

И. П. Беломестных, Н. Н. Рождественская, Г. В. Исагулянц

## ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ АЛКИЛГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### 1. ВАНАДИЙ- И МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ АЛКИЛПИРИДИНОВ

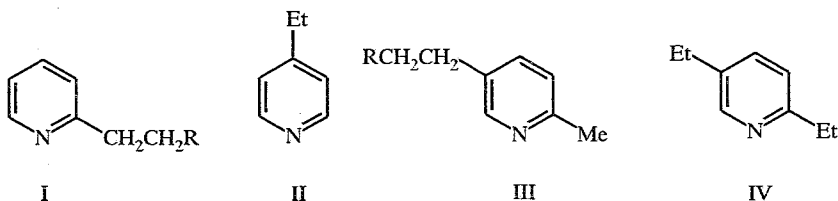
Изучена реакция дегидрирования ряда алкилпиридинов на оксидных ванадий- и молибденсодержащих катализаторах в присутствии кислорода воздуха и сернистого газа. Показана зависимость каталитических и физико-химических свойств указанных катализаторов от их состава и метода приготовления. Определены оптимальные составы катализаторов и условия проведения реакции, обеспечивающие высокие активность и селективность при получении винилпиридинов. Определена относительная реакционная способность исследованных алкилпиридинов при их дегидрировании и глубоком окислении.

Винилпиридины легко полимеризуются, обладают высокой реакционной способностью и находят применение как мономеры в производстве синтетических каучуков, а также как важные исходные соединения в многочисленных органических синтезах [1, 2]. Основными методами получения таких мономеров, как 2-метил-5-винилпиридин и 2,5-дивинилпиридин, являются высокотемпературное каталитическое дегидрирование и конденсация пиколинов с альдегидами [3, 4]. Сведения о получении винилпиридинов окислительным дегидрированием очень немногочисленны [5, 6], причем приведенные в указанных работах конверсии алкилгетероароматических соединений невысоки.

Известно, что нанесенные ванадиевые и молибденовые катализаторы с различными промотирующими добавками находят широкое применение в окислительном катализе.

Ранее нами подробно изучены такие системы в реакции окислительного дегидрирования алкилароматических углеводородов [7, 8]. Установлено, что структура активной поверхности и связанные с ней активность и селективность в реакциях зависят от содержания активного компонента, природы солей и носителей, условий термической обработки [9, 10]. Изучение путей приготовления ванадиевых катализаторов и условий формирования активной поверхности позволило создать эффективные катализаторы дегидрирования алкилароматических углеводородов в присутствии акцепторов водорода [11]. В настоящей работе полученные ранее результаты используются для оптимизации приготовления катализаторов окислительного дегидрирования алкилпиридинов с целью распространения метода на получение винилзамещенных гетероциклических соединений.

Нами изучены превращения различным образом алкилзамещенных пиридинов.



I a R = H, б R = Me, в R = Et; III a R = H, б R = Et

Таблица 1

Окислительное дегидрирование 2-этилпиридина Ia на бинарных ванадиймагниевого катализаторах с различным содержанием активного компонента (480 °С, объемная скорость 1,0...1,5 ч<sup>-1</sup>, мольное соотношение Ia : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O 1 : 1 : 12)

Содержание V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , %	Поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объемное соотношение* V : Mg	Выход, %	
			на пропущенный Ia	на разложенный Ia
0	88		6,0	62,0
2,0	123	1 : 31	25,0	68,0
5,0	98		30,0	32,0
7,0			45,0	80,0
9,0	105		50,0	87,0
12,0	100	1 : 10	55,0	88,0
16,0	77	1 : 8	32,0	76,0
25,0	75	1 : 4	28,0	60,0
100,0	11		18,0	40,0

\* Данные РФЭС.

В присутствии ванадий- и молибденсодержащих катализаторов и кислорода воздуха мы показали, что наряду с основными целевыми продуктами — винилпиридинами и непрореагировавшими алкилпиридинами в небольших количествах присутствуют продукты окислительной деструкции — пиридин, пиколины, альдегидпиридины (до 1%). В отходящих газах обнаружены следы оксидов углерода, метана, водорода и азота, в водном слое — аммиак. Процессы газообразования незначительны (не более 3%). Углеобразование на поверхности катализатора в ходе опыта до 2%.

