

УДК 547.333+544.47

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-18-26>

EDN ILGHIV



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Разработка новых нанесенных катализаторов непрерывного алкилирования аминов спиртами

В.М. Мохов[✉], Д.Н. Небыков, А.О. Панов, А.В. Разваляева, С.Е. Латышова, М.А. Ваниев

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, 400005 Россия

[✉] Автор для переписки, e-mail: tons@vstu.ru

Аннотация

Цели. Расширение исследований по разработке катализаторов на основе никеля и меди, получаемых химическим восстановлением активной фазы, и по изучению влияния типа носителей на их активность в процессах алкилирования аминов первичными и вторичными спиртами в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора.

Методы. Процесс осуществлялся на неподвижном слое исследуемых катализаторов в проточной микрокаталитической установке при 160–240°C. В качестве носителей были использованы цеолит γ - Al_2O_3 , NaX, оксид магния. Катализаторы готовились методом пропитки адсорбцией из избытка раствора солей металлов. Восстановление активной металлической фазы проводилось водным раствором тетрагидридобората натрия. Субстратами выступали первичные или вторичные амины: 1-бутиламин, 1-гексиламин, 1-октиламин, анилин, морфолин, пиперидин, гексаметиленмин. Алкилирующими агентами являлись этанол, пропанол-2, бутанол-1, пентанол-1, бензиловый спирт, октанол-1. Состав полученных продуктов анализировался газожидкостной хроматографией, их строение подтверждалось методом хромато-масс спектрометрии.

Результаты. Алкилирование спиртами аминов при катализе частицами металлов (никеля и меди), нанесенными на цеолит NaX, оксид магния MgO и γ - Al_2O_3 , в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при 160–240°C и атмосферном давлении водорода приводит к образованию преимущественно моно-*N*-алкилированных продуктов с выходами до 99%.

Выводы. Наночастицы никеля (или никеля и меди), нанесенные на различные носители, являются эффективными катализаторами синтеза вторичных или третичных аминов в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора.

Ключевые слова

катализ, наночастицы, никель, алкилирование, амины, алканола

Поступила: 03.04.2024

Доработана: 17.10.2024

Принята в печать: 23.12.2024

Для цитирования

Мохов В.М., Небыков Д.Н., Панов А.О., Разваляева А.В., Латышова С.Е., Ваниев М.А. Разработка новых нанесенных катализаторов непрерывного алкилирования аминов спиртами. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(1):18–26. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-18-26>

RESEARCH ARTICLE

Development of new supported catalysts for the continuous alkylation of amines with alcohols

Vladimir M. Mokhov✉, Denis N. Nebykov, Aleksandr O. Panov, Anastasiya V. Razvalyaeva, Snezhana E. Latyshova, Marat A. Vaniev

Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia

✉ Corresponding author, e-mail: tons@vstu.ru

Abstract

Objectives. The work set out to develop catalysts based on nickel and copper obtained by active phase chemical reduction and investigate their activity including the influence of the type of supports on the course of alkylation of amines with primary or secondary alcohols in a plug-flow reactor with a fixed catalyst bed.

Methods. The reactions were carried out in a continuous mode on a fixed bed of an appropriate catalyst in a plug flow microcatalytic apparatus at 160–240°C. NaX zeolite, magnesium oxide, and γ -Al₂O₃ were used as supports. After preparing the catalysts by impregnation from an excess solution of metal salts, the active metal phase was reduced with a sodium tetrahydridoborate aqueous solution. The composition of the resulting products was analyzed by gas-liquid chromatography, while their structure was confirmed by gas chromatography-mass spectrometry. The alkylating agents were ethanol, 2-propanol, 1-butanol, 1-pentanol, benzyl alcohol, and 1-octanol; alkylated amines were 1-butylamine, 1-hexylamine, 1-octylamine, aniline, morpholine, piperidine, and hexamethyleneimine.

Results. The alkylation of amines with alcohols catalyzed by metal (nickel and copper) nanoparticles supported on NaX zeolite, magnesium oxide MgO, and γ -Al₂O₃ in a plug-flow reactor with a fixed catalyst bed at atmospheric hydrogen pressure and 160–240°C leads to the formation of predominantly mono-*N*-alkylated products with yields up to 99%.

Conclusions. Nickel (or nickel and copper) nanoparticles supported on various supports are effective catalysts for the synthesis of secondary or tertiary amines in the plug-flow reactor.

Keywords

catalysis, nanoparticles, nickel, alkylation, alkanols

Submitted: 03.04.2024

Revised: 17.10.2024

Accepted: 23.12.2024

For citation

Mokhov V.M., Nebykov D.N., Panov A.O., Razvalyaeva A.V., Latyshova S.E., Vaniev M.A. Development of new supported catalysts for the continuous alkylation of amines with alcohols. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2025;20(1):18–26. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-1-18-26>

ВВЕДЕНИЕ

Ди- и триалкиламины имеют высокую практическую значимость как ускорители вулканизации полупродуктов в производстве поверхностно-активных веществ, антиоксидантов, пестицидов, ингибиторов коррозии, абсорбентов, растворителей, экстрагентов и пр. Также продукты алкилирования по атому азота находят применение в качестве катализаторов в синтезе поликонденсационных полимеров. Наиболее промышленно-применимым крупнотоннажным способом их синтеза является каталитическое *N*-алкилирование аммиака или первичных аминов спиртами. Преимуществами данного способа являются широкая доступность реагентов и образование воды в качестве единственного сопутствующего продукта [1, 2].

