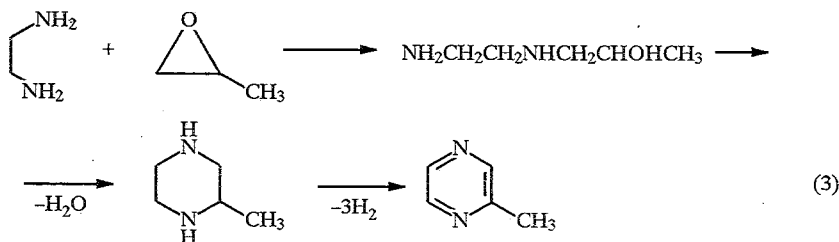
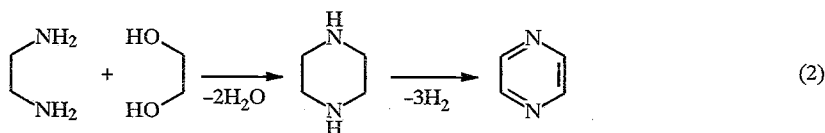
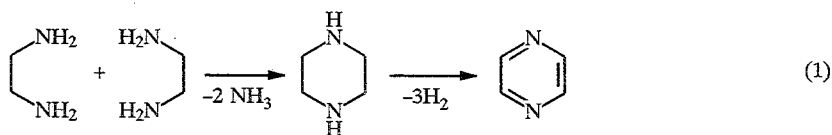


К. М. Гитис, Г. Е. Неумоева, Г. В. Исагулянц

# АЛЮМОПЛАТИНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В СИНТЕЗЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПИРАЗИНОВ

Изучены возможности алюмоплатиновых катализаторов в синтезе пиразинов дегидрированием пиперазинов, дегидродезаминированием диаминов и дегидроциклоконденсацией N-оксиалкилдиаминов. В отличие от сложившихся представлений о промежуточном образовании в последних двух процессах пиперазина обосновано предположение о том, что эти реакции протекают через предварительное дегидрирование и циклизации подвергается уже дегидрированный интермедиат. Основными побочными продуктами во всех изученных процессах являются полиалкилпиразины, образующиеся путем алкилирования пиразинового ядра продуктами гидрогенолиза. Подбором соответствующих модификаторов, усиливающих дегидрирующую функцию катализатора и подавляющих гидрогенолиз по C—N-связи, оказалось возможным получать пиразины с высокими выходами и удовлетворительной селективностью.

Пиразин и его гомологи используются для получения лекарственных препаратов, обладающих противотуберкулезной, антидепрессантной, антидиуретической и антидиабетической активностью, а также в синтезе инсектицидов, флюоресцентных красителей и вкусовых добавок, применяемых в пищевой промышленности [1, 2]. Известны гетерогенно-каталитические методы получения пиразина и его алкилзамещенных. Среди них наиболее простым является дегидрирование пиперазинов [3—8]. Описаны и другие процессы, использующие более доступные виды сырья, среди которых дегидродезаминирование диаминов [9, 10], дегидроконденсация диаминов с диолами [11—13], оксидами олефинов [14—16] и формальдегидом [17], а также дегидроконденсация аминоспиртов [18, 19]. В этих многостадийных процессах предполагается промежуточное образование пиперазинового цикла, который далее претерпевает дегидрирование:



Поскольку каждый из процессов включает стадии дегидратации (дезаминирования) и дегидрирования, то они могут быть осуществлены лишь в присутствии так называемых бифункциональных катализаторов.

Типичными катализаторами такого рода являются алюмоплатиновые, сочетающие ярко выраженные дегидрирующую и кислотную функции и широко применяемые в различных процессах превращения углеводородов (риформинг бензинов, ароматизация и дегидрирование парафинов) [20—22]. Эти катализаторы хорошо изучены, разработаны методы регулирования их активности и селективности, что облегчает задачу использования их в новых реакциях и промышленных процессах. Представляло поэтому интерес, привлекая опыт модифицирования алюмоплатиновых систем в превращениях углеводородов и направленно воздействуя на ту или иную функцию катализатора, проверить возможности этих систем в синтезе пиразинов.

Дегидрирование пиперазина на алюмоплатиновых катализаторах было подробно изучено нами в связи с предполагаемым его участием в качестве интермедиата в указанных выше превращениях [8]. Найдено, что на бифункциональном алюмоплатиновом катализаторе при полной конверсии пиперазина выход пиразина не превышает 43% (табл. 1, образец 1). Большая же часть пиперазина расходуется на побочные реакции с образованием кокса, продуктов деструкции и алкилпиразинов (25%), которые получаются, вероятно, в результате алкилирования пиразина продуктами деструкции. После введения в алюмоплатиновый катализатор добавки  $\text{In}_2\text{O}_3$ , усиливающей дегидрирующую функцию катализатора при одновременном ослаблении его кислотных свойств [23, 24], выход пиразина увеличивался до 70% (табл. 1, образцы 2 и 3). Вместе с тем, количество побочных продуктов было еще достаточно велико (до 14%). При этом в продуктах реакции кроме алкилпиразинов обнаруживался также и пиррол, который можно рассматривать как продукт частичного дезаминирования пиперазина. Стабилизация дегидрирующей функции катализатора введением  $\text{Re}_2\text{O}_7$  способствовала дальнейшему увеличению селективности, и выход пиразина возрастал до 80%, в основном за счет уменьшения образования алкилпиразинов и пиррола. Полученные результаты не уступают лучшим из известных патентных и литературных данных [3—7]. Следует отметить, что