В табл. 1 представлены результаты дегидрирования 2-этилпиридина (Ia) на бинарных ванадиймагниевого катализаторах с различным содержанием активного компонента. Степень превращения алкилпиридина с увеличением концентрации V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в образце изменяется, максимум активности соответствует 9...12% содержанию V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Как было показано в работе [11], подобный экстремальный характер изменения активности ванадиймагние-

Таблица 2

Влияние условий термической обработки ванадий- и молибденмагниевого катализаторов на окислительное дегидрирование 2-этилпиридина Ia до 2-винилпиридина V (480 °С, объемная скорость 0,5 ч<sup>-1</sup>, мольное соотношение Ia : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O 1 : 1 : 7)

Т термообработки, °С	Поверхность, м <sup>2</sup> /г	Соотношение V : Mg (РФЭС)	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Выход V, %	
				на пропущенный Ia	на разложенный Ia
Ванадиймагниевого катализатор					
120	—	—	0,3	12,0	80,0
550	100	1 : 10	0,7	55,0	88,0
850	50	1 : 50	0,4	10,0	79,0
После воздействия реакционной смеси		1 : 15	0,2		
Молибденмагниевого катализатор					
120	—	—	—	14,0	79,0
550	80	—	0,6	54,0	87,0
850	42	—	0,3	12,0	80,0

вых катализаторов связан с образованием активных центров различной структуры в матрице носителя. Образцы с содержанием  $V_2O_5$  до 5% малоактивны в окислительном дегидрировании Ia. Как было показано ранее [12], в них присутствуют в основном изолированные ионы ванадия. Наивысшей активностью в процессе окислительного дегидрирования (выход 2-винилпиридина ~55%) обладают катализаторы с содержанием  $V_2O_5$  до 9...12%, где наблюдается кластерирование с образованием ассоциатов из 2...3 октаэдрически координированных ионов ванадия. В образцах с содержанием  $V_2O_5$  более 16% фиксируется фаза ванадата магния регулярной структуры, в которой ионы ванадия в основном находятся в координации тетраэдра. Эти ионы трудно восстанавливаются и малоактивны в реакции окислительного дегидрирования алкилпиридинов. При содержании  $V_2O_5$  более 30% дополнительно возникает фаза свободной пятиокиси ванадия. Такие образцы также малоактивны в исследуемой реакции.

У бинарных молибденмагниевого катализаторов наивысшей активностью в окислительном дегидрировании соединения Ia обладают образцы, содержащие 25...30%  $MoO_3$  (рис. 1). Эти образцы характеризуются, по данным электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО), наличием октаэдрически координированных ионов  $Mo^{6+}$  (300...320 нм) [13] и полос 425, 670, 820, 995  $cm^{-1}$  в спектрах ИК, соответствующих валентным колебаниям  $MoO_3$ . Образцы, содержащие 40...50%  $MoO_3$ , малоактивны в окислительном дегидрировании алкилпиридина. В спектрах ЭДСО отмечены полосы поглощения, соответствующие тетраэдрически координированному  $Mo^{6+}$  (260...290 нм). В них, по данным рентгено-фазового анализа (РФА), отмечены рефлексы 3,35, 3,12, 1,93 Å и полосы поглощения в ИК области 812, 886, 912, 950  $cm^{-1}$ , соответствующие фазе молибдата магния  $MgMoO_4$ .

Влияние условий термической обработки на структурные и каталитические свойства образцов характеризуется данными табл. 2. Исследование окислительного дегидрирования 2-этилпиридина на ванадиймагниевого и молибденового образцах, подвергнутых различной термической обработке, показывает, что наиболее активные образцы получены термообработкой при 550 °С. Известно, что при дегидрировании поверхности (200...550 °С) происходит частичное восстановление октаэдрически координированных ионов  $V^{5+}$  до  $V^{4+}$  [10],  $Mo^{6+}$  до  $Mo_{тетр}^{5+}$  (полосы поглощения 500...540 нм в спектрах ЭДСО) [13]. В этих условиях взаимодействие ионов активного компонента с оксидом магния, вероятно, ограничивается преимущественным образованием ванадатов и молибдатов магния нерегулярной структуры. Эти образцы легко восстанавливаются и проявляют высокую активность при окислительном дегидрировании алкилпиридинов. Рентгенофазовый и термогравиметрический анализы и данные ИК спектроскопии показали, что в результате прокаливании молибденмагниевого и ванадиймагниевого

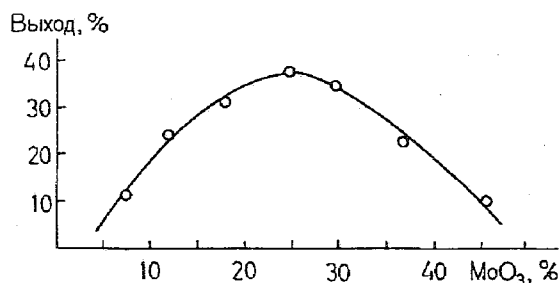


Рис. 1. Зависимость выхода 2-винилпиридина V на пропущенный 2-этилпиридин Ia от содержания активного компонента в бинарных молибденмагневых катализаторах (480 °С, объемная скорость 0,5  $ч^{-1}$ , мольное соотношение Ia :  $O_2$  :  $H_2O$  = 1 : 1 : 7)

