился в интервале 16–94%. Также в катализате были обнаружены побочные имины, выход которых составлял 6–65%.

Авторами [15] предложен непрерывный способ алкилирования этилендиамина различными спиртами в присутствии катализатора CuO-NiO/ γ -Al₂O₃, полученного методом пропитки носителя нитратами металлов с последующим прокаливанием при 750°C и восстановлением водородом. При проведении процесса при температуре 160°C, давлении водорода 10 атм и мольном соотношении спирт:амин, равном 1:3 для спиртов C₁–C₄ выходы моноалкилированных продуктов составляли 80%.

В работе [16] описан биметаллический катализатор Ni/Cu-MCM-41, приготовленный методом соосаждения с последующим прокаливанием при 540°C. Так, при проведении реакции алкилирования анилина бензиловым спиртом (соотношение 1:1.2, мол.) в запаянной трубке в присутствии *трет*-бутилата калия и толуола в атмосфере аргона. Выход N-бензиланилина при проведении реакции в течение 24 ч при 130°C составил 92%.

В работе [17] описано применение в качестве катализатора наночастиц Ni, нанесенных на CaSiO₃, полученных методом ионного обмена с последующим восстановлением H₂. Был осуществлен синтез N-октиланилина алкилированием анилина 1-октанолом (1.2:1, мол.) в течение 20 ч при 144°C в атмосфере азота в присутствии *о*-ксилола в качестве растворителя. Выход продукта составил 96% при конверсии алканолу 99%.

В статье [18] описано применение никеля Реней W4 в качестве катализатора N-алкилирования. Так, при проведении алкилирования *n*-толуидина бензиловым спиртом (1:4, мол.) в кипящем *о*-ксилоле в течение 24 ч был получен N-бензил-*n*-толуидин с выходом 86%.

Авторами [19] изучено алкилирование анилина метанолом на нанесенном молибденовом катализаторе. Реакцию проводили в микроволновом реакторе периодического действия при 150°C и атмосферном давлении с мольным соотношением анилин:метанол = 1:1. Конверсия анилина составила 60% с селективностью по N-метиланилину 90% за 40 мин.

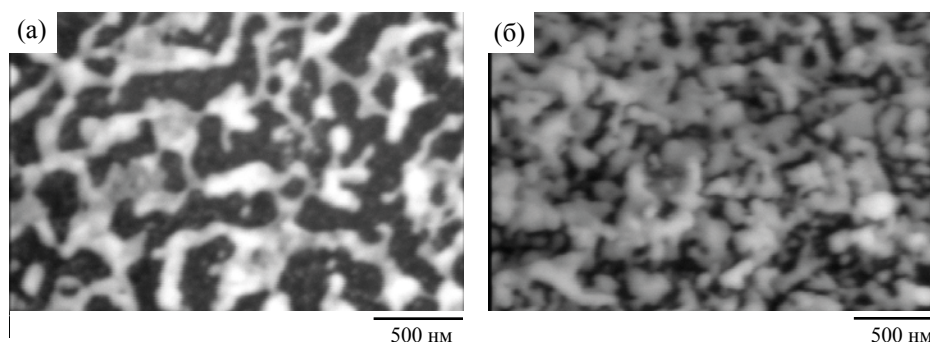


Рис. 1. Изображение СЭМ поверхности катализаторов Cu(m)/Al₂O₃ (а) и Ni(m)/Al₂O₃ (б).

В работе [20] описан Cu-Fe катализатор на основе двойных слоистых гидроксидов для N-алкилирования анилина бензиловым спиртом. В результате проведения реакции в кипящем толуоле под атмосферой азота в течение 24 ч было получено 12% бензилиденанилина и 88% N-бензиланилина.

Описанные способы алкилирования аминов спиртами предполагают проведение процесса либо при повышенных температуре и давлении, либо продолжительное время синтеза, либо применение труднодоступных и дорогостоящих катализаторов, таких как Pt, Pd, Au. Вследствие значительной длительности процессов алкилирования аминов алканоллами наиболее распространен периодический способ их осуществления. Длительность процесса обусловлена тем, что механизм алкилирования включает в себя три реакции. Сначала осуществляется дегидрирование спирта в альдегид, после этого происходит конденсация альдегида с амином, а затем гидрирование образующегося имина.

Целью данного исследования являлось изучение активности и селективности металлических катализаторов на основе Cu и Ni, нанесенных на γ -Al₂O₃, в непрерывном процессе N-алкилирования аминов спиртами при атмосферном давлении водорода, который является промежуточной стадией процесса восстановительного алкилирования нитрилов и нитроаренов. В качестве алкилируемых аминов выступали анилин (**1а**), 1-гексиламин **1б** и морфолин **1в**, а алкилирующими агентами являлись *n*-пропанол **2а**, изопропанол **2б**, *n*-бутанол **2в** и изобутанол **2г**.

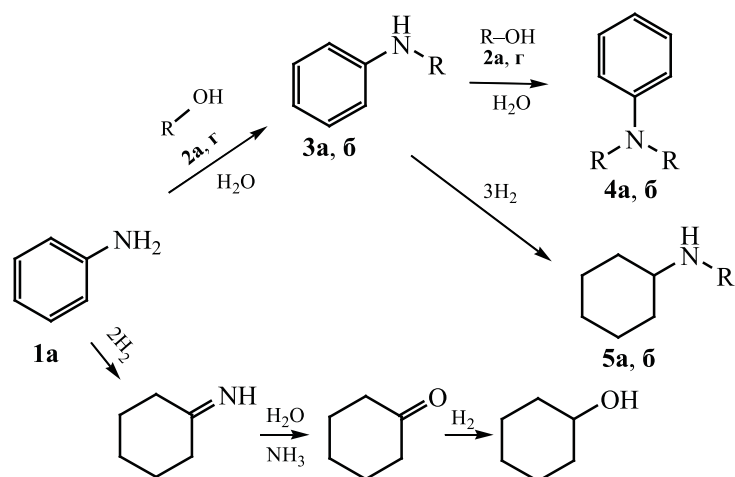
Катализаторы получали модифицированным методом нанесения-осаждения с применением в качестве осадителя карбамида, а в качестве модификаторов – борной кислоты и тетранатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (4Na-ЭДТА). Катализатор Cu(m)/Al₂O₃ восстанавливали перед применением тетрагидридоборатом натрия NaBH₄, Ni(m)/Al₂O₃ – смесью NaBH₄ и гидразинмоногидрата. Восстановление проводили в воде при 90°C.