Таблица 1

Превращение пиперазина на платиновых катализаторах  
(400°C, объемная скорость пропускания пиперазина 0,35 ч<sup>-1</sup>, молярное  
соотношение  $\text{H}_2$  : пиперазин 7 : 1, продолжительность опыта 4 ч)

| № опыта | Катализатор*                                                                                                                | Выход катализатора, % мас. | Содержание в катализате, % мас. |         |                                 |        | Выход пиразина, % мас. |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------|---------------------------------|--------|------------------------|
|         |                                                                                                                             |                            | продукты деструкции             | пиразин | метил-, этил- и диметилпиразины | пиррол |                        |
| 1       | Pt (0,6%) — $\text{Al}_2\text{O}_3$<br>(катализатор 1)                                                                      | 68,2                       | 4,0                             | 63,0    | 33,0                            | Следы  | 43,0                   |
| 2       | Pt (0,6%) — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{In}_2\text{O}_3$<br>(2,3%)<br>(катализатор 2)                                  | 82,3                       | 2,2                             | 82,5    | 12,6                            | 2,7    | 68,9                   |
| 3       | АП-56— $\text{In}_2\text{O}_3$ (2,3%)<br>(катализатор 3)                                                                    | 84,1                       | 1,3                             | 84,2    | 12,1                            | 2,4    | 71,2                   |
| 4       | Pt (0,6%) — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{In}_2\text{O}_3$<br>(2,3%) — $\text{Re}_2\text{O}_7$ (0,5%)<br>(катализатор 4) | 84,3                       | 0,8                             | 92,9    | 5,6                             | 0,7    | 78,7                   |

\* Здесь и в последующих таблицах, кроме оговоренных случаев, приводится содержание активных компонентов в % масс.

Образование пиразина из этилендиамина  
(400°C, объемная скорость 0,6...0,7ч<sup>-1</sup>,  
мольное соотношение H<sub>2</sub> : этилендиамин 1 : 1)

| № опыта | Катализатор                                                                                               | Продолжительность опыта, ч | Выход катализатора, % мас. | Содержание продуктов в катализате, % мас. |         |                                  |                      | Выход пиразина, % от теоретического |
|---------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------------------|---------|----------------------------------|----------------------|-------------------------------------|
|         |                                                                                                           |                            |                            | продукты де-струкции                      | пиразин | метил-, этил- и диметил-пиразины | продукты конденсации |                                     |
| 5       | АП-64 к<br>(катализатор 5)                                                                                | 0...2                      | 57,1                       | 4,7                                       | 44,3    | 21,9                             | 29,1                 | 38,0                                |
| 6-1     | АП-64 к—In <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(2,4%)—Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (0,5%)<br>(катализатор 4) | 0...2                      | 57,9                       | 1,6                                       | 71,2    | 4,6                              | 22,6                 | 62,0                                |
|         |                                                                                                           | 2...4                      | 57,4                       | 1,0                                       | 68,8    | 3,6                              | 26,7                 | 59,4                                |
| 6-4     | тот же*                                                                                                   | 0...2                      | 62,5                       | 4,1                                       | 57,0    | 10,0                             | 28,9                 | 53,4                                |
|         |                                                                                                           | 2...4                      | 62,1                       | 3,5                                       | 61,0    | 8,2                              | 27,3                 | 56,8                                |
| 6-5     | тот же                                                                                                    | 0...3                      | 55,0                       | 3,1                                       | 62,8    | 10,9                             | 23,2                 | 52,0                                |
|         |                                                                                                           | 3...5                      | 57,5                       | 2,9                                       | 65,8    | 8,9                              | 22,4                 | 57,0                                |
|         |                                                                                                           | 5...8                      | 57,7                       | 2,4                                       | 60,6    | 8,2                              | 28,8                 | 52,4                                |
|         |                                                                                                           | 8...10                     | 56,0                       | 1,7                                       | 65,4    | 8,2                              | 24,7                 | 54,8                                |
| 7       | NiO (5%)—Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(катализатор 10)                                               | 0...2                      | 54,6                       | 4,7                                       | 56,7    | 10,8                             | 27,7                 | 46,5                                |
| 8       | NiO (5%) — SiO <sub>2</sub><br>(катализатор 11)                                                           | 0...2                      | 38,5                       | 6,3                                       | 27,1    | 38,3                             | 28,8                 | 15,8                                |

\* После трех аналогичных опытов с регенерацией катализатора после каждого из них.