Таблица 3

Влияние условий окислительного дегидрирования на превращение  
2-метил-5-этилпиридина IIIa в 2-метил-5-винилпиридин VII

T, °C	Объемная скорость, ч <sup>-1</sup>	Мольное соотношение IIIa : O <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O	Выход VII, % мас.		Углеобразование, % к пропущенному IIIa
			на пропущенный IIIa	на разложенный IIIa	
460	0,25	1 : 1 : 7	50,0	75,0	5,0
460	0,50	1 : 1 : 7	38,0	68,0	
460	0,50	1 : 1 : 5	44,0	83,0	4,8
460	0,50	1 : 1 : 15	36,0	78,0	
460	0,50	1 : 1 : 20	34,0	75,0	
460	1,00	1 : 1 : 7	42,0	82,0	3,4
460	1,50	1 : 1 : 7	36,0	92,0	2,8
480	0,50	1 : 1 : 7	42,0	82,0	
500	0,50	1 : 1 : 7	49,0	80,0	
520	0,50	1 : 1 : 7	53,0	78,0	5,8

образца при 650...850 °C образуются молибдаты и ванадаты магния регулярной структуры с тетраэдрически координированными ионами. Такие образцы малоактивны в окислительном дегидрировании. Данные РФЭС (табл. 2) показывают, что при прокаливании происходит обеднение (в 5...6 раз) поверхности катализатора ионами ванадия. Это может свидетельствовать об образовании ванадатов магния в объеме катализатора [9].

Термическая обработка имеет существенное значение и для формирования текстуры образцов. В оптимальных условиях активации (550 °C) формируются катализаторы со следующими структурными характеристиками: удельная поверхность 100...120 м<sup>2</sup>/г, объем пор 0,7...0,6 см<sup>3</sup>/г, преобладающий размер радиуса пор 200...500 Å. Содержание V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на поверхности (по данным РФЭС) в таких образцах в 2...2,5 раза больше, чем в объеме. При повышении температуры активации до 750...850°C происходит полное дегидрирование поверхности, сопровождающееся укрупнением пор,

Таблица 4

Окислительное дегидрирование 2,5-диэтилпиридина IIIa  
до этилвинилпиридинов VIIIa,b и дивинилпиридина IX  
(объемная скорость 0,25 ч<sup>-1</sup>)

T, °C	Мольное соотношение IIIa : O <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> O	Выход, % мас.		
		на пропущенный IIIa		на разложенный IIIa (сумма непредельных)
		VIIIa,b	IX	
480	1 : 1 : 10	18,0	5,6	89,0
380	1 : 2 : 10	20,0	10,0	88,0
420	1 : 2 : 10	20,5	17,0	88,0
460	1 : 2 : 10	21,7	25,0	87,0
480	1 : 2 : 10	12,0	37,0	88,0
480	1 : 2,5 : 10	11,5	36,0	86,0
480	1 : 3 : 10	11,0	35,0	84,0
500	1 : 2 : 10	10,0	36,0	82,0
520	1 : 3 : 10	10,0	35,0	83,0
520	1 : 4 : 10	10,5	34,0	81,0

Таблица 5

Окислительное дегидрирование 2-метил-5-бутилпиридина ШБ до 2-метил-5-бутилпиридина X (объемная скорость  $0,5 \text{ ч}^{-1}$ , мольное соотношение ШБ :  $\text{O}_2$  :  $\text{H}_2\text{O}$  1 : 1 : 7)

T, °C	Выход X, % мас.	
	на пропущенный ШБ	на разложенный ШБ
460	38,0	85,0
480	40,5	80,0
500	42,0	72,0
520	44,5	70,0

уменьшением поверхности в 2...2,5 раза и значительным падением активности образцов.

Известно, что каталитические свойства бинарных ванадиймагниевого катализаторов могут быть существенно улучшены путем введения модификаторов ( $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ) [9]. Нами показано, что аналогичное влияние на молибденмагниевого катализатора оказывают  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (рис. 2). Согласно данным ЭСДО, модифицирование обеспечивает стабилизацию октаэдрически координированных ионов ванадия и молибдена в высших степенях окисления ( $\text{V}^{5+}$  и  $\text{V}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$ ). Такие образцы после проведения реакции окислительного дегидрирования и восстановления в токе водорода содержат ионы  $\text{V}_{\text{окт}}^{5+}$  и  $\text{Mo}_{\text{окт}}^{6+}$ .