По данным РФЭ анализа, катализатор Cu(m)/Al₂O₃ содержит 3.13 мас% меди, а Ni(m)/Al₂O₃ – 3.59% никеля. Анализ изображений сканирующей электронной микроскопии катализатора Cu(m)/Al₂O₃ (рис. 1а) показал, что поверхность носителя равномерно покрыта наночастицами меди размером 100–120 нм, соединенными металлическими мостиками шириной 40–50 нм. Поверхность катализатора Ni(m)/Al₂O₃ (рис. 1б) покрыта наночастицами никеля размером 60–120 нм, причем многие частицы также соединены мостиками.

Изучение активности и селективности данных образцов катализаторов в реакции алкилирования аминов **1а–в** алканоллами **2а–г** осуществляли на проточной каталитической установке с неподвижным слоем катализатора в интервале температур 160–240°C в атмосфере водорода (схема 1).

Качественный и количественный анализ реакционной смеси показал, что на катализаторе Cu(m)/Al₂O₃ алкилирование амина **1а** спиртами **2а, г** протекает по последовательной схеме, при этом преимущественными продуктами являются моно-N-алкиланилины **3а, б**, несмотря на избыток

Схема 1.



$R = Pr$ (**2б**, **3а**, **4а**), $i-Bu$ (**2г**, **3б**, **4б**, **5**).

алкилирующего спирта. Так, в случае алкилирования амина **1а** спиртом **2а** конверсия анилина возрастает при повышении температуры, однако при этом также увеличивается выход продукта последовательного алкилирования – ди-*n*-пропиланилина (**4а**) до 7%. Увеличение удельного расхода водорода при 220°C позволяет полностью подавить его образование, что может быть связано с увеличением удельного расхода сырьевой смеси и уменьшением времени его контакта с катализатором.

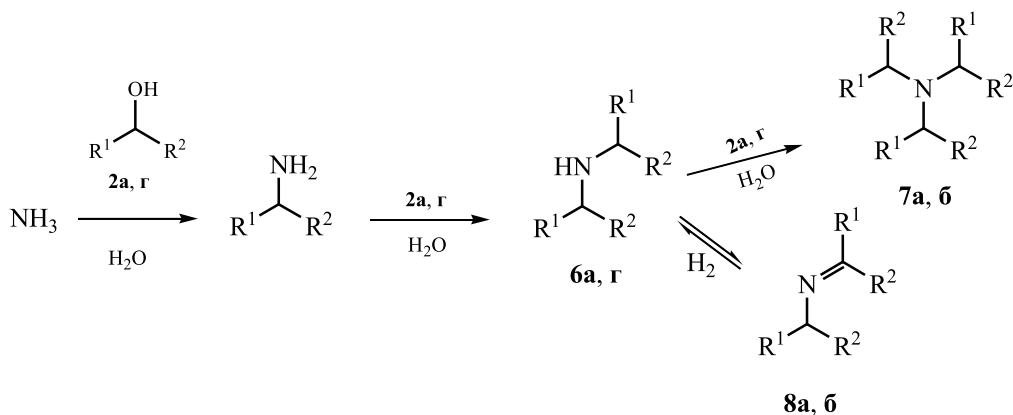
При алкилировании амина **1а** изобутанолом **2г** реакция протекает уже при 180°C с образованием изобутиланилина **3б** с селективностью 100% при конверсии анилина 93%. При повышении температуры до 200°C наблюдается количественный выход целевого продукта **3б**, дальнейшее ее повышение ведет к образованию небольшого количества диизобутиланилина **4б**. При этом изменение удельного расхода водорода практически не оказывает влияние на селективность данной реакции по амину **3б**.

В присутствии катализатора $Ni(m)/Al_2O_3$ алкилирование амина **1а** сопровождается побочными реакциями. Так, наблюдается гидрирование ароматического кольца в целевых алкиланилинах **3а, б** с образованием алкилциклогексиламинов **5а, б**, выход которых достигал 28%. Также протека-

ет восстановительное дезаминирование анилина образующейся по реакции алкилирования водой с образованием циклогексанона и циклогексанола (схема 1). Эти побочные процессы удается частично подавить уменьшением удельного расхода водорода, что позволяет увеличить выход целевых аминов **3а, б** до 86–89%. Выделяющийся при этом аммиак в условиях процесса алкилируется избытком спирта с образованием соответствующих вторичных и третичных аминов с выходом до 100% в пересчете на выделившийся аммиак (схема 2). В случае стерически затрудненного спирта **2г** происходит образование только диизобутиламина **6г** и соответствующего ему имина **8б** (с выходом до 20%).