хороший эффект достигается и при модифицировании отработанного катализатора риформинга АП-56 (образец 3).

Дегидродезаминирование этилендиамина. Превращения этилендиамина на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в том числе содержащем дегидрирующие оксиды (MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, CuO), подробно исследованы в работах [9, 25, 26]. Установлено, что на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуются продукты линейного дезаминирования (например, триэтилендиамин), циклодезаминирования (пиперазин) и в незначительной степени — дегидроаминоциклизации (пиразин). Было отмечено, что усиление кислотных свойств катализатора увеличивает его дезаминирующую активность [26], а введение компонентов, обеспечивающих дегидрирующую функцию катализатора, способствует образованию пиразина. Например, на катализаторе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 0,6% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 15% MoO<sub>3</sub> + 0,5% CuO из этилендиамина получается пиразин с выходом 42% от теоретического. В патенте [10] описано получение пиразина из этилендиамина в присутствии бифункционального катализатора, содержащего 0,7% Pd на алюмосиликатном носителе, кислотная функция которого была несколько снижена добавкой CaO. По патентным данным [10], выход пиразина достигал 75% от теоретического.

Полученная в наших опытах при пропускании этилендиамина через бифункциональный алюмоплатиновый катализатор АП-64 (табл. 2, катализатор 5) реакционная смесь близка по составу к таковой, образующейся при дегидрировании пиперазина. В последней содержится 44,5% пиразина, что соответствует его выходу 38% от теоретического. В заметных количествах образуются метил- и диметилпиразины, а также полиалкилпиразины и другие конденсированные продукты. Введение в АП-64 добавок In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> способствовало повышению (до 60%) выхода пиразина за счет уменьшения выходов метил- и диметилпиразинов, однако не в такой степени, как это имело место при дегидрировании пиперазина. Существенно, что данный катализатор, уступающий по выходам пиразина

палладийалюмосиликатному, оказался достаточно стабильным в длительных испытаниях. Как можно видеть из приведенных данных, при многократном повторении опытов с промежуточными регенерациями выходы пиразина на протяжении 10-часового реакционного цикла удерживались на уровне, близком к первоначальному (ср. опыты 6—1 и 6—4, 6—5). Таким образом, усиление дегидрирующей функции алюмоплатинового катализатора позволяет существенно повысить выход пиразина не только при дегидрировании пиперазина, но и дегидродезаминировании этилендиамин.

Дегидроконденсация этилендиамина с пропиленоксидом как способ получения метилпиразина описана в работах [14—16]. Выходы продукта значительно выше, если предварительно получить легко образующийся при простом смешении исходных веществ N-( $\beta$ -оксипропил)этилендиамин. Последний в присутствии дегидратирующих контактов ( $Al_2O_3$ , фосфаты и др.) образует метилпиперазин [27—29], очевидно, путем внутримолекулярного аминирования аминоспирта с замещением гидроксильной группы [30]. Если использовать бифункциональный катализатор, то промежуточно образующийся метилпиперазин должен дегидрироваться в соответствующий пиразин, как это предполагают авторы работы [25].

В табл. 3 представлены результаты опытов по превращению N-( $\beta$ -оксипропил)этилендиамина в присутствии алюмоплатиновых и некоторых других бифункциональных катализаторов на основе  $Al_2O_3$ . Как видно из приведенных данных, на бифункциональном алюмоплатиновом катализаторе АП-64 (катализатор 5) выход метилпиразина при 350 °С составляет 22%. В катализате сравнительно мало диметил- и этилпиразинов, но очень велико содержание конденсированных продуктов. Введение  $In_2O_3$  и  $Re_2O_7$  (катализатор 4) повышает выход метилпиразина до 43...45%. Однако содержание в катализате тяжелых компонентов достигает 30...35%, что заметно выше, чем в предыдущих двух процессах.

Таблица 3

Образование метилпиразина из N-( $\beta$ -оксипропил)этилендиамина  
(350°С, объемная скорость пропускания аминоспирта 0,66 ч<sup>-1</sup>,  
мольное соотношение  $H_2$  : аминоспирт 1,3 : 1)