Общность закономерностей изменения активности ванадиймагниевого и молибденмагниевого катализаторов в зависимости от состава катализатора, условий термической обработки как для реакций окислительного дегидрирования этилбензола в стирол [9—11], так и для изученного нами окислительного дегидрирования алкилпиридинов позволяет предположить,

Таблица 6

Окислительное дегидрирование 4-этилпиридина II до 4-винилпиридина VI на ванадиймагневом катализаторе в присутствии сернистого газа (объемная скорость  $1,0 \text{ ч}^{-1}$ )

T, °C	Мольное соотношение II : $\text{SO}_2$ : $\text{H}_2\text{O}$	Выход VI, % мас.	
		на пропущенный II	на разложенный II
460	1 : 0,3 : 7	61,0	95,2
480	1 : 0,35 : 8	65,0	94,0
490	1 : 0,35 : 8	66,4	93,5
500	1 : 0,35 : 8	68,0	92,5
560	1 : 0,35 : 8	58,0	89,0
580	1 : 0,35 : 8	56,0	85,0
480	1 : 0,4 : 7	65,0	94,0
480	1 : 0,8 : 7*	30,0	
480	1 : 1,2 : 7 <sup>2</sup>	35,0	
480	1 : 0,35 : 5	50,0	92,0
480	1 : 0,35 : 10	64,0	95,0
480	1 : 0,35 : 15	63,5	94,6
480	1 : 0,35 : 20	58,0	92,3

\* Содержание сернистого газа в контактном газе 23%.  
<sup>2</sup> Содержание сернистого газа в контактном газе 35%.

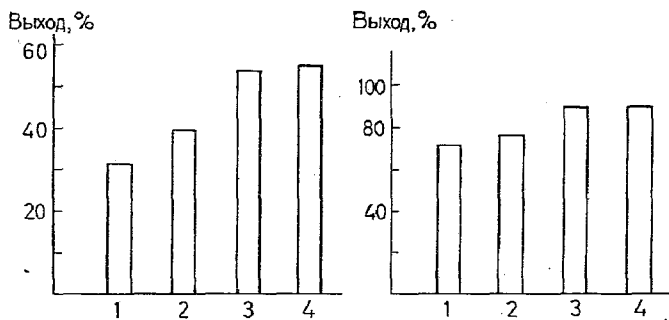


Рис. 2. Каталитические свойства бинарных и модифицированных образцов при окислительном дегидрировании 2-этилпиридина Ia до 2-винилпиридина V; 1 — катализатор 25% MoO<sub>3</sub>/MgO, 2 — катализатор 9% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MgO, 3 — катализатор 25% MoO<sub>3</sub>/MgO, модифицированный, 4 — катализатор 9% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MgO, модифицированный (480 °С, объемная скорость 0,5 ч<sup>-1</sup>, мольное соотношение Ia : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 7)

что ответственными за окислительное дегидрирование, вероятно, являются октаэдрически координированные ионы ванадия и молибдена.

Ванадиймагниевые и молибденмагниевые катализаторы близки по эффективности в реакции окислительного дегидрирования алкилпиридинов. Однако следует отметить, что для приготовления молибденовых катализаторов необходимо введение большого количества активного компонента. При работе молибденмагниевого катализатора в длительных циклах наблюдается некоторое падение активности, вероятно, за счет уноса активной фазы в виде оксида MoO<sub>3</sub>, что делает этот катализатор менее привлекательным, чем ванадиймагниевый.

На модифицированном ванадиймагниевом катализаторе состава 10% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 2% модифицирующих добавок, 88% MgO было проведено окислительное дегидрирование алкилпиридинов II, IIIa, IIIб.

Результаты дегидрирования 4-этилпиридина II представлены на рис. 3. Максимальная конверсия — 53% в 4-винилпиридин (VI) достигается при 480 °С, объемной скорости 0,5 ч<sup>-1</sup> и мольном соотношении II : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 7...9. Высокая селективность наблюдалась нами практически во всех исследованных условиях. Только при малом разбавлении реакционной смеси водяным паром (соотношение 1 : 1 : 3,5) имеет место значительное уменьшение селективности за счет образования большого количества пиколинов и пиридина (до 14%).

Таблица 7

Сравнение окислительного дегидрирования алкилпиридинов в присутствии кислорода воздуха и сернистого газа (480 °С, объемная скорость 1,0 ч<sup>-1</sup>, мольное соотношение алкилпиридин : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O 1 : 1 : 7, алкилпиридин : SO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O 1 : 0,4 : 8)

Исходное соединение	Акцептор	Выход соответствующего винилпиридина, % мас.	
		на пропущенный алкилпиридин	на разложенный алкилпиридин
2-Метил-5-этилпиридин	O <sub>2</sub>	42,0	82,0
	SO <sub>2</sub>	67,0	92,0
4-Этилпиридин	O <sub>2</sub>	65,0	90,0
	SO <sub>2</sub>	66,0	95,0