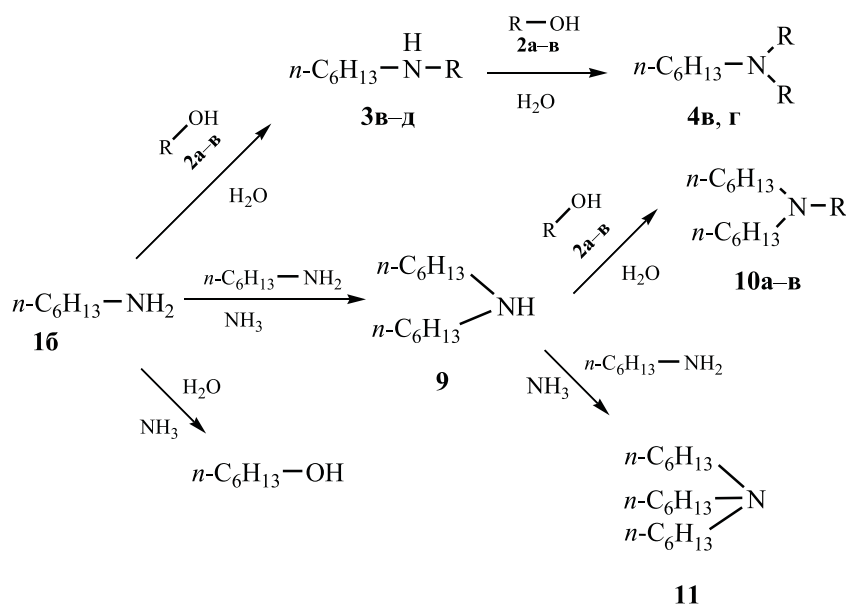
В случае реакции алкилирования *n*-гексиламина **1б** спиртами на катализаторах $Ni(m)/Al_2O_3$ и $Cu(m)/Al_2O_3$ процесс осложняется существенным вкладом реакции диспропорционирования исходного амина с образованием ди- (**9**) и три-*n*-гексиламина (**11**), протекающей несмотря на 3-кратный избыток алкилирующего спирта. Продукты диспропорционирования способны вступать в дальнейшие превращения. Так, амин **9** в условиях процесса алкилируется алканолатами **2а, в** с образованием триалкиламинов **10в, г** с выходом до 30% (схема 3). При температуре выше 200°C наблюда-

Схема 2.



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Et}$ (**2a, 6a, 7a**), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$ (**2б, 6б, 8a**), $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{Pr}$ (**2в, 6в, 7б**), $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = i\text{-Pr}$ (**2г, 6г, 8б**).

Схема 3.



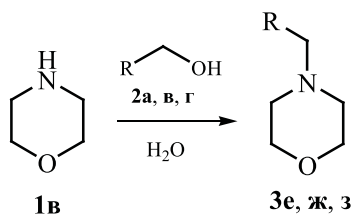
$\text{R} = \text{Pr}$ (**2a, 3в, 4в, 10a**), $i\text{-Pr}$ (**2б, 3б, 10б**), Bu (**2в, 3д, 4г, 10в**).

ется образование 1-гексанола при взаимодействии исходного амина **16** с выделяющейся водой. Также в реакционной смеси обнаруживаются продукты алкилирования аммиака спиртами, состав которых зависит от строения алкилирующего спирта. Так, стерически затрудненный спирт **2б** образует наряду с диизопропиламином **6б** (выход до 100% в пересчете на выделившийся аммиак) изопропили-

денизопропиламин **8a** с выходом до 35%. В случае использования спиртов **2а, в** образуются соответствующие вторичные **6a, в** и третичные амины **7a, б** с общим выходом до 76%.

Применение $\text{Cu(m)/Al}_2\text{O}_3$ при алкилировании спиртами линейного строения **2a, в**, образующих при моно-N-алкилировании стерически незатрудненные амины, приводит к их дальнейшему алки-

Схема 4.



R = Pr (2а, 3е), Bu (2в, 3ж), *i*-Bu (2г, 3з).

лированию второй молекулой спирта с образованием соответствующего N,N-диалкилгексиламина **4а–в** с выходами до 36%. Однако в случае спирта **2б** основным продуктом остается монозамещенный амин **3в** (выход до 82%). Обнаружено, что содержание побочных продуктов в реакционной смеси возрастает с ростом температуры и незначительно зависит от удельного расхода водорода.

В свою очередь, процесс алкилирования морфолина **1в** алканоллами **2а, в, г** на катализаторах Cu(м)/Al₂O₃ и Ni(м)/Al₂O₃ протекает с образованием соответствующих N-алкилморфолинов (схема 4). Выходы продуктов алкилирования возрастают с увеличением температуры. При алкилировании изобутанолом выход продукта **3з** оказывается ниже, чем амина **3ж**, что может быть связано со стерическими затруднениями, препятствующими протеканию реакции. Никелевый катализатор в данном случае демонстрирует более высокую эффективность в реакции алкилирования *n*-бутанолом, например, при 200°C достигается выход амина **3ж** 94%.

В процессе алкилирования амина **1в**, как при использовании Cu(м)/Al₂O₃, так и для Ni(м)/Al₂O₃ наблюдается протекание побочных процессов, связанных с деструкцией морфолинового цикла и образованием труднодесорбируемых продуктов на поверхности катализатора при температурах выше 200°C для никелевого и 220°C – для медного катализатора. Протекание процессов, происходящих с выделением аммиака подтверждается наличием продуктов его алкилирования – вторичных и третичных аминов в реакционной смеси (до 5 мас%).