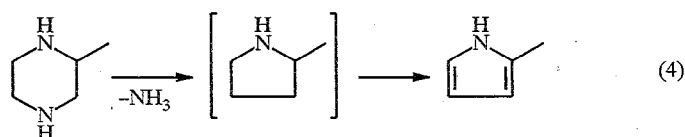
| № опыта | Катализатор                                                           | Продолжительность опыта, ч | Выход катализатора, % мас. | Содержание в катализате, % мас. |         |              |                         |                      | Выход метилпиразина, % мол. |
|---------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------|--------------|-------------------------|----------------------|-----------------------------|
|         |                                                                       |                            |                            | продукты деструкции             | пиразин | метилпиразин | этил- и диметилпиразины | продукты конденсации |                             |
| 9       | АП-64 к (катализатор 5)                                               | 0...1                      | 64,8                       | 8,7                             | 6,1     | 26,4         | 6,2                     | 52,6                 | 22,0                        |
| 10      | Pt(0,6%)— $Al_2O_3$ — $In_2O_3$ (2,4%) (катализатор 4)                | 0...2                      | 87,6                       | 12,3                            | 3,5     | 44,0         | 5,4                     | 34,8                 | 43,0                        |
|         |                                                                       | 2...4                      | 87,8                       | 14,7                            | 3,1     | 46,5         | 5,7                     | 30,0                 | 45,0                        |
| 11      | Pt(0,6%)— $Al_2O_3$ — $In_2O_3$ (2,4%)—CuO(5%) (катализатор 6)        | 0...2                      | 87,5                       | 4,8                             | 3,5     | 79,4         | 3,6                     | 8,7                  | 72,0                        |
|         |                                                                       | 3...4                      | 86,3                       | 5,1                             | 3,2     | 69,7         | 7,8                     | 14,2                 | 62,1                        |
| 12      | ZnO— $Al_2O_3$ (1 : 1, моль) (катализатор 7)                          | 0...1                      | 90,4                       | 8,1                             | 0,2     | 18,2         | 8,4                     | 65,3                 | 17,2                        |
|         |                                                                       | 0...1*                     | 90,1                       | 7,5                             | 0,4     | 39,9         | 12,3                    | 39,9                 | 37,6                        |
| 13      | ZnO— $Al_2O_3$ (9 : 1, моль) (катализатор 8)                          | 0...1                      | 92,1                       | 3,0                             | 3,7     | 32,1         | 16,1                    | 45,1                 | 31,0                        |
|         |                                                                       | 0...1*                     | 90,3                       | 5,5                             | 1,0     | 61,2         | 8,7                     | 23,7                 | 57,6                        |
| 14      | CuO(5%)—ZnO— $Al_2O_3$ (ZnO— $Al_2O_3$ , 9 : 1, моль) (катализатор 9) | 0...1                      | 88,5                       | 2,2                             | 0,4     | 86,5         | 8,0                     | 2,9                  | 79,4                        |
|         |                                                                       | 1...3                      | 90,0                       | 4,0                             | 0,8     | 73,4         | 7,8                     | 14,0                 | 68,8                        |
|         |                                                                       | 3...4                      | 90,6                       | 4,4                             | 1,0     | 62,1         | 7,0                     | 25,5                 | 58,8                        |

Состав продуктов превращения N-(β-оксипропил)этилендиамина  
в присутствии алюмоплатиноиндиевого катализатора  
(350°C, объемная скорость пропускания 0,66 ч<sup>-1</sup>, мольное соотношение  
H<sub>2</sub> : аминспирт 1,3 : 1)

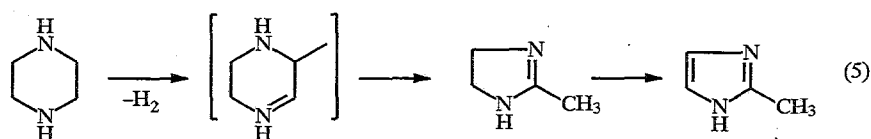
| Компоненты смеси                                                                                                                                                      | % мас. | Компоненты смеси                                                               | % мас. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 1- и 2-Пропанамин, 1- и 2-пропанол, пропаннитрил, 2-бутанон, 3-пентанон                                                                                               | 2,5    | 2-Метил-6-пропенил- и 2-метил-3-пропенилпиразины                               | 0,9    |
| Пиразин                                                                                                                                                               | 2,1    | 5-Метил-6,7-дигидро-5Н-циклопентанпиразин                                      | 0,4    |
| Метилпиразин                                                                                                                                                          | 60,2   | 2-Метил-, 3-метил-, 2,5-диметил-, 2,3-диметил-, 3-этил-, 4-этил-2-метилпирролы | 2,1    |
| 2,5 и 2,6-Диметилпиразины                                                                                                                                             | 8,3    | 2-Метил-, 2-этил-, 2,4-диметил-, 4-метил-, 2-этил-4-метилмидазолы              | 3,1    |
| Этилпиразин и 2,3-диметилпиразин                                                                                                                                      | 4,8    | Не идентифицированы                                                            | 1,5    |
| 2-Этил-6-метил-, 2-этил-5-метил- и пропилпиразины                                                                                                                     | 6,0    |                                                                                |        |
| 2-Этил-3-метилпиразин                                                                                                                                                 | 4,1    |                                                                                |        |
| 3-Этил-2,5-диметил-, 2-этил-3,5-диметил-, 2,5-диэтил-, 2-метил-5-пропил-, 2-метил-3-пропил-, 2,3-диэтил-6-метил-, 2,5-диметил-3-пропил-, 2,6-диметил-3-пропилпиразины | 4,0    |                                                                                |        |

Состав продуктов реакции подробно изучен с применением хромато-масс-спектрометрии. Как видно из приведенных данных (табл. 4), помимо метилпиразина образуется целый набор полиалкилпиразинов — от диметил- до диметилпропилпиразина. Они получают, по-видимому, путем алкилирования пиразинового цикла продуктами деструкции исходного N-(β-оксипропил)этилендиамина. Некоторые алкилпиразины претерпевают и дальнейшие превращения. Например, образование пропенилпиразинов можно объяснить дегидрированием пропильной боковой цепи, а образование 5-метил-6,7-дигидро-5Н-циклопентанпиразина — ее последующей циклизацией.