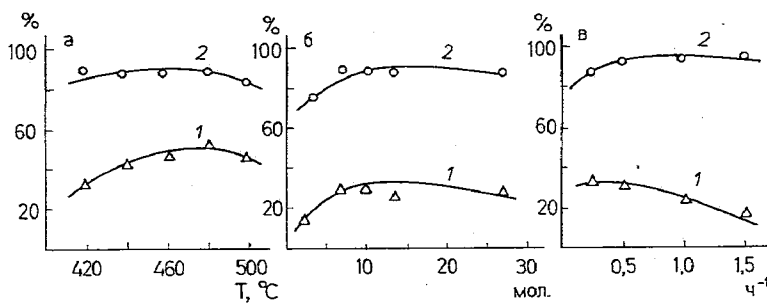


Рис. 3. Влияние температуры реакции (а), разбавления водяным паром (б) и объемной скорости (в) на выход 4-винилпиридина VI на пропущенный (1) и разложенный (2) 4-этилпиридин II при дегидрировании на модифицированном ванадиймагниево катализаторе (мольное соотношение II : O<sub>2</sub> = 1 : 1)

Дегидрирование 2-метил-5-этилпиридина IIIа в широком интервале изменения условий реакции представлено в табл. 3. С уменьшением объемной скорости от 1,5 до 0,25 ч<sup>-1</sup> степень превращения в 2-метил-5-винилпиридин (VII) вначале увеличивается, затем удерживается на постоянном уровне и далее начинает снижаться за счет усиления побочных процессов (разложение и глубокое окисление). Селективность снижается по мере уменьшения объемной скорости, углеотложение при этом увеличивается. Если при 460 °С и объемной скорости 1,5 ч<sup>-1</sup> селективность составляет 92%, то при скорости 0,25 ч<sup>-1</sup> она снижается до 75%, причем углеобразование увеличивается примерно в 1,5 раза.

Повышение температуры до 500...520 °С способствует увеличению степени превращения при одновременном снижении селективности и увеличении углеотложения на катализаторе. При увеличении разбавления реакционной смеси водяным паром (мольное соотношение 1 : 1 : 15...20) резко падают выходы катализата и продукта VII, увеличивается газообразование, содержание CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и легких пиридинов — γ-пиколина, 2,5-лутидина, 3-винилпиридина.

На рис. 4 представлены испытания ванадиймагниевого катализатора в длительных опытах дегидрирования соединения IIIа. За 25 ч работы катализатора в оптимальных условиях снижение активности не наблюдалось.

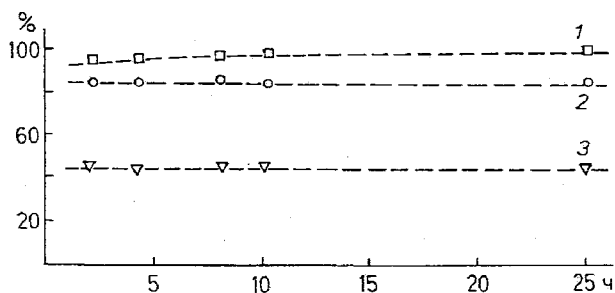


Рис. 4. Результаты длительного испытания катализатора при окислительном дегидрировании 2-метил-5-этилпиридина IIIа до 2-метил-5-винилпиридина VII: 1 — выходы катализата; 2 — выход 2-метил-5-винилпиридина VII на разложенный IIIа; 3 — на пропущенный IIIа (460 °С, объемная скорость 0,5 ч<sup>-1</sup>, мольное соотношение IIIа : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 7)

При дегидрировании 2,5-диэтилпиридина IIIa соотношение продуктов дегидрирования одной этильной группы — этилвинилпиридина VIIa,б и двух этильных групп — дивинилпиридина (IX) зависит как от температуры, так и от разбавления кислородом воздуха (табл. 4). Повышение температуры от 380 до 480 °C способствует увеличению общего содержания непредельных соединений в катализате (49%) и повышает выход дивинилпиридина до 37%. Дальнейшее увеличение температуры до 520 °C приводит к некоторому снижению выхода продуктов VIIa,б этилвинилпиридинов и значительному снижению селективности (78...76%) за счет деструктивного окисления и увеличения коксоотложения на поверхности катализатора.

С увеличением разбавления кислородом воздуха (мольное соотношение 1 : 2...2,5 : 10) содержание непредельных пиридинов увеличивается, затем при соотношении 1 : 3 : 10 несколько уменьшается с одновременным снижением селективности реакции за счет, вероятно, возрастания количества продуктов глубокого окисления (CO<sub>2</sub> и альдегидпиридинов). Следует отметить, что при большом разбавлении кислородом воздуха (мольное соотношение 1 : 4 : 10) превращение в 2,5-дивинилпиридин мало зависит от температуры.