В настоящее время основным направлением исследований является разработка эффективных катализаторов для данного процесса. Известно применение в качестве катализаторов *N*-алкилирования оксидов [3–5], солей, комплексов [6, 7], а также наночастиц металлов переменной валентности [8–10]. Наибольший практический интерес представляют нанесенные металлические катализаторы, сочетающие осуществление процесса алкилирования при умеренных температурах и простоту отделения от реакционной массы.

Авторами работы [11] изучена реакция *N*-алкилирования анилина бензиловым спиртом в присутствии Ru/CeO₂. Реакция проводилась при 160°C с использованием *n*-ксилола в качестве растворителя под атмосферой N₂ в течение 24 ч. Установлено, что выход продукта сильно зависит от морфологии

носителя. Ru/CeO₂-R со стержневой морфологией проявляет как более высокую активность, так и селективность образования *N*-бензиламина (выход 88%), чем кубический Ru/CeO₂-C (52%) и октаэдрический Ru/CeO₂-O (32%).

Медный катализатор на пористом *N,P*-легируванном углеродном носителе, полученном из пшеничной соломы, показал эффективность при *N*-моноалкилировании ароматических аминов ароматическими спиртами. Реакция осуществлялась в циклогексане в качестве растворителя при температуре 140°C под атмосферой аргона в течение 12 ч. Анилина, содержащие электронодонорные группы, были превращены в соответствующие им вторичные амины с выходами 66–91% [12].

Катализатор на основе палладия и нитрида углерода C₃N₄ показал высокую активность в синтезе *N*-замещенного аминопиридина с хорошими показателями регенерируемости. При проведении синтеза при 110°C в толуоле в течение 12 ч выход целевого продукта составил 95% [13].

Авторами [14] изучено применение катализатора, на основе инкапсулированных наночастиц платины и бета-цеолита в *N*-алкилировании аминов ароматическими спиртами. При проведении алкилирования анилина бензиловым спиртом при 160°C в течение 2.5 ч под атмосферой N₂ (1 атм) выход продукта составил 93%.

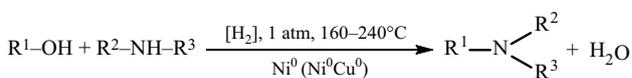
Алкилирование аминов алканоллами обычно протекает в течение длительного времени, что обусловлено механизмом этой сложной трехстадийной реакции. Сначала происходит обратимое дегидрирование алканола в альдегид (кетон), который далее вступает в конденсацию с амином, а промежуточно образующийся альдимин (кетимин) после его гидрирования образует конечный продукт. Вследствие этого более распространен периодический способ осуществления процессов данного типа. В работе [15] исследовано применение наночастиц никеля или меди, нанесенных на γ-Al₂O₃ модифицированным методом соосаждения, как катализаторов для реакции алкилирования аминов алканоллами. Найдено, что это позволяет в непрерывном режиме получать целевые продукты с высокими выходами и селективностью до 100% при 180–220°C и атмосферном давлении водорода.

Цель настоящей работы — аккумулялировать исследования коллектива авторов по изучению активности катализаторов на основе наночастиц никеля и меди, нанесенных на различные подложки, в непрерывном процессе алкилирования аминов алканоллами в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве носителей были взяты цеолит NaX, MgO, γ-Al₂O₃ (ЭКРОС, Россия). Катализаторы готовились методом пропитки адсорбцией без использования соосаждителей, восстановление активной металлической фазы проводилось водным раствором тетрагидридрбората натрия (ЭКРОС, Россия). Содержание металлов в полученных катализаторах составило (мас. %): Ni/MgO: 23.8; Ni/Al₂O₃: 5.0; Ni/NaX: 5.6; NiCu/Al₂O₃: Ni, 2.4, Cu, 2.3; NiCu/NaX: Ni, 5, Cu, 5.

Субстратами выступали первичные или вторичные амины: 1-бутиламин, 1-гексиламин, 1-октиламин, анилин, морфолин, пиперидин, гексаметиленмин (ЭКРОС, Россия). Алкилирующими агентами являлись этанол, пропанол-2, бутанол-1, пентанол-1, бензиловый спирт, октанол-1 (ЭКРОС, Россия). Процесс осуществлялся при помощи проточной микрокаталитической установки (Мета-хром, Россия) в непрерывном режиме на неподвижном слое катализатора при 160–240°C. Использовалась подача небольшого количества водорода с помощью генератора водорода ГВ-7 (Мета-хром, Россия), как разбавителя и для исчерпывающего гидрирования промежуточных иминов или енаминов (см. рисунок).



R¹ = Et (1а), *i*-Pr (1б), Bu (1в), C₅H₁₁ (1г), C₆H₅CH₂ (1д), C₈H₁₇ (1е).

R² = H; R³ = Bu (2а), C₆H₁₃ (2б), C₈H₁₇ (2в), C₆H₅ (2г).