Помимо продуктов с пиразиновым ядром в реакционной смеси обнаружены также алкилпирролы и алкилмидазолы. Образование алкилпирролов можно объяснить частичным дезаминированием метилпиразина с образованием 5-членного N-содержащего цикла, который дегидрируется в метилпиррол и может алкилироваться подобно метилпиразину:



Алкилмидазолы могут получаться в результате скелетной изомеризации пиперазинового цикла, как это рассматривалось нами в работе [8] при дегидрировании пиперазина в присутствии алюмоплатиноиндиевого катализатора:

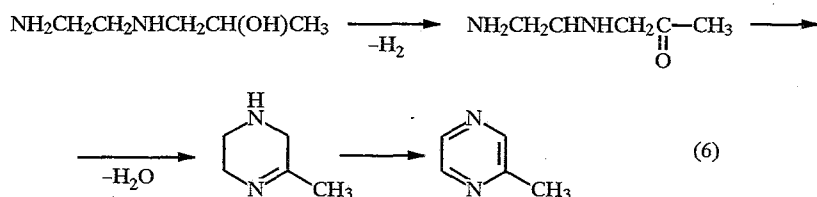


Сами же продукты разрушения помимо участия в алкилировании претерпевают, очевидно, и другие превращения, приводящие к низкомолекулярным кетонам, аминам и нитрилам (табл. 4).

При всем разнообразии образующихся побочных продуктов основную их массу составляют полиалкилпиразины. Известно [31, 32], что введение меди в никелевый или золота в платиновый катализатор подавляет их гидрогенолитическую активность в превращениях углеводородов, в меньшей степени сказываясь на дегидрирующих свойствах. Можно было ожидать, что и при синтезе метилпиразина добавка меди будет подавлять гидрогенолиз исходного или промежуточного продуктов, повышая тем самым селективность в основном процессе. Как видно из таблицы 3, введение 5% меди (катализатор 6) увеличивает селективность процесса, благодаря чему выход метилпиразина возрастает до 60...70%, а высококипящих продуктов — уменьшается в 2,5...3 раза.

С учетом литературных данных об эффективности алюмоцинковых систем в других аналогичных процессах [11] были изучены превращения N-(β-оксипропил)этилендиамина в присутствии алюмоцинкового катализатора при мольном соотношении  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{ZnO}$  1 : 1 и 1 : 9 (катализаторы 7 и 8). Выходы метилпиразина на этих катализаторах при 350° заметно ниже, чем на алюмоплатиновых образцах, и лишь при 400 °С их удается поднять до 37 и 57% соответственно. Как и в предыдущем случае, добавка меди позволила существенно увеличить выходы метилпиразина (катализатор 9). Например, на образце с мольным соотношением  $\text{ZnO} : \text{Al}_2\text{O}_3$  9 : 1 добавка 5% меди позволила увеличить начальный выход метилпиразина до 80%, однако он быстро снижался и к концу 4-часового опыта составлял всего 59%.

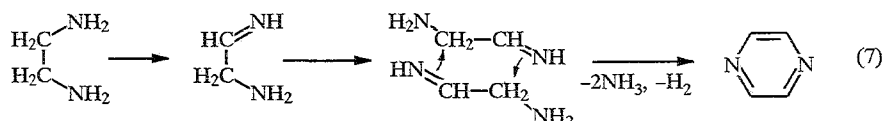
Более гладкое образование пиразина и метилпиразина на катализаторах с подавленной кислотной и усиленной дегидрирующей функцией было достаточно неожиданным в свете тех представлений, которые сложились к настоящему времени [25, 33]. Можно полагать, что рассмотренные реакции не требуют участия кислотных центров и обеспечиваются лишь протеканием дегидрогенизационных процессов. Например, N-(β-оксипропил)этилендин может сначала дегидрироваться с образованием аминокетона, который далее циклизуется с выделением воды и образованием циклического основания Шиффа — метилтетрагидропиразина:



Существенно, что одной из стадий процесса является дегидрирование спиртовой группы. Видимо, поэтому выход пиразина достаточно высок на ZnO- и Cu-содержащих контактах, известных своей активностью в дегидрировании спиртов. Особенно успешно совместное действие указанных компонентов. В свете сказанного становится понятной и высокая

эффективность цинк-хромовых и меднохромовых композиций, предложенных в некоторых патентах [14—16] для синтеза пиразинов из N-(β-оксиалкил)этилендиаминов. Предложенная выше схема предполагает и иную трактовку роли метилпиперазина, который в больших или меньших количествах всегда обнаруживается в реакционной смеси. Очевидно, что в этом случае его следует рассматривать не как промежуточный, а как побочный продукт реакции, образующийся, например, в результате гидрирования метилтетрагидропиразина.