При дегидрировании 2-метил-5-бутилпиридина IIIб в продуктах реакции наряду с 2-метил-5-бутенилпиридином (X) наблюдается более широкий набор побочных продуктов: пиридин, пиколины, 2-метил-5-этилпиридин, 5-этилпиридин, 2-метил-5-винилпиридин, 5-винилпиридин; в отходящих газах — бутан, бутилен, этан и метан. Кислородсодержащие соединения не обнаружены. При 460...480 °C и мольном соотношении IIIб : O<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>O = 1 : 1 : 7 выход метилбутенилпиридинов составляет 38...40% при селективности 85...80% (табл. 5). Повышение температуры уже до 500...520 °C вызывает резкое уменьшение селективности до 70...72%, вероятно, за счет коксообразования и значительного увеличения глубокого окисления исходного соединения.

Сравнение относительной способности превращения исследованных соединений в реакции окислительного дегидрирования в соответствующие винильные производные как при низких (20%), так и при высоких (60...47%) конверсиях позволило нам расположить их в следующий ряд: Ia > II > IV (по сумме непредельных) > IIIa > IIIб. В реакции глубокого окисления наблюдается обратная последовательность: IIIб > IIIa > IV > II > Ia.

Таким образом, на основании результатов исследования превращений ряда алкилпиридинов в окислительном дегидрировании можно сделать заключение, что оптимальными условиями реакции, обеспечивающими высокие выходы винилпиридиновых соединений, являются температура 460...480 °C, объемная скорость 0,5...1,0 ч<sup>-1</sup>, мольное соотношение алкилпиридин : кислород воздуха : водяной пар 1 : 1 : 7...10 для моноалкилпроизводных пиридина и 1 : 2...2,5 : 7...10 для 2,5-диэтилпиридина.

Известно, что применение более «мягкого» окислителя в качестве акцептора водорода по сравнению с кислородом может способствовать увеличению конверсии и селективности при окислительном дегидрировании [14]. В табл. 6 представлены результаты окислительного дегидрирования соединения II в присутствии сернистого газа. Оптимальными условиями проведения этого процесса, обеспечивающими высокие активность и селективность при получении продукта VI, являются температура 480...490 °C, объемная скорость 1,0 ч<sup>-1</sup>, мольное соотношение II : сернистый газ : H<sub>2</sub>O = 1 : 0,35...0,40 : 8...10. Выходы VI 66...68% при селективности 92...94%, которые сохраняются практически постоянными в течение более 15 ч непрерывной работы.

При повышении температуры до 560...580 °C выход снижается с одновременным значительным понижением селективности. При увеличении отношения II : сернистый газ = 1 : 1,2 резко возрастает количество непрореагировавшего сернистого газа в контактном газе, что может

затруднить ректификацию продуктов реакции и экологически неблагоприятно. При оптимальном соотношении реагентов в отходящих газах  $\text{SO}_2$  отсутствует, так как он полностью используется.

Сопоставление данных по окислительному дегидрированию 4-этилпиридина и 2-метил-5-этилпиридина в присутствии сернистого газа и кислорода позволяет сделать заключение, что в сернистом газе дегидрирование протекает с более высокой селективностью и более высокими выходами винилпиридинов (табл. 7).

Проведенные исследования показывают, что на разработанных ванадиймагниевого и молибденмагниевого катализаторах в присутствии кислорода воздуха и сернистого газа процесс окислительного дегидрирования алкилпиридинов можно осуществить с высокими результатами. Этот метод обладает рядом преимуществ по сравнению с обычным дегидрированием и многоступенчатыми органическими синтезами, так как при этом достигаются более высокие конверсия и селективность. Определенные преимущества связаны также с энерго- и ресурсосбережением — процесс окислительного дегидрирования ведется при относительно низких температурах с использованием малых количеств низкотемпературного водяного пара. Разработанные контакты позволяют осуществить окислительное дегидрирование длительными циклами без регенерации.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы готовили методом замеса носителя  $\text{MgO}$  ( $S_{\text{уд}} 100 \text{ м}^2/\text{г}$ ) водным раствором рассчитанного количества ванадата аммония или молибдата аммония. Содержание активного компонента в расчете на  $\text{V}_2\text{O}_5$  составляло 0...25% вес., в расчете на  $\text{MoO}_3$  — 0...50% вес. Молибденмагниевою композицию готовили также методом осаждения из смеси водных растворов молибдата аммония и азотнокислого магния при  $60^\circ\text{C}$  и pH 8,5 с последующим введением носителя  $\text{MgO}$  в смесь гидроксидов с удельной поверхностью  $19 \text{ м}^2/\text{г}$ . Полученную массу формовали с помощью пресса. Гранулы сушили на воздухе, а затем в сушильном шкафу при  $120^\circ\text{C}$ . Высушенный катализатор подвергали термообработке в реакторе в токе воздуха со скоростью подъема температуры  $100^\circ\text{C}/\text{ч}$  до  $550\text{...}850^\circ\text{C}$  и выдерживали при этой температуре 3...4 ч.