R²-R³ = (CH₂CH₂)₂O (2д), (CH₂)₅ (2е), (CH₂)₆ (2ж).

R¹ = *i*-Pr, R² = H, R³ = C₆H₁₃ (3а), C₈H₁₇ (3б);

R¹ = Bu, R²-R³ = (CH₂)₅ (3в); R¹ = C₅H₁₁, R²-R³ = (CH₂)₅ (3г);

(CH₂CH₂)₂O (3д); R² = H, R³ = C₆H₅ (3ж); R² = H, R³ = C₆H₅ (3з);

R¹ = Et, R² = H, R³ = C₆H₅ (3е); R¹ = C₆H₅CH₂, R² = H, R³ = C₆H₁₃ (3и);

R³ = C₈H₁₇ (3к); R¹ = C₈H₁₇, R² = H, R³ = C₆H₁₃ (3л);

R²-R³ = (CH₂)₅ (3м); R²-R³ = (CH₂)₆ (3н)

R¹ = Et (1а), *i*-Pr (1б), Bu (1в), C₅H₁₁ (1г), C₆H₅CH₂ (1д), C₈H₁₇ (1е).

R² = H; R³ = Bu (2а), C₆H₁₃ (2б), C₈H₁₇ (2в), C₆H₅ (2д).

R²-R³ = (CH₂CH₂)₂O (2е), (CH₂)₅ (2ф), (CH₂)₆ (2г).

R¹ = *i*-Pr, R² = H, R³ = C₆H₁₃ (3а), C₈H₁₇ (3б);

R¹ = Bu, R²-R³ = (CH₂)₅ (3е); R² = H, R³ = C₆H₅ (3г);

R¹ = C₅H₁₁, R²-R³ = (CH₂)₅ (3д); (CH₂CH₂)₂O (3е);

R² = H, R³ = C₆H₅ (3ж); R¹ = Et, R² = H, R³ = C₆H₅ (3ф);

R¹ = C₆H₅CH₂, R² = H, R³ = C₆H₁₃ (3и); R³ = C₈H₁₇ (3л);

R¹ = C₈H₁₇, R² = H, R³ = C₆H₁₃ (3к); R²-R³ = (CH₂)₅ (3л);

R²-R³ = (CH₂)₆ (3м)

Рис. Схема реакции

Fig. Reaction scheme

Состав катализата устанавливался методом газожидкостной хроматографии, строение целевых продуктов **3а–н** подтверждалось хромато-масс спектрометрией. Хромато-масс-спектральный анализ был выполнен на приборе Saturn 2100 T/GC3900 (Varian, США) с помощью ионизации электронным ударом (ЭУ) с энергией ионизации 70 эВ. Хроматографический анализ выполнен на хроматографе «Кристаллюкс 4000М» (Мета-хром, Россия), колонка HP-5 (Agilent Technologies, США), температура колонки 100°C, температура испарителя 250°C. Сканирующая электронная микроскопия выполнялась при помощи прибора FEI Versa 3D DualBeam (FEI, США), элементный анализ проводился методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) с помощью FEI Versa 3D DualBeam (FEI, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что в интервале температур 180–220°C и атмосферном давлении водорода при нагрузке по жидким реагентам 1.8–3.6 л/(кг_{кат}·ч) конверсия исходных аминов **2а–г** достигала 99%. Определено, что нанесенные на MgO или Al₂O₃ наночастицы никеля катализируют селективно моноалкилирование первичных аминов. При этом использование близких к эквимольным соотношений реагентов сопровождается побочным процессом диспропорционирования исходных первичных аминов, что для изучаемого типа катализаторов описано ранее [16]. При увеличении избытка алканола до двухкратного селективность по целевым продуктам повышается до 98%. При использовании в качестве подложки цеолита NaX происходит снижение селективности реакции моноалкилирования первичных аминов, при этом образуется до 40% третичных аминов [17].

Таким образом, химически восстановленная никелевая фаза на разных носителях показала высокую каталитическую активность, причем на MgO и γ -Al₂O₃ наблюдается высокая селективность образования моноалкилированных продуктов. Кроме того, в составе катализата помимо избытка исходных алканолов не было обнаружено следов соответствующих карбонильных соединений, что свидетельствует о лимитировании процесса алкилирования именно стадией дегидрирования алканолов. Поскольку медь является известным катализатором дегидрирования спиртов, представлялось интересным изучить ее промотирующее влияние на реакцию алкилирования аминов алканолами.

Дальнейшие исследования показали, что катализатор, полученный восстановлением совместно осажденных в соотношении 1 : 1 ионов никеля и меди на цеолите NaX (Ni⁰Cu⁰/NaX) или

на прессованном оксиде магния (Ni⁰Cu⁰/MgO), оказался более эффективным по сравнению с вышеописанными никелевыми. В частности, целевые *N*-алкиланилины по реакции алкилирования анилина этанолом, бутанолом-1 или пентанолом-1 при температуре 240°C на катализаторе Cu⁰Ni⁰/NaX получены с выходами 66–85% при селективности процесса 83–89%. Кроме *N*-этиланилина (**3е**) (71.1%) образуется и *N,N*-диэтиланилин (13.5%). Для алканолов с большей молекулярной массой наблюдается повышение селективности. Например, при получении *N*-1-бутиланилина (**3ж**) конверсия анилина (**2г**) и селективность реакции принимали максимальные значения (95.1% и 89.5% соответственно) [18].