Таким образом, применение в качестве катализаторов наночастиц никеля или меди, нанесенных

на γ-Al₂O₃ в процессах алкилирования аминов спиртами в непрерывном режиме позволяет получать целевые продукты с высокими выходами и селективностью (до 100%) при температурах 180–220°C и атмосферном давлении водорода. При проведении процесса ниже 180°C резко снижается конверсия, а выше 220°C – селективность, из-за увеличения доли побочных реакций. Катализаторы проявили высокую стабильность и не теряли активности не менее 30 ч непрерывной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хромато-масс-спектральный анализ выполнен на приборе Хроматэк-Кристалл 5000 225238 (ЭУ, 70эВ). Количественный ГЖХ-анализ реакционной массы проводили на хроматографе Кристаллюкс-4000М (*t*_н 100–210°C, *t*_{исп} 250°C, полярная колонка НР-5, *l* 50 м, *d* 0.32 мм, газ-носитель – азот, детектор – ПИД, *t*_{пид} 250°C, растворитель – этанол). Определение содержания Cu и Ni в образцах катализаторов выполнено методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Shimadzu EDX-8000 (рентгеновская трубка с родиевым анодом, Rh-K_α); неразрушающий количественный анализ проведен в вакууме, материал дна кюветы – полипропилен. Изображения сканирующей электронной микроскопии получены на приборе FEI Versa 3D DualBeam (10 мм, детектор вторичных электронов ETD, детектор отраженных электронов CBS, метод элементного анализа – EDS).

Методика получения катализаторов.

Катализатор Cu(м)/Al₂O₃. К навеске носителя (γ-Al₂O₃, ГОСТ 8136-85, фракция 1.0–1.5 мм, 5 г) добавляли 40 мл водного раствора, содержащего 3 г (NH₂)₂CO и 0.1 г H₃BO₃. Полученный раствор выдерживали при 90°C в течение 30 мин. Отдельно готовили 10 мл водный раствор, содержащий 0.3 г CuCl₂·2H₂O и 0.1 г 4Na-ЭДТА, который добавляли к носителю и выдерживали при 90°C до исчезновения окраски. Восстановление полученного катализатора проводили водным раствором NaBH₄ (3 порции по 0.3 г в 10 мл воды) при 90°C в течение 1 ч. Катализатор после промывки дистиллированной водой загружали в реактор во влажном виде, сверху засыпали инертный носитель (насадка из кварцевого стекла такой же фракции) слоем толщиной 10 мм, и осушали в токе водорода при 220°C в течение 2 ч.

Катализатор $Ni(m)/Al_2O_3$. К навеске носителя ($\gamma-Al_2O_3$, ГОСТ 8136-85, фракция 1.0–1.5 мм, 5 г) добавляли 40 мл водного раствора, содержащего 3 г $(NH_2)_2CO$ и 0.1 г H_3BO_3 . Полученный раствор выдерживали при температуре 90°C в течение 30 мин. Отдельно подготавливали 10 мл водный раствор, содержащий 0.42 г $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и 0.1 г 4Na-ЭДТА, который добавляли к носителю и выдерживали при 90°C до исчезновения окраски. Восстановление полученных катализаторов проводилось смесью водного раствора $NaBH_4$ (3 порции по 0.3 г в 10 мл воды) и 5 мл $N_2H_4 \cdot H_2O$ при 90°C в течение 1 ч. Катализатор после промывки дистиллированной водой загружали в реактор во влажном виде, сверху засыпали инертный носитель (насадка из кварцевого стекла аналогичной фракции) слоем толщиной 10 мм, и осушали в токе водорода при 300°C в течение 2 ч.

Общая методика алкилирования. Реакцию проводили в реакторе вытеснения при атмосферном давлении и температурах 160–240°C. Лабораторный реактор представляет собой трубку из стали 12Х18Н10Т с внутренним диаметром 9 мм и высотой зоны нагрева 50 мм, помещенный в электрическую печь. В средней части реактора размещается слой катализатора массой 5 г, до и после которого находится инертный наполнитель (кварцевая насадка). При различных температурах дозировали смесь амина **1а–в** и алканол **2а–г** при мольном соотношении 1:3 и устанавливали необходимый расход водорода для поддержания активности катализатора и гидрирования промежуточных иминов. Удельная скорость подачи жидкой смеси – 1.8 мл/ч. Расход водорода – 0.1–3 л/ч.

Н-1-Пропиланилин (3а). а. На катализатор $Ni(m)/Al_2O_3$ подавали водород с расходом 0.1 л/ч и смесь амина **1а** и спирта **2а** с расходом 1.8 мл/ч при 180°C. Конверсия амина **1а** – 93%, выход амина **3а** – 82%. Масс-спектр, m/e ($I_{отн}, \%$): 137 (3.5) $[M + 2]^+$, 136 (40) $[M + 1]^+$, 135 (41) $[M]^+$, 107 (7), 106 (100), 104 (4), 79 (14), 77 (19), 65 (4), 51 (9), 50 (6), 44 (1). Выход циклогексанона – 4%. Масс-спектр, m/e ($I_{отн}, \%$): 99 (100) $[M + 1]^+$, 98 (74) $[M]^+$, 97 (21), 96 (5), 83 (5), 81 (11), 69 (21), 55 (62), 41 (5). Выход циклогексанола – 4%. Масс-спектр, m/e ($I_{отн}, \%$): 100 (2) $[M]^+$, 99 (22) $[M - 1]^+$, 84 (6), 83 (100), 82 (28), 81 (20), 67 (51), 57 (5). Выход амина **4а** – 2%. Масс-спектр, m/e ($I_{отн}, \%$): 178 (2) $[M + 1]^+$, 177 (20)

$[M]^+$, 149 (6.2), 148 (23.3), 118 (3.4), 107 (7.9), 106 (100), 79 (12.0), 77 (17.2), 65 (3.8), 50.9 (7), 50 (4.0). Выход амина **5а** – 1%. Масс-спектр, m/e ($I_{отн}, \%$): 143 (10) $[M + 2]^+$, 142 (100) $[M + 1]^+$, 101 (6), 100 (88), 58 (59), 44 (8), 42 (5), 41 (5). Выход ди-*n*-пропиламина в пересчете на выделившийся аммиак – 57%. Масс-спектр, m/e ($I_{отн}, \%$): 102 (1) $[M + 1]^+$, 101 (13) $[M]^+$, 100 (2), 72 (100) 58 (8), 40 (11), 30 (41). Выход три-*n*-пропиламина **7а** в пересчете на выделившийся аммиак – 42%. Масс-спектр, m/e ($I_{отн}, \%$): 144 (1) $[M + 1]^+$, 143 (8) $[M]^+$, 114 (100), 86 (16), 72 (56) 43 (11), 30 (7).