В качестве модифицирующих добавок ванадиймагниевого катализатора использовали  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$  (в сумме не более 2%), а для молибденмагниевого катализатора — оксиды ванадия, цезия или ниобия.

Величину удельной поверхности образцов определяли по низкотемпературной адсорбции азота методом Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ). Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 с использованием рентгеновской трубки с медным излучением. Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре СФ-4А в области  $240\text{...}1000 \text{ нм}$  с использованием  $\text{BaSO}_4$  в качестве эталона при комнатной температуре. Пористость определяли на порозиметре фирмы Карло Эрба. ИК спектры регистрировали на спектрометре UR-20.

Для изучения каталитических свойств использовали проточные кварцевые реакторы с неподвижным слоем катализатора (объем 40 мл). Для улучшения изотермичности по слою катализатора его разбавляли вдвое по объему битым кварцем в соотношении 1 : 2 об.

Реакцию окислительного дегидрирования исследовали в широком диапазоне изменения параметров: температура  $360\text{...}560^\circ\text{C}$ , объемная скорость  $0,25\text{...}1,5 \text{ ч}^{-1}$ , мольное соотношение алкилпиридин : акцептор : водяной пар = 1 : 0,3...4 : 3,5...20. Продолжительность опытов 0,5...25 ч. После каждого опыта проводили регенерацию катализатора при температуре реакции 5...10 мин смесью водяного пара и воздуха и воздухом — 30 мин.

Жидкие и газообразные продукты анализировали с помощью ГЖХ. Колонка  $2 \text{ м} \times 3 \text{ мм}$ , полиэтиленгликоль 2000 на  $\text{NaCl}$ , предварительно обработанном 1% раствором КОН. Температура анализа  $90^\circ\text{C}$ , газ-носитель гелий. Поправочные коэффициенты для расчета хроматограмм определяли в результате анализа искусственно приготовленных смесей алкил- и винилпиридинов в различных весовых отношениях.

Количество углистых отложений на катализаторе определяли после их окисления до  $\text{CO}_2$  или термогравиметрическим методом. По результатам анализа и данным материального баланса каждого опыта рассчитывали выход винильных производных на пропущенное и разложенное сырье.

**N-(2-метил-4-оксопентил-2)-3',4'-диметоксифенилацетамид (Ia).** После отгонки растворителя остаток растворяют в 50 мл гексана, охлаждают до 0 °С и отфильтровывают выпавшие бесцветные кристаллы Ia, которые перекристаллизовывают из смеси хлороформ—гексан.

Спектр ЯМР <sup>13</sup>C: 208,13 (CO); 171,50 (CON); 149,04 (C<sub>3'</sub>); 148,14 (C<sub>4'</sub>); 127,63 (C<sub>1'</sub>); 121,51 (C<sub>6'</sub>); 112,53 (C<sub>5'</sub>); 111,56 (C<sub>2'</sub>); 73,04 (—CH<sub>2</sub>—Ar); 55,81 (C<sub>(1)</sub>); 51,99 и 50,72 (OMe); 43,86 (C<sub>(2)</sub>); 31,67 (CH<sub>3</sub>—CO); 27,24 (2Me).

**N-(1-Фенил-3-оксобутил-1)-3',4'-диметоксифенилацетамид (Iб).** После отгонки растворителя остаток очищают колоночной хроматографией (элюент хлороформ—этилацетат, 95 : 5). Элюат упаривают, остаток перекристаллизовывают из этанола.

**N-3-Оксоалкиламида (Iв,г).** К раствору 5 ммоль соединения Ia,б в 100 мл ледяной уксусной кислоты при 10 °С по каплям прибавляют 1,35 мл HNO<sub>3</sub> (d = 1,50). Реакционную смесь оставляют на 15 мин при 10 °С, затем выливают в ледяную воду (60 мл), через 30 мин выпавший осадок продукта отфильтровывают, промывают ледяной водой и перекристаллизовывают из этанола.

**3-Арил-5,6-дигидропиридин-2(1H)-оны (Iа,в,г).** Кипятят 9 ммоль N-3-оксоалкиламида Ia,г в 3% растворе MeONa в токе инертного газа в течение 7 ч и 1 ч соответственно. Реакционную смесь охлаждают, нейтрализуют 10% водным HCl, растворитель отгоняют в вакууме, остаток экстрагируют хлороформом (2 × 40 мл), сушат над MgSO<sub>4</sub>, после отгонки растворителя получают продукты Ia,г. Аналогично, но при комнатной температуре в течение 30 ч проводят реакцию с амидом Iв.