Аналогичный механизм дегидрогенизации можно предположить и для образования пиразина при дегидродезаминировании этилендиамина. В качестве первичного продукта дегидрирования, возможно, получают имины или диимины, которые способны к циклодимеризации с элиминированием двух молекул аммиака:

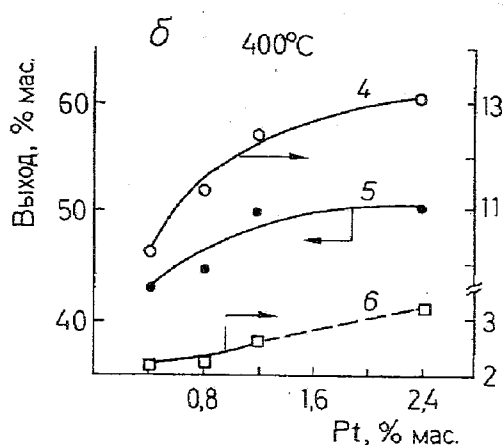
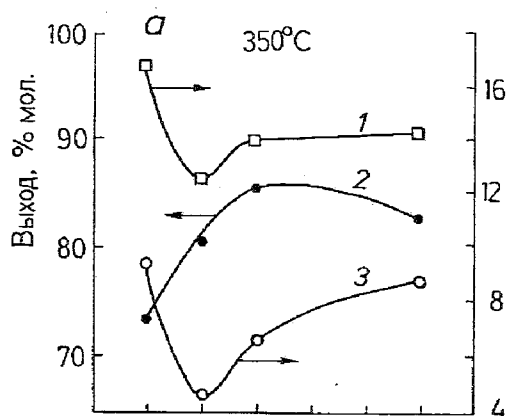


На возможность ступенчатого дегидрирования этилендиамина на атомах Pt грани (1,1,1) указывается в работе [34]. Образование пиразиновых оснований из дииминов в присутствии алюмохромокалиевого катализатора описано в сообщении [35].

В реальных условиях проведения процесса помимо дегидрогенизации имеет место и гидрогенолиз с последующим алкилированием пиразинового цикла продуктами деструкции. Как известно, на металлических или металлоксидных катализаторах гидрогенолиз обычно сопутствует дегидрированию [36]. Поскольку обе реакции протекают на металлических центрах, увеличение поверхности металла в катализаторе в принципе должно сопровождаться не только увеличением его дегидрирующей активности, но и усилением гидрогенолиза. Гидрогенолиз углеводородов, во всяком случае при температурах около 400 °С, протекает в незначительной степени, поэтому увеличение поверхности металла в катализаторе способствует увеличению выходов продуктов дегидрирования. В случае азотсодержащих соединений ввиду меньшей прочности С—N связи по сравнению с С—С связью следует ожидать усиления процессов гидрогенолиза. При этом с увеличением поверхности металла выход продуктов дегидрирования может уменьшаться из-за конкурирующих процессов гидрогенолиза, приводящих к образованию продуктов гидрогенолиза и алкилирования.

На рисунке отражены изменения выходов пиразинов и сопутствующих продуктов в зависимости от содержания платины в алюмоплатиноиндиевом катализаторе, рассматривается образование метилпиразина из N-(β-оксипропил)этилендиамина и дегидрирование пиперазина в пиразин. Как видно, с увеличением содержания Pt выход пиразинов возрастает до некоторого максимума, после которого не изменяется или даже снижается. Одновременно возрастает выход этил- и диметилпиразинов, а также более высококипящих полиалкилпиразинов. Образование указанных продуктов объясняется гидрогенолизом исходных или промежуточных соединений и последующим алкилированием образующимися осколками пиразинового цикла. Пиррол — продукт неполного дезаминирования, и увеличение его выходов также свидетельствует об усилении гидрогенолиза по С—N связи.

Наглядным примером влияния гидрогенолиза на образование алкилпиразинов являются результаты опытов по дегидродезаминированию этилендиамина на NiO—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и NiO—SiO<sub>2</sub> (катализаторы 10 и 11).



Превращения, сопутствующие образованию метилпиразина из  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OHCH}_3$  и пиразина из пиперазина на катализаторе  $\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{In}_2\text{O}_3$ :

*a* — дегидроциклоконденсация  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OHCH}_3$  при  $350^\circ\text{C}$ ; *b* — дегидрирование пиперазина при  $400^\circ\text{C}$

(1 — полиалкилпиразины, 2 — метилпиразин, 3 — этил- и диметилпиразины, 4 — метил-, этил- и диметилпиразины, 5 — пиразин, 6 — пиррол)

Известно [37], что из этих двух образцов последний характеризуется более полным восстановлением  $\text{NiO}$  до металлического никеля. И именно на нем, как это видно из данных табл. 2, наблюдается, с одной стороны, более глубокая деструкция исходного диамина (ср. выходы катализата), а с другой — образуется в 3 раза большее количество алкилированных пиразинов. Способность металлического никеля к алкилированию гетероциклов, в том числе пиразина, показана и даже использована в препаративных целях в работе [38].

