

К. М. Гитис, Г. Е. Неумоева, Г. В. Исагулянц

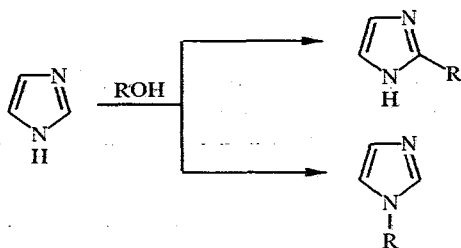
ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В АЛКИЛИРОВАНИИ
ИМИДАЗОЛОВ

Изучено взаимодействие имидазолов со спиртами (300...400°C) в присутствии гетерогенных катализаторов γ -Al₂O₃ и цеолитов типа Y. Показано, что основным процессом является N-алкилирование. На γ -Al₂O₃ оно сопровождается C-алкилированием, тогда как на цеолитных катализаторах селективность по N-алкилимидазолам близка к 100%. Наибольшая активность при 100% селективности найдена для H-формы цеолита: алкилирование (310...320°C) метанолом и этанолом 2-метилимидазола привело соответственно к его 1-метил (выход ~100%) и 1-этилзамещенным (90%), а из метанола и имидазола получен 1-метилимидазол (99%). Указанный катализатор обнаружил высокую стабильность и способность к окислительной регенерации.

N-замещенные имидазолы применяются в органическом синтезе в качестве катализаторов ацетилирования спиртов [1, 2], фосфорилирования спиртов и аминов [3, 4], синтезе олигонуклеотидов [5, 6], в качестве ускорителей отверждения эпоксидных смол при изготовлении герметиков для интегральных схем [7, 8], в производстве полиуретановых пористых материалов [9], некоторых видов красителей в текстильной промышленности [10]. Классическим методом получения N-алкилимидазолов является алкилирование имидазолов галоидалкилами в щелочной среде [11]. Описаны и каталитические методы N-алкилирования с использованием в качестве катализаторов свободных или нанесенных кислот [10, 12, 13].

Представлялось целесообразным использовать для алкилирования имидазолов гетерогенные катализаторы кислотного типа, в частности синтетические цеолиты, которые уже давно находят применение для алкилирования ароматических углеводородов олефинами и спиртами и производятся в больших количествах отечественной промышленностью. В многочисленных работах изучено влияние структуры цеолита, типа обменяемого катиона, выявлены оптимальные условия процесса [14—19]. Установлено, что процесс идет при температурах 200...350°C, соотношении алкилирующий агент—ароматический углеводород 1 : (3...9) мол., причем алкилирующая активность повышается по мере увеличения поляризующего действия катиона и максимальна у H-формы цеолита. В одинаковых условиях спирты алкилируют полнее и селективнее олефинов. Например, на цеолите CaY выход этилбензола из бензола и этилена при 400°C составляет 44%, из этанола и бензола такой же выход достигается при 325°C [17]. При алкилировании толуола и других алкилбензолов наряду с алкилированием в ядро происходит и удлинение боковой цепи [16], причем выход продуктов, алкилированных в боковую цепь, возрастает с увеличением основности обменяемого катиона. Например, на цеолите RbNaX при 425°C и конверсии метанола 12% продукты реакции на 85% состоят из стирола и этилбензола. Таким образом, прослеживается совершенно определенное влияние природы катиона на направленность и глубину алкилирования ароматического углеводорода.

Имидазолы могут образовывать алкилзамещенные как по углеродному атому в положениях 2 и 4(5), так и по азоту в положении 1.



Кроме того, при наличии алкильного заместителя не исключена возможность и удлинения боковой цепи, что могло бы стать альтернативой для синтеза некоторых труднодоступных С-алкилимидазолов. Для алкилирования имидазолов цеолиты до настоящего времени не использовались, хотя известно об их применении для алкилирования тиофена, пиррола и фурана [15]. Поэтому представляло интерес исследовать возможность гетерогенно-каталитического алкилирования имидазолов, установить направленность алкилирования и проверить влияние природы вводимого катиона на активность и селективность катализатора в рассматриваемом процессе. Исследование проводили с использованием в качестве катализаторов цеолита Y и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Были изучены Na-форма цеолита Y, а также Rb^+ -, Cs^+ - и H-формы, полученные ионным обменом из NaY. Кислотность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ регулировали введением щелочных добавок (K_2O или Rb_2O). В качестве модельной реакции изучали взаимодействие метанола с 2-метилимидазолом (I), на примере которого можно проследить все три возможных направления алкилирования, упомянутых выше.