б. Аналогично, на катализаторе $Ni(m)/Al_2O_3$ при 200°C и расходе водорода 0.1 л/ч конверсия амина **1а** – 97%, выход амина **3а** – 86%, амина **4а** – 1%, циклогексанона – 6%, циклогексанола – 3%, ди-*n*-пропиламина в пересчете на выделившийся аммиак – 41%, три-*n*-пропиламина **7а** в пересчете на выделившийся аммиак – 64%.

в. На катализатор $Cu(m)/Al_2O_3$ подавали водород с расходом 3 л/ч и смесь анилина **1а** с 1-пропанолом **2а** с расходом 1.8 мл/ч при 200°C. Конверсия амина **1а** – 100%, выход амина **3а** – 96.5%, выход по амину **4а** – 3.5%.

г. Аналогично, на катализаторе $Cu(m)/Al_2O_3$ при 220°C и расходе водорода 3 л/ч конверсия амина **1а** – 100%, выход амина **3а** – 93%, выход амина **4а** – 7%.

д. Аналогично, на катализаторе $Cu(m)/Al_2O_3$ при 220°C и расходе водорода 4 л/ч конверсия амина **1а** – 100%, выход амина **3а** – 100%.

е. Аналогично, на катализаторе $Cu(m)/Al_2O_3$ при 180°C и расходе водорода 3 л/ч конверсия амина **1а** – 42%, выход амина **3а** – 42%.

Н-Изобутиланилин (3б). а. На катализатор $Ni(m)/Al_2O_3$ подавали водород с расходом 0.5 л/ч и смесь анилина **1а** и изобутанола **2б** с расходом 1.8 мл/ч при 160°C. Конверсия амина **1а** – 11%, выход амина **3б** – 8%. Масс-спектр, m/e ($I_{отн}, \%$): 151 (10) $[M + 2]^+$, 150 (100) $[M + 1]^+$, 149 (51) $[M]^+$, 107 (6), 106 (75). Выход циклогексанона – 1%, амина **5б** – 2%. Масс-спектр, m/e ($I_{отн}, \%$): 157 (6) $[M + 2]^+$, 156 (54) $[M + 1]^+$, 154 (4) $[M - 1]^+$, 112 (100), 84 (14), 70 (15), 56 (12), 43 (19), 41 (22). Выход диизобутиламина в пересчете на выделившийся аммиак – 100%. Масс-спектр, m/e ($I_{отн}, \%$): 130 (12) $[M + 1]^+$, 129 (3) $[M]^+$, 127 (1), 101 (29), 100 (75), 87 (22), 74

(100), 73 (19), 72 (38), 58 (10), 57 (26), 56 (23), 55 (37), 46 (39), 43 (19), 41 (40).

б. Аналогично, на катализаторе Ni(м)/Al₂O₃ при 180°C и расходе водорода 0.5 л/ч конверсия **1а** – 71%, выход амина **3б** – 56%, циклогексанона – 7%, циклогексанола – 1%, амина **5б** – 6%, диизобутиламина **6г** в пересчете на выделившийся аммиак – 72%.

в. Аналогично, на катализаторе Ni(м)/Al₂O₃ при 180°C и расходе водорода 3 л/ч конверсия амина **1а** – 91%, выход амина **3б** – 40%, амина **4б** – 2%, циклогексанона – 21%, амина **5б** – 28%, диизобутиламина **6г** в пересчете на выделившийся аммиак – 100%.

г. Аналогично, на катализаторе Ni(м)/Al₂O₃ при 200°C и расходе водорода 0.5 л/ч конверсия амина **1а** – 89%, выход амина **3б** – 76%, циклогексанона – 8%, циклогексанола – 2%, амина **5б** – 3%, диизобутиламина **6г** в пересчете на выделившийся аммиак – 80%. Выход N-изобутилденизобутиламина **8б** в пересчете на выделившийся аммиак – 20%. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 128 (13) [$M + 1$]⁺, 127 (4) [M]⁺, 112 (8), 84 (100), 82 (8), 70 (10), 67 (11), 57 (46), 56 (38), 55 (15), 42 (23), 41 (43), 40 (4).

д. Аналогично, на катализаторе Ni(м)/Al₂O₃ при 220°C и расходе водорода 0.5 л/ч конверсия амина **1а** – 100%, выход амина **3б** – 89%, циклогексанона – 5%, циклогексанола – 5%, амина **5б** – 1%, диизобутиламина **6г** в пересчете на выделившийся аммиак – 84%, N-изобутилденизобутиламина **8б** в пересчете на выделившийся аммиак – 16%.

е. На катализатор Cu(м)/Al₂O₃ подавали водород с расходом 3 л/ч и смесь анилина **1а** с изобутанолом **2б** с расходом 1.8 мл/ч при 200°C. Конверсия амина **1а** – 100%, выход амина **3б** – 100%.

ж. Аналогично, на катализаторе Cu(м)/Al₂O₃ при 180°C и расходе водорода 3 л/ч конверсия амина **1а** – 93%, выход амина **3б** – 93%.