Таким образом, среди различных добавок, использованных при модифицировании алюмоплатинового катализатора, наиболее эффективными в синтезе пиразинов оказались те, которые способствовали усилению дегидрирующей функции катализатора. Особенно благоприятно одновременное усиление дегидрирующей и подавление кислотной функции катализатора, как это имеет место, например, при модифицировании  $\text{In}_2\text{O}_3$ . Полученные результаты важны не только для подбора активного и селективного катализатора для синтеза пиразинов, но и для расширения представлений о возможных путях гетероароматизации. Наиболее вероятно, что первой стадией реакции является не циклизация (циклодезаминирование или циклодегидратация), а дегидрирование исходных диамина или аминспирта. Отрицательным следствием усиления дегидрирующей функции катализатора является возможность одновременного усиления гидрогенолитических процессов, приводящих к продуктам деструкции, которые алкилируют пиразиновый цикл с образованием полиалкилпиразинов. Умелым выбором модификаторов, увеличивающих дегидриру-

ющую функцию и вместе с тем подавляющих гидрогенолиз по C—N связи, можно увеличить селективность катализатора в синтезе пиразинов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по синтезу пиразина и метилпиразина проводили на установке проточного типа с вертикальным кварцевым реактором, содержащим 17 см<sup>3</sup> катализатора (фр. 1—2 мм). Загруженный катализатор предварительно восстанавливали водородом при 500 °С, после чего, не прерывая тока водорода, охлаждали реактор до температуры опыта (300...400 °С). Исходные вещества пропускали с объемной скоростью 0,35...1,0 ч<sup>-1</sup> при одновременном разбавлении водородом. Мольное соотношение H<sub>2</sub> : исходное вещество составляло в случае дегидрирования пиперазина 7 : 1, дегидродезаминирования этилендиамина — (0,7...1,2) : 1 и дегидроконденсации N-(β-оксипропил)этилендиамина — 1,3 : 1.

В опытах использовали алюмоплатиновый катализатор, содержащий 0,6% Pt (катализатор 1) и стандартный промышленный катализатор риформинга АП-64 с тем же содержанием Pt (катализатор 5). Кроме того, изучены алюмоплатиновые катализаторы, модифицированные добавками In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, CuO и других оксидов (катализаторы 2—4,6), алюмоцинковые образцы с мольным соотношением ZnO : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 : 1 и 9 : 1, в том числе модифицированные CuO (катализаторы 7—9), а также алюмоникелевый и силикателъникелевый образцы, содержавшие по 5% NiO (катализаторы 10, 11). Все добавки, кроме ZnO, вводили пропиткой носителя соответствующими азотнокислыми солями с последующим прокаливанием образцов при 500 °С. Алюмоцинковые образцы получали совместным осаждением с LiOH гидроксидов алюминия и цинка из водных растворов их нитратов. Промытые от Li<sup>+</sup> и высушенные гели затем прокаливали при 500 °С, измельчали, отбирали фракцию 1...2 мм и пропитывали раствором соли соответствующего модификатора.

В качестве исходных веществ использовали пиперазин, этилендиамин и N-(β-оксипропил)-этилендиамин. Товарный препарат пиперазина применяли без дополнительной очистки. Этилендиамин перед опытами обезвоживали кипячением с КОН, после чего отделяли водный слой и отгоняли из колбы с дефлегматором. Остаточное содержание воды составляло 1,4%. N-(β-оксипропил)этилендиамин получали смешением этилендиамина (3 моль) с пропиленоксидом (1 моль) до окончания слабозкотермической реакции (2...2,5 ч), после чего непрореагировавший этилендиамин отгоняли при атмосферном давлении, а чистый аминоспирт — при 115...120 °С/15 мм рт. ст.