**4,6,6-Триметил-3-(3',4'-диметоксифенил)-5,6-дигидропиридин-2(1H)-он (Iа)** перекристаллизовывают из смеси хлороформ—гексан. M<sup>+</sup> 275,0.

**4,6,6-Триметил-3-(2'-нитро-4',5'-диметоксифенил)-5,6-дигидропиридин-2(1H)-он (Iв)** кристаллизуют из этанола. Спектр ЯМР <sup>13</sup>C: 165,12 (CO); 153,04 (C<sub>(4)</sub>); 148,37 (C<sub>(5')</sub>); 144,31 (C<sub>(4')</sub>); 141,46 (C<sub>(2')</sub>); 128,42 (C<sub>(3)</sub>); 126,23 (C<sub>(1')</sub>); 114,22 (C<sub>(6')</sub>); 108,1 (C<sub>(3')</sub>); 56,54 (2OCH<sub>3</sub>); 51,14 (C<sub>(6)</sub>); 44,04 (C<sub>(5)</sub>); 30,21 и 28,63 (6-CH<sub>3</sub>); 21,78 (4-CH<sub>3</sub>).

**4-Метил-3-(2'-нитро-4',5'-диметоксифенил)-6-фенил-5,6-дигидропиридин-2(1H)-он (Iг).** Кристаллизуют из этанола, получают смесь двух диастереомеров.

**4-Метил-3-(3',4'-диметоксифенил)-6-фенил-5,6-дигидропиридин-2(1H)-он (Iб).** Кипятят 9 ммоль Iб в 20 мл 10% спиртового раствора KOH в токе инертного газа 20 мин. После вышеуказанной обработки остаток очищают колоночной хроматографией (элюент бензол—этилацетат, 1 : 1). Остаток после упаривания элюата кристаллизуют из смеси бензол—гептан.

**4-Метил-3-(3',4'-диметоксифенил)-6-фенилпиридин-2(1H)-он (Iб).** Кипятят 0,5 ммоль соединения Iб и 0,1 г 10% Pd/C в 10 мл сухого n-ксилола 3 ч. Реакционную смесь фильтруют и охлаждают. Выпавший осадок отделяют и перекристаллизовывают из этанола. Спектр ПМР: 7,55 (5H, м, 6-Ph); 6,93 (3H, м, 3-Ar); 6,49 (1H, м, 5-H); 3,96 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3,85 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2,20 (3H, с, 4-CH<sub>3</sub>).

**4-Метил-3-(2'-нитро-4',5'-диметоксифенил)-6-фенилпиридин-2(1H)-он (Iг).** Получают аналогично из Iг кипячением в течение 4 ч. Спектр ПМР: 7,79 (1H, с, 3'-H); 7,55 (5H, м, 6-Ph); 6,71 (1H, с, 6'-H); 6,45 (1H, с, 5-H); 4,03 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 3,92 (3H, с, OCH<sub>3</sub>); 2,11 (3H, с, 4-CH<sub>3</sub>).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. 54-70283 JP / *Секия Макото, Ватарасе Юкихиро*. — РЖХ. — 1980. — 100 382.
2. Pat. 5006157 USA / *Ohba N., Ikeda A., Matsunari K., Yamada Y., Hirata M., Nakamura Y., Takeuchi A.* — РЖХ. — 1993. — 10420.
3. *Imbroisi D. O., Simpkins N. S.* // Tetrah. Lett. — 1989. — Vol. 30. — P. 4309.
4. *Nakagawa M., Lai Z., Tarisava Y., Hito H.* // Heterocycles. — 1990. — Vol. 31. — P. 999.
5. *Shamma M., Rosenstock P.* // J. Org. Chem. — 1961. — Vol. 26. — P. 718.
6. *Komatsu M., Yamamoto S., Oshiro Y., Agawa T.* // Tetrah. Lett. — 1981. — Vol. 22. — P. 3769.
7. *Fissiouk A. S., Vorontsova M. A., Sagitullin R. S.* // Mendeleev Commun. — 1993. — P. 249.
8. *Schmidt R. R.* // Chem. Ber. — 1965. — Bd 98. — S. 334.
9. *Lora-Tamayo M., Madronero R., Garsia Munos G., Liepprand H.* // Chem. Ber. — 1964. — Bd 97. — S. 2234.
10. *Ikeda K., Terao Y., Sekiya M.* // Chem. Pharm. Bull. — 1981. — Vol. 29. — P. 1156.
11. *Шастин А. В., Баленкова Е. С.* // ЖОрХ. — 1984. — Т. 20. — С. 1357.
12. *Walker G. N.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1955. — Vol. 77. — P. 3844.