з. Аналогично, на катализаторе Cu(м)/Al₂O₃ при 220°C и расходе водорода 3 л/ч конверсия амина **1а** – 100%, выход амина **3б** – 99%, амина **4б** – 1%.

1-Пропил-N-гексиламин (3в). а. На катализатор Cu(м)/Al₂O₃ подавали водород с расходом 1 л/ч и смесь 1-гексиламина **1б** с 1-пропанолом **2а** с расходом 1.8 мл/ч при 220°C. Конверсия амина **1б** – 100%, селективность по амину **3в** – 14%. Масс-

спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 144 (2) [$M + 1$]⁺, 143 (5) [M]⁺, 114 (34), 84 (2), 72 (100), 56 (10), 44 (50), 41 (24), 30 (32). Выход 1-гексанола – 18%. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 101 (0.1) [$M - 1$]⁺, 84 (9), 83 (2), 70 (3), 69 (33), 57 (9), 56 (100), 55 (44), 43 (61), 42 (62), 41 (74), 39 (20), 31 (34), 29 (28), 27 (26). Выход амина **4в** – 36%. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 187 (0.1) [$M + 2$]⁺, 186 (2) [$M + 1$]⁺, 185 (12) [M]⁺, 157 (13), 156 (100), 126 (2), 115 (11), 114 (99), 98 (8), 87 (5), 86 (82), 84 (13), 72 (20), 70 (6), 58 (6), 57 (4), 56 (3), 55 (4), 44 (10), 43 (29), 42 (16), 41 (27), 30 (11), 29 (8), 28 (6), 27 (11). Выход амина **10а** – 30%. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 229 (0.1) [$M + 2$]⁺, 228 [$M + 1$]⁺ (2), 227 [M]⁺ (11), 226 (3), 199 (7), 198 (39), 157 (13), 156 (100), 128 (15), 98 (8), 86 (38), 84 (8), 72 (7), 58 (7), 44 (7), 43 (19), 42 (9), 29 (8). Выход три-*n*-гексиламина **11** – 2%. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 271 (2) [$M + 2$]⁺, 270 (9) [$M + 1$]⁺, 269 (4) [M]⁺, 198 (100), 184 (3), 123 (33), 98 (5), 84 (4), 58 (10), 43 (19). Выход ди-*n*-пропиламина **6а** в пересчете на выделившийся аммиак – 73%, три-*n*-пропиламина **7а** в пересчете на выделившийся аммиак – 27%.

б. Аналогично, на катализаторе Cu(м)/Al₂O₃ при 240°C конверсия амина **1б** – 100%, селективность по амину **3в** – 10%. Выход 1-гексанола – 22%, амина **4в** – 44%, амина **10а** – 24%, ди-*n*-пропиламина **6а** в пересчете на выделившийся аммиак – 50%, три-*n*-пропиламина **7а** в пересчете на выделившийся аммиак – 50%.

Изопропил-1-гексиламин (3г). а. На катализатор Ni(м)/Al₂O₃ подавали водород с расходом 0.1 л/ч и смесь *n*-гексиламина **1б** с изопропанолом **2б** с расходом 1.8 мл/ч при 180°C. Конверсия амина **1б** – 100%, выход амина **3г** – 15.5%. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 144 (17) [$M + 1$]⁺, 143 (23) [M]⁺, 72 (100), 44 (35), 30 (60). Выход амина **10б** – 10%. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 228 (3) [$M + 1$]⁺, 227 [M]⁺ (1), 212 (25), 157 (11), 156 (100), 86 (51), 44 (22). Выход три-*n*-гексиламина – 74.5%.

б. Аналогично, на катализаторе Ni(м)/Al₂O₃ при 180°C и расходе водорода 1 л/ч конверсия амина **1б** – 100%, выход амина **3г** – 36%, ди-1-гексиламина – 25%, амина **10б** – 7%, три-1-гексиламина **11** – 28%.

в. Аналогично, на катализаторе Ni(м)/Al₂O₃ при 180°C и расходе водорода 3 л/ч конверсия амина

16 – 100%, выход амина **3г** – 47%, гексанола – 1%, ди-1-гексиламина – 29%, амина **10б** – 6%, три-1-гексиламина **11** – 14%. Выход диизопропиламина **6б** в пересчете на выделившийся аммиак – 1%. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 102 (2) $[M + 1]^+$, 101 (11) $[M]^+$, 100 (4), 87 (5), 86 (64), 70 (7), 58 (22), 45 (5), 44 (100), 43 (17), 42 (17), 39 (8), 30 (4), 27 (9). Выход N-изопропилиденизопропиламина **8а** в пересчете на выделившийся аммиак – 1%. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 100 (2) $[M + 1]^+$, 99 (22) $[M]^+$, 98 (7), 85 (5), 84 (66), 68 (4), 58 (4), 44 (8), 43 (21), 42 (100), 41 (26), 39 (17), 29 (2), 27 (9).

г. Аналогично, на катализаторе Ni(m)/Al₂O₃ при 200°C и расходе водорода 3 л/ч конверсия амина **16** – 100%, выход амина **3г** – 63%, гексанола – 15%, ди-*n*-гексиламина **9** – 6%, амина **10б** – 6%, три-*n*-гексиламина – 13%, диизопропиламина **6б** в пересчете на выделившийся аммиак – 13%, N-изопропилиденизопропиламина **8а** в пересчете на выделившийся аммиак – 10%.