Анализ продуктов реакции проводили методом ГЖХ с пламенно-ионизационным детектором на колонке 2,7 м × 3 мм, где в качестве неподвижной фазы использовали ПЭГ-20М, нанесенный в количестве 5% мас. на инертон, подщелоченный 0,9% мас. КОН. Условия проведения анализа: газ-носитель гелий, скорость 30 мл/мин, температура 110 °С с последующим ступенчатым повышением до 160 и 200 °С.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cheeseman G. W. H., Wertuk E. S. C. // Adv. Heterocycl. Chem. — 1972. — Vol. 14. — P. 104.
2. Barlin G. B. // The chemistry of heterocyclic compounds / Ed. A. Weissberger. — Intersci. 1982. — Vol. 41. — P. 8.
3. Pat. 2580221 USA / Dixon J. K. // C. A. — 1952. — Vol. 46. — 6673.
4. Pat. 3005820 USA / Cenker M., Baxter G. E. // C. A. — 1952. — Vol. 56. — 7335d.
5. Pat. 7656479 Japan / Satoh K. // C. A. — 1977. — Vol. 86. — 29872.
6. Inoue M., Enomoto S., Imamura J. // J. Pharm. Soc. Japan. — 1975. — Vol. 95. — N 7. — P. 852.
7. А. с. 523898 СССР / Андерсон А. А., Юрель С. П., Шиманская М. В. // Б. И. — 1976. — № 29.
8. Исагулянц Г. В., Гитис К. М., Мясников В. А., Неумоева Г. Е. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1990. — № 7. — С. 1483.
9. Андерсон А. А., Юрель С. П., Шиманская М. В. // Изв. АН ЛатвССР. — 1968. — № 6. — С. 683.
10. Pat. 141522 DDR / Haftendorn M., Hauthal H. G., Kloss R., Trautmann P. // C. A. — 1981. — Vol. 94. — 156969.
11. Pat. 4097478 USA / Sato K. // C. A. — 1978. — Vol. 88. — 170196.
12. PCT Int. WO 88/00189 / Forni L. // C. A. — 1988. — Vol. 108. — 188920.
13. Федоряк Г. Т., Кричевский Л. А., Казарлицкий А. Д. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. — 1989. — № 5. — С. 50.

14. Pat. 74101391 Japan /Yasuda S., Niwa T. // C. A. — 1975. — Vol. 82. — 140181.
15. Pat. 80122769 Japan /Sanwaka J. // C. A. — 1981. — Vol. 94. — 103430k.
16. Pat. 01203370 Japan / Korea Res. Inst. of Chem. Techn. // C. A. — 1989. — Vol. 111. — 214508.
17. Okada J., Nakamoto N., Hayakawa K. // J. Pharm. Soc. Japan. — 1973. — Vol. 93. — P. 1468.
18. Langdon W. K., Levis W. W., Jackson D. R., Ceker M., Baxter C. E. // Ind. Eng. Chem. — 1964. — Vol. 56. — P. 76.
19. Pat. 63162678 Japan /Shimizu S., Niwa T., Shoji T. // C. A. — 1989. — Vol. 110. — 23915.
20. Бурсиан Н. Р., Коган С. Б., Грувер В. Ш., Боруцкий П. Н. Платиновые промотированные катализаторы в процессах изомеризации и дегидрирования парафиновых углеводородов: Тематич. обзор. — М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1981.
21. Исагулянц Г. В., Розенгарт М. И., Дубинский Ю. Г. // Каталитическая ароматизация алифатических углеводородов. — М.: Наука, 1983. — С. 86.
22. Маслянский Г. Н., Шапиро Р. Н. Каталитический риформинг бензинов. — Л.: Химия, 1985.
23. Бурсиан Н. Р., Коган С. Б., Семенов Г. И., Левицкая Э. А. // Кинетика и катализ. — 1974. — Т. 15. — С. 1608.
24. Тюпаев А. П., Тимофеева Е. А., Исагулянц Г. В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1982. — № 9. — С. 2089.
25. Шиманская М. В., Ошис Я. Ф., Андерсон А. А. Успехи гетерогенного катализа в химии гетероциклических соединений — Рига: Зинатне, 1984. — С. 50.
26. Андерсон А. А., Юрель С. П., Шиманская М. В. // Изв. АН ЛатвССР. — 1971. — № 1. — С. 47.
27. Pat. 2427473 USA /Pfann H. F. // C. A. — 1948. — Vol. 42. — 623.
28. Pat. 3056787 USA /Lorg E., Bagby R. S. // C. A. — 1963. — Vol. 59. — 1661.
29. Pat. 3112317 USA /Marshall F., Mayhew R. I. // C. A. — 1964. — Vol. 60. — P8044
30. Клюев М. Б., Хидекель М. Л. // Усп. химии. — 1980. — Т. 59, № 1. — С. 28.
31. Sinfelt J. H. // Adv. Catal. — 1973. — Vol. 23. — P. 110.
32. Гейтс Б., Кетцер Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. — М.: Мир, 1981. — С. 336.
33. Forni L., Pollesel P. // J. Cat. — 1991. — Vol. 130. — P. 403.
34. Kingsley J. R., Pablgiren D., Hemminger J. C. // Surf. Sci. — 1984. — Vol. 139, N 2—3. — P. 417.
35. А. с. 320494 СССР /Кондратьева Г. Я., Дольская Ю. С. // Б. И. — 1977. — № 34. — С. 70.
36. Вейсс П. Катализ: Полифункциональный катализ и сложные реакции. — М.: Мир, 1965. — С. 49.
37. Стахеев Ю. А., Юффа А. А., Шпиро Е. С., Антошин Г. В., Слинкин А. А., Федоровская Э. А., Миначев Х. М. // Кинетика и катализ. — 1984. — Т. 25, № 3. — С. 750.
38. Pat. 7924878 Japan /Enomoto S., Kamiyama T., Mitsui N. // C. A. — 1979. — Vol. 91. — 57055

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН,  
Москва 117913

Поступило в редакцию 02.11.93