При взаимодействии I с метанолом на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образуется, в основном, 1,2-диметилимидазол (Ia), т. е. 2-метилимидазол I алкилируется преимущественно по азоту. Наряду с продуктом Ia образуются также продукты алкилирования I по углероду, в том числе 1,2,4-триметилимидазол, 1,2,4,5-тетраметилимидазол и некоторые другие неидентифицированные соединения. Как видно из табл. 1, при 350°C селективность по Ia, то есть отношения выхода Ia к общей конверсии I, составляет 91%. При 400° , когда конверсия достигает 100%, селективность по Ia падает до 78%. Селективность, с которой вступает в алкилирование метанол, существенно ниже и не превышает 50%, что свидетельствует о расходовании части метанола в побочных процессах (образование диметилового эфира, газообразных углеводородов). Добавки K_2O и Rb_2O , не меняя принципиально характер превращений, снижают конверсию I, однако селективность по Ia при равных конверсиях несколько повышается.

Таблица 1

Алкилирование 2-метилимидазола метанолом в присутствии катализаторов на основе цеолита Y и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^*$

Катализатор	T, °C	Конверсия 2-метилимидазола, % мол.	Селективность по 1,2-диметилимидазолу, % мол.	Катализатор	T, °C	Конверсия 2-метилимидазола, % мол.	Селективность по 1,2-диметилимидазолу, % мол.
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	350	92,5	91,0	NaY	300	25,0	100
	400	100	78,0		350	60,5	100
					400	84,5	97,5
Al_2O_3 — 2% K_2O	350	60,5	98,0	RbNaY	350	75,6	100
	400	93,0	93,5		400	96,1	99,0
					450	100	90,0
Al_2O_3 — 2% Rb_2O	350	54,8	98,8	HNaY	300	100	100
	400	88,7	96,2		350	100	100
	450	98,8	86,2				

* Метанол—2-метилимидазол 3,2 : 1 мол., объемная скорость пропускания раствора $0,7 \text{ ч}^{-1}$.

Синтез некоторых N-алкилимидазолов алкилированием имидазолов спиртами в присутствии цеолита HNaY*

Синтезируемый имидазол	Исходные вещества	Время от начала опыта, ч	Конверсия имидазола, % мол.	Селективность по алкилимидазолу, % мол.
1,2-Диметил-имидазол	2-Метилимидазол, метанол	0...2	100	100
		2...4	100	100
		4...6	100	100
1-Метил-имидазол	Имидазол, метанол	0...2	100	100
		2...4	100	99,2
		4...6	100	99,0
1-Этил-2-метил-имидазол	2-Метилимидазол, этанол	0...2	91	100
		2...4	79	100
		4...6	91* ²	100* ²

* T опыта 310°C , объемная скорость пропускания раствора имидазола в спирте $0,7 \text{ ч}^{-1}$, отношение спирт : имидазол (3...4) : 1 мол.

*² При температуре 330°C .

Цеолиты оказались более эффективными в алкилировании 2-метилимидазола. Уже на исходной Na-форме селективность по Ia при $300...350^{\circ}\text{C}$ близка к 100%, хотя конверсия I при этом не превышает 60%. С повышением температуры до 400°C конверсия I увеличивается до 84,5% при некотором снижении селективности. RbNaY оказался более активным (конверсия 76...100%), но менее селективным в алкилировании I. Удлинения боковой цепи, подобно тому, как это описано для алкилирования толуола [16], не наблюдалось. Наиболее интересной оказалась H-форма цеолита Y. Уже при $300...310^{\circ}\text{C}$ конверсия I на нем достигает 100% при почти 100% селективности. Метанол в этом случае расходуется практически только на образование 1,2-диметилимидазола, то есть селективность метанола по алкилированию также близка к 100%.