Алкилирование морфолина (**2д**) пентанолом-1 (**1г**) на катализаторе Ni⁰Cu⁰/MgO протекает в температурном интервале 100–200°C, при этом конверсия морфолина повышается с 8 до 100%, выход 1-пентилморфолина (**3д**) составляет от 4 до 92.5%. Однако аналогичный катализатор, не содержащий никеля, полученный восстановлением хлорида меди на оксиде магния (Cu⁰/MgO), показал невысокую активность (при 200–220°C, конверсия морфолина составляла 10–15%, выход 1-пентилморфолина — 4–14%). Конверсия морфолина при его алкилировании пентанолом-1 на катализаторах Ni⁰/MgO или Ni⁰/Al₂O₃ при 180°C не превышала 50%, выход продукта составил 36% (на Ni⁰/Al₂O₃) и 18% (на Ni⁰/MgO). В последнем случае образуется также 15% соответствующего енамина. Таким образом, активность металлов в катализе данной реакции располагается в ряду Cu < Ni < Cu–Ni.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы были изготовлены в соответствии с методиками, описанными в работах [16–18].

Проведение реакций

Изопропил-1-гексиламин (3а). На катализатор Cu⁰Ni⁰/Al₂O₃ подавались водород с расходом 1 л/ч и смесь пропанола-2 (**1б**) и 1-гексиламина (**2б**) с мольным соотношением **1б** : **2б** = 10 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 220°C. Конверсия 1-гексиламина — 100%. Селективность — 98%. Выход изопропил-1-гексиламина — 98%. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), *m/z* (*I*_{отн}, %): 144.0 (17) [M⁺], 143.1 (23) [M], 72.0 (100), 44.2 (35), 30.3 (60).

Изопропил-1-октиламин (3б). На катализатор Ni⁰/Al₂O₃ подавались водород с расходом 1 л/ч и смесь пропанола-2 (**1б**) и 1-октиламина (**2в**) с мольным соотношением **1б** : **2в** = 10 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 180°C. Конверсия 1-октиламина — 99%.

Селективность — 97%. Выход изопропил-1-октиламина — 96%. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 172.2 (5) [M^{+1}], 171.1 (16) [M], 113.2 (100), 55.2 (6), 44.1 (26).

1-Бутилпиперидин (3в). а) На катализатор $\text{Cu}^0\text{Ni}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$ подавались водород с расходом 1 л/ч и смесь бутанола-1 (**1в**) и пиперидина (**2е**) с мольным соотношением **1в** : **2е** = 2.5 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 200°C. Конверсия пиперидина — 99%. Селективность — 98%. Выход 1-бутилпиперидина — 97%. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 141.9 (6) [M^{+1}], 140.7 (2) [M], 139.9 (5), 98.9 (6), 98 (100), 70 (10), 42.1 (7).

б) На катализатор $\text{Ni}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$ подавались водород с расходом 1 л/ч и смесь бутанола-1 (**1в**) и пиперидина (**2е**) с мольным соотношением **1в** : **2е** = 2.5 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 200°C. Конверсия пиперидина — 99%. Селективность — 92.4%. Выход 1-бутилпиперидина — 91.5%.

в) На катализатор $\text{Ni}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$ подавались водород с расходом 3 л/ч и смесь бутанола-1 (**1в**) и пиперидина (**2е**) с мольным соотношением **1в** : **2е** = 4 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 240°C. Конверсия пиперидина — 45.5%. Селективность — 100%. Выход 1-бутилпиперидина — 45.5%.

1-Пентилпиперидин (3г). На катализатор $\text{Cu}^0\text{Ni}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$ подавались водород с расходом 3 л/ч и смесь пентанола-1 (**1г**) и пиперидина (**2е**) с мольным соотношением **1г** : **2е** = 3 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 200°C. Конверсия пиперидина — 98.5%. Селективность — 100%. Выход 1-пентилпиперидина — 98.5%. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 159.1 (2) [M^{+2}], 158.0 (32) [M^{+1}], 156.1 (6) [M], 126.0 (5), 100.0 (100), 98.3 (5), 70.1 (12), 56.1 (2).

1-Пентилморфолин (3д). а) На катализатор $\text{Cu}^0\text{Ni}^0/\text{NaX}$ подавались водород с расходом 1 л/ч и смесь пентанола-1 (**1г**) и морфолина (**2д**) с мольным соотношением **1г** : **2д** = 1 : 1 с расходом 3.6 л/(кг_{кат}·ч) при 240°C. Конверсия морфолина — 85%. Селективность — 97%. Выход 1-пентилморфолина — 82.5%. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 158.1 (28) [M^{+1}], 100.1 (100), 99.2 (7), 70.1 (12).

б) На катализатор $\text{Cu}^0\text{Ni}^0/\text{MgO}$ (1 : 1) подавались водород с расходом 1 л/ч и смесь пентанола-1 (**1г**) и морфолина (**2д**) с мольным соотношением **1г** : **2д** = 3 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 160°C. Конверсия морфолина — 99.5%. Селективность — 93%. Выход 1-пентилморфолина — 92.5%.