д. Аналогично, на катализаторе Ni(m)/Al₂O₃ при 220°C и расходе водорода 3 л/ч конверсия амина **16** – 100%, выход амина **3г** – 76%, гексанола – 4%, ди-1-гексиламина **9** – 6%, амина **10б** – 6%, три-*n*-гексиламина **11** – 9%, диизопропиламина **6б** в пересчете на выделившийся аммиак – 50%, N-изопропилиденизопропиламина **8а** в пересчете на выделившийся аммиак – 35%.

е. Аналогично, на катализаторе Cu(m)/Al₂O₃ при 220°C и расходе водорода 3 л/ч конверсия амина **16** – 100%, выход амина **3г** – 78%, гексанола – 7%, ди-*n*-гексиламина **9** – 4%, амина **10б** – 8%, три-1-гексиламина **11** – 3%, диизопропиламина **6б** в пересчете на выделившийся аммиак – 97%, N-изопропилиденизопропиламина **8а** в пересчете на выделившийся аммиак – 3%.

ж. Аналогично, на катализаторе Cu(m)/Al₂O₃ при 240°C и расходе водорода 3 л/ч конверсия амина **16** – 100%, выход амина **3г** – 82%, гексанола – 3%, амина **7б** – 11%, три-1-гексиламина **11** – 5%, диизопропиламина **6б** в пересчете на выделившийся аммиак – 100%.

1-Бутил-1-гексиламин (3д). а. На катализатор Ni(m)/Al₂O₃ подавали водород с расходом 1 л/ч и смесь 1-гексиламина **1б** с 1-бутанолом **2в** с расходом 1.8 мл/ч при 160°C. Конверсия амина **1б** – 87%, выход амина **3д** – 12%. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %):

158 (4) $[M + 1]^+$, 157 (23) $[M]^+$, 156 (3), 114 (55), 86 (100), 57 (16), 41 (76), 29 (25). Выход ди-*n*-гексиламина **9** – 62%. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 186 (1) $[M + 1]^+$, 185 (9) $[M]^+$, 184 (1), 114 (100), 84 (4), 70 (6), 56 (8), 44 (66), 41 (17), 30 (16). Выход амина **4г** – 1%. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 214 (3) $[M + 1]^+$, 213 $[M]^+$ (15), 121 (3), 171 (14), 170 (100), 142 (78), 128 (12), 100 (47), 58 (14), 44 (16), 41 (22), 29 (17). Выход амина **10в** – 7%. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 242 (1) $[M + 1]^+$, 241 (14) $[M]^+$, 198 (56), 170 (100), 128 (24), 100 (19), 84 (6), 58 (18), 43 (20), 29 (9). Выход три-*n*-гексиламина **11** – 5%.

б. Аналогично, на катализаторе Ni(m)/Al₂O₃ при 180°C и расходе водорода 1 л/ч конверсия амина **16** – 98%, выход амина **3г** – 35%, ди-1-гексиламина – 31%, амина **4г** – 1%, амина **10в** – 11%, три-1-гексиламина **11** – 15%. Выход ди-*n*-бутиламина **6в** в пересчете на выделившийся аммиак – 43%. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 131 (2) $[M + 2]^+$, 130 (15) $[M + 1]^+$, 129 (2) $[M]^+$, 100 (8), 86 (100), 70 (15), 57 (33), 44 (20), 43 (20), 41 (34).

в. Аналогично, на катализаторе Cu(m)/Al₂O₃ при 220°C и расходе водорода 3 л/ч конверсия амина **16** – 100%, выход амина **3г** – 3%, 1-гексанола – 37%, амина **4г** – 43%, амина **10в** – 17%, ди-*n*-бутиламина в пересчете на выделившийся аммиак – 24%. Выход три-*n*-бутиламина в пересчете на выделившийся аммиак – 76%. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 186 (2) $[M]^+$, 142 (100), 100 (75), 58 (55), 44 (11), 41 (8).

1-Пропилморфолин (3е). На катализатор Ni(m)/Al₂O₃ подавали водород с расходом 3 л/ч и смесь морфолина **1в** с 1-пропанолом **1а** с расходом 1.8 мл/ч при 200°C. Конверсия амина **1в** – 74%, выход *n*-пропилморфолина – 74%. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 131 (3) $[M + 2]^+$, 130 (37) $[M + 1]^+$, 129 (7) $[M]^+$, 128 (9), 100 (100), 84 (2), 72 (6), 70 (18), 56 (6), 42 (2).

1-Бутилморфолин (3ж). а. На катализатор Ni(m)/Al₂O₃ подавали водород с расходом 3 л/ч и смесь морфолина **1в** и 1-бутанола **2в** с расходом 1.8 мл/ч при 160°C. Конверсия амина **1в** – 35%, выход амина **3ж** – 35%. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 144 (10) $[M + 1]^+$, 143 (3) $[M]^+$, 100 (100), 70 (16).

б. Аналогично, на катализаторе Ni(m)/Al₂O₃ при 180°C и расходе водорода 3 л/ч конверсия амина **1в** – 64%, выход амина **3ж** – 64%.

в. Аналогично, на катализаторе Ni(м)/Al₂O₃ при 200°C и расходе водорода 3 л/ч конверсия амина **1в** – 94%, выход амина **3ж** – 94%.

1-Изобутилморфолин (3з). а. На катализатор Cu(м)/Al₂O₃ подавали водород с расходом 3 л/ч и смесь морфолина **1в** с изобутанолом **2г** с расходом 1.8 мл/ч при 200°C. Конверсия амина **1в** – 5%, выход амина **3з** – 5%. Масс-спектр, *m/e* (*I*_{отн}, %): 144 (1) [*M* + 1]⁺, 143 (6) [*M*]⁺, 142 (1), 100 (100), 70 (13), 56 (21), 42 (29).