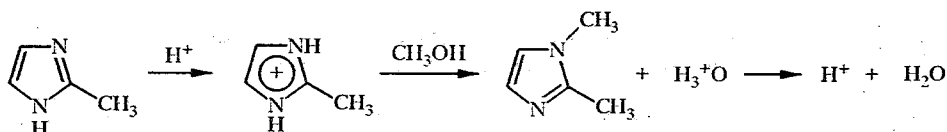
Цеолит HNaY был проверен на стабильность в алкилировании 2-метилимидазола метанолом. Как видно из рисунка, на протяжении 16-часового опыта при $310 \pm 6^{\circ}\text{C}$ конверсия I не опускалась ниже 99%, а селективность сохранялась практически на 100% уровне. Катализатор был подвергнут окислительной регенерации воздухом (550°C , 8 ч) с целью выжигания смолистых отложений. Затем был проведен повторный опыт, в ходе которого, как видно из рисунка, конверсия в течение 6 ч удерживалась на уровне 99,8% при сохранении 100% селективности.



Изменение конверсии (1) 2-метилимидазола и селективности (2) по 1,2-диметилимидазолу в ходе опыта по алкилированию 2-метилимидазола метанолом. 310°C , об. скорость пропускания имидазола-спиртовой смеси $0,7 \text{ ч}^{-1}$, соотношение метанол : 2-метилимидазол 3 : 1 мол.

В табл. 2 представлены результаты опытов по получению некоторых других N-алкилимидазолов. При алкилировании метанолом незамещенного имидазола (II) конверсия его на протяжении всего опыта сохранялась на уровне 100%, тогда как селективность по 1-метилимидазолу (IIIa) была ниже 100%. В то же время при алкилировании 2-метилимидазола этанолом 100% селективность по 1-этил-2-метилимидазолу (Iб) сохранялась на протяжении всего опыта. При этом конверсия I, составлявшая с самого начала 91%, снизилась за 3 ч до 79% и лишь после увеличения температуры до 330°C вновь возросла до первоначальных значений.

Таким образом, декатионированный цеолит типа Y (HY) оказался эффективным для N-алкилирования имидазолов. Очевидно, что алкилирование как на цеолите, так и на γ -Al₂O₃ протекает по кислотному механизму:



При этом на γ -Al₂O₃, для которого характерен весьма широкий спектр кислотных центров по силе, вероятны разные формы взаимодействия имидазола с поверхностью (одно-, двухточечная адсорбция, плоскостная), что приводит к образованию полиалкилированных продуктов. На цеолите же происходит, по-видимому, направленная ориентация молекулы имидазола основным азотом по отношению к кислотному центру и последующее алкилирование по азоту. Этим же объясняется и значительно большая селективность алкилирования имидазолов по сравнению с ароматическими углеводородами. Даже при 3—4-кратном избытке спирта селективность не падает ниже 90%, тогда как при алкилировании бензола для поддержания такой же селективности требуется столь же большой избыток ароматического углеводорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов. Использован промышленный образец цеолита NaY (Na₂O · Al₂O₃ · 4,8SiO₂ · 8,9H₂O, SiO₂/Al₂O₃ = 5,74). Rb⁺-, Cs⁺- и H-формы получали из NaY путем ионного обмена из растворов соответствующих солей, содержащих утроенное количество обмениваемого иона по сравнению с содержанием ионов Na в исходном цеолите. В частности, для приготовления H-формы цеолита Y 90 см³ (56,3 г) цеолита NaY загружали в 2-литровую колбу, заливали 1800 мл водного раствора 31,14 г NH₄Cl и содержимое перемешивали в течение 6 ч на кипящей водяной бане. После отстаивания суспензии раствор декантировали, а осадок отмывали на стеклянном фильтре дистиллированной водой до исчезновения реакции на Cl-ионы. Указанную операцию повторяли дважды, после чего промытый осадок сушили при 120°C, затем 6 ч прокаливали в муфельной печи при 500°C. Цеолит после прокаливания вновь подвергали декатионированию с таким же количеством водного раствора NH₄Cl, после чего отфильтровывали и отмывтый осадок окончательно высушивали и прокаливали аналогичным образом. Полученный порошок прессовали и выделяли фракцию 1...2 мм. Степень декантирования близка к 90%.

Образцы оксида алюминия γ -Al₂O₃ марки А-64 (без хлора, удельная поверхность 220 м²/г) готовили пропиткой зерен Al₂O₃ (1...2 мм) водными растворами, содержащими рассчитанное количество КОН или RbОН, после чего образцы сушили при 140°C и прокаливали 4 ч в токе воздуха при 550°C.