в) На катализатор $\text{Ni}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$ подавались водород с расходом 1 л/ч и смесь пентанола-1 (**1г**) и морфолина (**2д**) с мольным соотношением **1г** : **2д** = 5 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 180°C. Конверсия морфолина — 50.3%. Селективность — 98%. Выход 1-пентилморфолина — 49.3%.

г) На катализатор Cu^0/MgO подавались водород с расходом 1 л/ч и смесь пентанола-1 (**1г**) и морфолина (**2д**) с мольным соотношением **1г** : **2д** = 5 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 220°C. Конверсия морфолина — 25%. Селективность — 98%. Выход 1-пентилморфолина — 24.5%.

Получение соединений *N*-этиланилин (**3е**), *N*-1-бутиланилин (**3ж**), *N*-1-пентиланилин (**3з**) осуществлялось аналогично описанному в работе [18].

***N*-Бензил-1-гексиламин (3и).** На катализатор Ni^0/NaX подавались водород с расходом 0.3 л/ч и смесь бензилового спирта (**1д**) и 1-гексиламина (**2б**) с мольным соотношением **1д** : **2б** = 1 : 1 с расходом 3.6 л/(кг_{кат}·ч) при 240°C. Конверсия 1-гексиламина — 98%. Селективность — 70%. Выход *N*-бензил-1-гексиламина — 68.6%, масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 193.0 (4) [M^{+2}], 192.0 (32) [M^{+1}], 190.1 (4), 119.8 (65), 106.0 (15), 92.0 (8), 91.1 (100), 65.0 (9), 41.0 (5). Выход ди-1-гексиламина (побочный продукт) — 24.2%, масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 187.0 (12) [M^{+2}], 186.1 (100) [M^{+1}], 184.3 (2), 114.2 (34), 44.0 (84), 41.0 (7). Выход *N*-гексил-1-бензилимина (побочный продукт) — 5.3%, масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 191.0 (5) [M^{+2}], 190.1 (31) [M^{+1}], 189.0 (2) [M^{+1}], 174.0 (7), 160.0 (100), 146.1 (10), 131.9 (34), 118.0 (54), 104.0 (23), 91.1 (78), 77.1 (11), 65.0 (11), 41.0 (13.5).

***N*-Бензил-1-октиламин (3к).** На катализатор Ni^0/NaX подавались водород с расходом 0.3 л/ч и смесь бензилового спирта (**1д**) и 1-октиламина (**2в**) с мольным соотношением **1д** : **2в** = 1.1 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 220°C. Конверсия 1-октиламина — 98.5%. Селективность — 53.3%. *N*-Бензил-1-октиламин, выход 52.5%, масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 220.1 (51) [M^{+2}], 218.2 (5) [M], 128.0 (8), 121.0 (7), 119.9 (80), 106.0 (13.6), 92.0 (7.4), 91.1 (100), 65.0 (8), 41.0 (7). Бензил-1-октилимин (побочный продукт), выход 6.3%, масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 218.1 (97) [M^{+2}], 216.2 (7) [M], 174.1 (19), 160.0 (100), 132.1 (26), 118.2 (41), 91.1 (45), 77.2 (5), 65 (7), 51.0 (6), 41.0 (14). Ди-1-октиламин (побочный продукт), выход 40.2%, масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 243.3 (16) [M^{+2}], 242.3 (100) [M^{+1}], 142.2 (9.4), 44.0 (44).

***N*-1-Гексил-1-октиламин (3л).** На катализатор Ni^0/MgO подавались водород с расходом 3 л/ч и смесь октанола-1 (**1е**) и 1-гексиламина (**2б**) с мольным соотношением **1е** : **2б** = 2 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 220°C. Конверсия 1-гексиламина — 99%. Селективность — 98%. Выход *N*-1-гексил-1-октиламина — 97%. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 215.1 (14.5) [M^{+2}], 214.2 (83) [M^{+1}], 212.3 (4), 142.0 (21), 114.0 (31), 44.0 (100).

1-Октилпиперидин (3м). На катализатор $\text{Cu}^0\text{Ni}^0/\text{NaX}$ подавались водород с расходом 4 л/ч и смесь октанола-1 (**1е**) и пиперидина (**2е**) с мольным соотношением **1е** : **2е** = 3 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 180°C. Конверсия пиперидина — 93.7%. Селективность — 100%. Выход 1-окт-1-илпиперидина — 93.7%. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 199.1 (4) [M^{+2}], 198.2 (25) [M^{+1}], 196.2 (8), 98.2 (100), 70.2 (8).