б. Аналогично, на катализаторе Ni(м)/Al₂O₃ при 220°C и расходе водорода 3 л/ч конверсия амина **1в** – 14%, выход амина **3з** – 14%.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Небыков Денис Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5338-8569>

Разваляева Анастасия Владимировна, ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-6305-3051>

Латышова Снежана Евгеньевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2496-3242>

Мохов Владимир Михайлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2984-1877>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Хромато-масс-спектрометрический анализ, сканирующая электронная микроскопия и элементный анализ катализаторов методом РФЭ выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Физико-химические методы исследования» Волгоградского государственного технологического университета.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00242).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Небыков Д.Н., Разваляева А.В., Панов А.О., Латышова С.Е., Мохов В.М. // ЖОХ. 2023. Т. 93. Вып. 3. С. 331; *Nebykov D.N., Razvalyaeva A.V., Panov A.O., Latyshova S.E., Mokhov V.M.* // Russ. J. Gen. Chem. 2023. Vol. 93. N 3. P. 457. doi 10.1134/S1070363223030015
2. Baiker A., Kijenski J. // Catal. Rev. 1985. Vol. 27. N 4. P. 653. doi 10.1080/01614948508064235
3. Brown A.B., Reid E.E. // J. Am. Chem. Soc. 1924. Vol. 46. N 8. P. 1836. doi 10.1021/ja01673a011
4. He J., Yamaguchi K., Mizuno N. // Chem. Lett. 2010. Vol. 39. N 11. P. 1182. doi 10.1002/chin.201112065
5. He L., Lou X.-B., Ni J., Liu Y.-M., Cao Y., He H.-Y., Fan K.-N. // Chem. Eur. J. 2010. Vol. 16. N 47. P. 13965. doi 10.1002/chem.201001848
6. He W., Wang L., Sun C., Wu K., He S., Chen J., Wu P., Yu Z. // Chem. Eur. J. 2011. Vol. 17. N 47. P. 13308. doi 10.1002/chem.201101725
7. Zhang Y., Qi X., Cui X., Shi F., Deng Y. // Tetrahedron Lett. 2011. Vol. 52. N 12. P. 1334. doi 10.1016/j.tetlet.2011.01.059
8. Imabeppu M., Kiyoga K., Okamura S., Shoho H., Kimura H. // Catal. Commun. 2009. Vol. 10. N 6. P. 753. doi 10.1016/j.catcom.2008.10.046
9. Попов Ю.В., Мохов В.М., Танкабекян Н.А. // ЖОХ. 2014. Т. 84. Вып. 5. С. 733; *Popov Yu.V., Mokhov V.M., Tankabekyan N.A.* // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 5. P. 826. doi 10.1134/S1070363214050065
10. Sun J., Jin X., Zhang F., Hu W., Liu J., Li R. // Catal. Commun. 2012. N 24. P. 30. doi 10.1016/j.catcom.2012.03.010
11. Bahn S., Imm S., Neubert L., Zhang M., Neumann H., Beller M. // ChemCatChem. 2011. Vol. 3. N 12. P. 1853. doi 10.1002/cctc.201100255
12. Zotova N., Roberts F.J., Kelsall G.H., Jessiman A.S., Hellgardt K., Hii K.K. // Green Chem. 2012. Vol. 14. N 1. P. 226. doi 10.1039/C1GC16118K
13. Hanic F., Plesch G., Dolezel P., Oveckov J. // React. Kinet. Catal. Lett. 1986. Vol. 32. N 2. P. 393. doi 10.1007/BF02068341
14. Shimizu K., Nishimura M., Satsuma A. // ChemCatChem. 2009. Vol. 1. N 4. P. 497. doi 10.1002/cctc.200900209
15. Huang J.M., Xu L.F., Qian C., Chen X.Z. // Chem. Pap. 2012. Vol. 66. N 4. P. 304. doi 10.2478/s11696-012-0140-8
16. Nasresfahani Z., Kassaei M.Z. // Appl Organomet Chem. 2020. P. e6032. doi 10.1002/aoc.6032.
17. Shimizu K., Kanno S., Kon K., Hakim Siddiki S.M.A., Tanaka H., Sakata Y. // Catal Today. 2014. Vol. 232. P. 134. doi 10.1016/j.cattod.2013.09.002
18. Mehta A., Thaker A., Londhe V., Nandan S.R. // Appl. Catal. (A). 2014. Vol. 478. P. 241. doi 10.1016/j.apcata.2014.04.009
19. Bhatkar A., Mane S., Mekala S. P., Gogoi P., Mohapatra G., Ramakrishnan A., Marimuthu P., Thirumalaiswamy R. // Catal. Commun. 2022. Vol. 168. P. 106464. doi 10.1016/j.catcom.2022.106464
20. Putro W. S., Hara T., Ichikuni N., Shimazu S. // Appl. Catal. (A). 2020. Vol. 602. P. 117519. doi 10.1016/j.apcata.2020.117519

Colloidal and Nanosized Catalysts in Organic Synthesis. XXVI. Amines Alkylation with Alcohols Catalyzed by γ -Al₂O₃-Supported Nickel and Copper Nanoparticles

D. N. Nebykov^{a,*}, A. V. Razvalyaeva^a, A. O. Panov^a, S. E. Latyshova^a, and V. M. Mokhov^a

^a *Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia*

**e-mail: nervwho@gmail.com*

Received April 26, 2023; revised June 19, 2023; accepted June 21, 2023

Amines alkylation with alcohols catalyzed by γ -Al₂O₃-supported nickel and copper nanoparticles under continuous process conditions at atmospheric hydrogen pressure and 180–220°C leads to the formation of alkylated products with selectivity up to 100%.

Keywords: heterogeneous catalysis, nickel, copper, alkylation, amines, alcohols