Методика алкилирования. Алкилирование проводили на установке проточного типа с вертикальным кварцевым реактором, помещенным в блочную электропечь. Раствор имидазола в спирте подавали насосом, реакционную смесь собирали в охлаждаемых ловушках. Опыты проводили при температурах 300...400 °C и объемной скорости пропускания раствора имидазола в спирте 0,7 ч⁻¹ [соотношение спирт : имидазол (3...4) : 1 мол.]. Для выделения чистого продукта сначала отгоняли метанол и воду (в конце отгонки добавляли бензол для удаления остатков воды в виде азеотро-

па), а затем реакционную смесь перегоняли под вакуумом, отбирая фракцию соответствующего N-адкилимидазола.

Анализ реакционных смесей проводили методом ГЖХ с использованием стеклянной капиллярной колонки длиной 25 м, смоченной сополимером БСВД, при температуре 190 °С. Идентификация полиалкилированных имидазолов осуществлялась хромато-масс-спектрометрически.

1,2-Диметилимидазол. $T_{кип}$ 99...101 °С (21 мм рт. ст.). Лит. 204,5 °С (760 мм рт. ст.) [10]. Выход очищенного продукта 83% мол.

1-Метилимидазол. $T_{кип}$ 94...95 °С (24...25 мм рт. ст.). Лит. 193 °С (760 мм рт. ст.) [10]. Выход очищенного продукта 80% мол.

1-Этил-2-метилимидазол. $T_{кип}$ 98...102 °С (16...18 мм рт. ст.). Лит. 110...112 °С (22 мм рт. ст.) [10]. Выход очищенного продукта 77,5% мол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Connar K. A., Pandit N. K.* // *Anal. Chem.* — 1978. — Vol. 50. — P. 1542.
2. *Katijo T., Yamamoto R., Harada H., Yizuka K.* // *Chem. Pharm. Bull.* — 1983. — Vol. 31. — P. 3724.
3. *Fiser M., Fiser L. F.* // *Reagents for Organic Synthesis* / Ed. J. Wiley. — New York etc.: Intersci, 1975. — Vol. 5. — P. 447.
4. *Зарытова В. Ф.* // *Итоги науки и техники. Биоорганическая химия.* — 1984. — Т. 4. — С. 33, 36.
5. *Wakabayashi T., Tachibana S.* // *Chem. Pharm. Bull.* — 1982. — Vol. 30. — P. 3951.
6. *Mijoshi K., Itakura K.* // *Nucleic Acids Symp. Ser.* — 1980. — Vol. 7. — P. 281; *C. A.* — 1981. — Vol. 94. — 121847.
7. *Pat. 118270 Eur. / McClain K. R.* // *C. A.* — 1985. — Vol. 102. — 25660.
8. *Mochler H., Schwab M.* // *Kunststoffe.* — 1981. — Vol. 71. — P. 245.
9. *Pat. 2028354 GB / Taylor A., Wildman A. E.* // *C. A.* — 1980. — Vol. 93. — 240539.
10. *Pat. 1670293 BRD / Spänig H., Stemmig A., Sand J.* // *C. A.* — 1972. — Vol. 77. — 101611.
11. *Grimett H. R.* // *Adv. Heterocycl. Chem.* — 1970. — Vol. 12. — P. 163.
12. *Pat. 60-3068 Japan / Takahashi M., Yamada K., Nishimura M., Yoshizue K.* // *C. A.* — 1977. — Vol. 86. — 155649.
13. *Pat. 2233908 BRD / Dockner Y., Krug H.* // *C. A.* — 1974. — Vol. 80. — 108532.
14. *Миначев Х. М., Исаков Я. И., Гаранин В. И.* // *ДАН.* — 1965. — Т. 165. — С. 831.
15. *Venito P. B., Hamilton L. A., Landis R. S., Wise J. I.* // *J. Cat.* — 1966. — Vol. 5. — P. 81.
16. *Сидоренко Ю. Н., Галич П. Н., Гутыря В. С., Ильин В. Г., Неймарк И. Е.* // *ДАН.* — Т. 173. — С. 132.
17. *Миначев Х. М., Исаков Я. И., Гаранин В. И., Пигузова Л. И., Витохина А. С.* // *Нефтехимия.* — 1966. — Т. 6. — С. 47.
18. *Мортиков Е. С., Леонтьев А. С., Мирзабекова С. Р., Маслобоев А. А., Кононов П. Ф., Миначев Х. М.* // *Нефтехимия.* — 1976. — Т. 16. — С. 543.
19. *Миначев Х. М., Мортиков Е. С., Маслобоев А. А.* // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* — 1976. — № 8. — С. 1785.