1-Октил-1-азациклогептан (3н). На катализатор $\text{Ni}^0/\text{Al}_2\text{O}_3$ подавались водород с расходом 2 л/ч и смесь октанола-1 (**1е**) и гексаметиленimina (**2ж**) с мольным соотношением **1е** : **2ж** = 3 : 1 с расходом 1.8 л/(кг_{кат}·ч) при 240°C. Конверсия гексаметиленimina — 97%. Селективность — 100%. Выход 1-октил-1-азациклогептана — 97%. Масс-спектр (ЭУ, 70 эВ), m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 211.0 (10) [M], 99 (7), 98.1 (100).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования подтвердили, что применение гетерогенных катализаторов, содержащих полученные химическим восстановлением наночастицы никеля (или никеля и меди), нанесенные на различные носители (цеолит NaX, оксид магния MgO, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) в реакциях алкилирования аминов спиртами в интервале температур 160–240°C и атмосферном давлении проявляют высокую каталитическую активность и позволяют получать целевые продукты с выходами до 99% и селективностью 53–100% в непрерывном режиме проведения процесса.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZUS-2023-0007

на основании Соглашения № 075-03-2024-126 от 17.01.2024 с изменениями).

Acknowledgments

The study was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (project No. FZUS-2023-0007 based on Agreement No. 075-03-2024-126, January 17, 2024, with amendments).

Вклад авторов

В.М. Мохов — разработка эксперимента, проведение экспериментальных исследований, написание текста статьи.

Д.Н. Небыков — разработка концепции исследования, анализ результатов, написание текста статьи.

А.О. Панов — проведение экспериментальных исследований, написание текста статьи.

А.В. Разваляева — проведение экспериментальных исследований, написание текста статьи.

С.Е. Латышова — анализ результатов, написание текста статьи.

М.А. Ваниев — научное консультирование, написание текста статьи.

Authors' contributions

V.M. Mokhov — developing the experiment, conducting experimental studies, writing the text of the article.

D.N. Nebykov — developing the research concept, analyzing the results, writing the text of the article.

A.O. Panov — conducting experimental studies, writing the text of the article.

A.V. Razvalyaeva — conducting experimental studies, writing the text of the article.

S.E. Latyshova — analyzing the results, writing the text of the article.

M.A. Vaniev — scientific consulting, writing the text of the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hayes K.S. Industrial processes for manufacturing amines. *Appl. Catal. A: Gen.* 2001;221(1):187–195. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00813-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00813-4)
- Байгузина А.Р., Хуснутдинов Р.И. Каталитическое N-алкилирование анилинов. *Журн. общей химии.* 2021;91(3):331–375. <https://doi.org/10.31857/S0044460X2103001X>
- Brown A.B., Reid E.E. Catalytic alkylation of aniline *J. Am. Chem. Soc.* 1924;46(8):1836–1839. <https://doi.org/10.1021/ja01673a011>
- Chen A., Wang H., Liu R., Bo Y., Hu J. N-Alkylation of Alkylolamines with Alcohols Over Mesoporous Solid Acid–Base Cs–B–Zr Catalyst. *Catal. Lett.* 2016;146(7):1182–1193. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1737-2>

REFERENCES

- Hayes K.S. Industrial processes for manufacturing amines. *Appl. Catal. A: Gen.* 2001;221(1):187–195. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00813-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00813-4)
- Bayguzina A.R., Khusnutdinov R.I. Catalytic N-Alkylation of Anilines. *Russ. J. Gen. Chem.* 2021;91(3):305–347. <https://doi.org/10.1134/S1070363221030014> [Original Russian Text: Bayguzina A.R., Khusnutdinov R.I. Catalytic N-Alkylation of Anilines. *Zhurnal Obshchei Khimii.* 2021;91(3):331–375 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044460X2103001X>]
- Brown A.B., Reid E.E. Catalytic alkylation of aniline *J. Am. Chem. Soc.* 1924;46(8):1836–1839. <https://doi.org/10.1021/ja01673a011>

- Niu F., Wang Q., Yan Z., Kusema B.T., Khodakov A.Y., Ordonsky V.V. Highly Efficient and Selective *N*-Alkylation of Amines with Alcohols Catalyzed by *in Situ* Rehydrated Titanium Hydroxide. *ACS Catal.* 2020;10(5):3404–3414. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b05525>
- Байгузина А.Р., Мусина Ч.Ф., Хуснутдинов Р.И. *N*-Алкилирование анилина и его производных спиртами в присутствии соединений меди. *Журн. орг. химии.* 2018;54(11):1642–1648. <https://doi.org/10.1134/S0514749218110055>
- Yan T., Feringa B.L., Barta K. Iron catalysed direct alkylation of amines with alcohols. *Nat. Commun.* 2014;5:5602. <https://doi.org/10.1038/ncomms6602>
- Ma Z., Zhou B., Li X., Kadam R.G., Gawande M.B., Petr M., Zboril R., Beller M., Jagadeesh R.V. Reusable Co-nanoparticles for general and selective *N*-alkylation of amines and ammonia with alcohols. *Chem. Sci.* 2022;13(1):111–117. <https://doi.org/10.1039/d1sc05913k>
- Wang G., Sun L., Liu W., Zhan H., Bi S. Iron-nickel alloy particles with *N*-doped carbon “armor” as a highly selective and long-lasting catalyst for the synthesis of *N*-benzylaniline molecules. *Nano Res.* 2024;17(4):2308–2319. <https://doi.org/10.1007/s12274-023-6041-z>
- Попов Ю.В., Мохов В.М., Танкабекян Н.А. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. III. Алкилирование аминов первичными спиртами при катализе коллоидными частицами никеля и кобальта. *Журн. общей химии.* 2014;84(5):733–737.
- Zou Y., Dong L., Yan S., Liu J., Mu L., Li L., Hu Y., Qi H., Mao S., Chen Z. Activity enhancement of Ru/CeO₂ for *N*-alkylation of amines with alcohols through tailoring metal-support interaction. *J. Catalysis.* 2024;429:115241. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.115241>
- Zhang D., Tian J., Yan Y., Zhang L., Hu H. Cu-decorating on N, P-Codoped porous carbon derived from wheat straw as advanced catalysts for *N*-alkylation of amines with alcohols. *Arabian J. Chem.* 2023;16(10):105124. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105124>
- Pan J., Li J., Xia X.-F., Zeng W., Wang D. High Active Palladium Composite and Catalytic Applications on the Synthesis of Substituted Aminopyridine Derivatives Through Borrowing Hydrogen Strategy. *Catal. Lett.* 2023;153:2378–2387. <https://doi.org/10.1007/s10562-022-04024-0>
- Wu Y., Xi S., Chen C., Hu Q., Xiong Z., Wang J., Dai Y., Han Y., Jiang S., Wang J., Zhou Y. Synergistic roles of platinum nanoparticles and sodium ions within beta zeolites in *N*-alkylation of amines with aromatic alcohols. *Sci. China Chem.* 2023;66(9):2690–2699. <https://doi.org/10.1007/s11426-023-1719-y>
- Небыков Д.Н., Панов А.О., Разваляева А.В., Латышова С.Е., Мохов В.М. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе: XXVI. Алкилирование аминов спиртами при катализе нанесенными на γ -Al₂O₃ наночастицами никеля и меди. *Журн. общей химии.* 2023;93(8):1151–1161. <https://doi.org/10.31857/S0044460X23080012>
- Попов Ю.В., Мохов В.М., Латышова С.Е., Небыков Д.Н., Панов А.О., Давыдова Т.М. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. XVIII. Диспропорционирование и кросс-сочетание аминов при катализе иммобилизованными наночастицами никеля. *Журн. общей химии.* 2017;87(12):1937–1941.
- Chen A., Wang H., Liu R., Bo Y., Hu J. *N*-Alkylation of Alkylolamines with Alcohols Over Mesoporous Solid Acid–Base Cs–B–Zr Catalyst. *Catal. Lett.* 2016;146(7):1182–1193. <https://doi.org/10.1007/s10562-016-1737-2>
- Niu F., Wang Q., Yan Z., Kusema B.T., Khodakov A.Y., Ordonsky V.V. Highly Efficient and Selective *N*-Alkylation of Amines with Alcohols Catalyzed by *in Situ* Rehydrated Titanium Hydroxide. *ACS Catal.* 2020;10(5):3404–3414. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b05525>
- Bayguzina A.R., Khusnutdinov R.I., Musina C.F. *N*-Alkylation of Aniline and Its Derivatives by Alcohols in the Presence of Copper Compounds. *Russ. J. Org. Chem.* 2018;54(11):1652–1659. <https://doi.org/10.1134/S1070428018110052> [Original Russian Text: Bayguzina A.R., Musina C.F., Khusnutdinov R.I. *N*-Alkylation of Aniline and Its Derivatives by Alcohols in the Presence of Copper Compounds. *Zhurnal Organicheskoi Khimii.* 2018;54(11):1642–1648 (in Russ.). <https://doi.org/10.1134/S0514749218110055>]
- Yan T., Feringa B.L., Barta K. Iron catalysed direct alkylation of amines with alcohols. *Nat. Commun.* 2014;5:5602. <https://doi.org/10.1038/ncomms6602>
- Ma Z., Zhou B., Li X., Kadam R.G., Gawande M.B., Petr M., Zboril R., Beller M., Jagadeesh R.V. Reusable Co-nanoparticles for general and selective *N*-alkylation of amines and ammonia with alcohols. *Chem. Sci.* 2022;13(1):111–117. <https://doi.org/10.1039/d1sc05913k>
- Wang G., Sun L., Liu W., Zhan H., Bi S. Iron-nickel alloy particles with *N*-doped carbon “armor” as a highly selective and long-lasting catalyst for the synthesis of *N*-benzylaniline molecules. *Nano Res.* 2024;17(4):2308–2319. <https://doi.org/10.1007/s12274-023-6041-z>
- Popov Yu.V., Mokhov V.M., Tankabekyan N.A. Colloid and nanodimensional catalysts in organic synthesis: III. Alkylation of amines with primary alcohols catalyzed by colloidal nickel and cobalt. *Russ. J. Gen. Chem.* 2014;84(5):826–830. <https://doi.org/10.1134/S1070363214050065> [Original Russian Text: Popov Yu.V., Mokhov V.M., Tankabekyan N.A. Colloid and nanodimensional catalysts in organic synthesis: III. Alkylation of amines with primary alcohols catalyzed by colloidal nickel and cobalt. *Zhurnal Obshchei Khimii.* 2014;84(5):733–737 (in Russ.).]
- Zou Y., Dong L., Yan S., Liu J., Mu L., Li L., Hu Y., Qi H., Mao S., Chen Z. Activity enhancement of Ru/CeO₂ for *N*-alkylation of amines with alcohols through tailoring metal-support interaction. *J. Catalysis.* 2024;429:115241. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2023.115241>
- Zhang D., Tian J., Yan Y., Zhang L., Hu H. Cu-decorating on N, P-Codoped porous carbon derived from wheat straw as advanced catalysts for *N*-alkylation of amines with alcohols. *Arabian J. Chem.* 2023;16(10):105124. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105124>
- Pan J., Li J., Xia X.-F., Zeng W., Wang D. High Active Palladium Composite and Catalytic Applications on the Synthesis of Substituted Aminopyridine Derivatives Through Borrowing Hydrogen Strategy. *Catal. Lett.* 2023;153:2378–2387. <https://doi.org/10.1007/s10562-022-04024-0>
- Wu Y., Xi S., Chen C., Hu Q., Xiong Z., Wang J., Dai Y., Han Y., Jiang S., Wang J., Zhou Y. Synergistic roles of platinum nanoparticles and sodium ions within beta zeolites in *N*-alkylation of amines with aromatic alcohols. *Sci. China Chem.* 2023;66(9):2690–2699. <https://doi.org/10.1007/s11426-023-1719-y>

17. Папутина А.Н., Попов Ю.В., Мохов В.М. Алкилирование аминов алканами при катализе нанесенными наночастицами никеля и меди. *Новые материалы и перспективные технологии: сб. материалов Пятого междисциплинарного научного форума с международным участием*. Т. I. М.: Интеллектуальные системы; 2019. С. 218–219.
18. Попов Ю.В., Мохов В.М., Небыков Д.Н., Папутина А.Н., Немцева Н.В. Получение вторичных аминов алкилированием анилина спиртами при катализе наночастицами никеля и меди, иммобилизованными на цеолите NaX. *Известия Волгоградского государственного технического университета*. 2019;12(235):60–63. (in Russ.)
15. Nebykov D.N., Panov A.O., Razvalyaeva A.V., Latyshova S.E., Mokhov V.M. Colloidal and Nanosized Catalysts in Organic Synthesis: XXVI. Amines Alkylation with Alcohols Catalyzed by γ -Al₂O₃-Supported Nickel and Copper Nanoparticles. *Russ. J. Gen. Chem.* 2023;93(8):1931–1940. <https://doi.org/10.1134/S1070363223080017>
[Original Russian Text: Nebykov D.N., Panov A.O., Razvalyaeva A.V., Latyshova S.E., Mokhov V.M. Colloidal and Nanosized Catalysts in Organic Synthesis: XXVI. Amines Alkylation with Alcohols Catalyzed by γ -Al₂O₃-Supported Nickel and Copper Nanoparticles. *Zhurnal Obshchei Khimii*. 2023;93(8):1151–1161 (in Russ.). <https://doi.org/10.31857/S0044460X23080012>]
16. Popov Yu.V., Mokhov V.M., Latyshova S.E., Nebykov D.N., Panov A.O., Davydova T.M. Colloid and Nanosized Catalysts in Organic Synthesis: XVIII. Disproportionation and Cross-Coupling of Amines During Catalysis with Immobilized Nickel Nanoparticles. *Russ. J. Gen. Chem.* 2017;87(12):2757–2761. <https://doi.org/10.1134/S1070363217120015>
[Original Russian Text: Popov Yu.V., Mokhov V.M., Latyshova S.E., Nebykov D.N., Panov A.O., Davydova T.M. Colloid and Nanosized Catalysts in Organic Synthesis: XVIII. Disproportionation and Cross-Coupling of Amines During Catalysis with Immobilized Nickel Nanoparticles. *Zhurnal Obshchei Khimii*. 2017;87(12):1937–1941 (in Russ.).]
17. Paputina A.N., Popov Yu.V., Mokhov V.M. Alkylation of amines by alkanols during catalysis by allowed nickel and copper nanoparticles. In: *New Materials and Advanced Technologies: collection of materials of the Fifth Interdisciplinary Scientific Forum with International Participation*. V. I. Moscow: Intellektual'nye sistemy; 2019. P. 218–219 (in Russ.).
18. Popov Yu.V., Mokhov V.M., Nebykov D.N., Paputina A.N., Nemtseva N.V. The secondary amines synthesis by alkylation of aniline with alcohols catalyzed by zeolite NaX supported nickel and copper nanoparticles. *Izvestiya Volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Izvestia VSTU*. 2019;12(235):60–63 (in Russ.).

Об авторах

Мохов Владимир Михайлович, д.х.н., профессор, кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28) E-mail: tons@vstu.ru. Scopus Author ID 7003930850, SPIN-код РИНЦ 1337-1106, <https://orcid.org/0000-0003-2984-1877>

Небыков Денис Николаевич, к.х.н., доцент, кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: nervwho@gmail.com. Scopus Author ID 56146258500, SPIN-код РИНЦ 3061-6359, <https://orcid.org/0000-0002-5338-8569>

Панов Александр Олегович, старший преподаватель, кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: alexandropanov@gmail.com. Scopus Author ID 57193649148, SPIN-код РИНЦ 6669-2840, <https://orcid.org/0000-0001-7392-849X>

Развалыева Анастасия Владимировна, ассистент, кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: anastasia.razvalieva@yandex.ru. Scopus Author ID 58205069200, SPIN-код РИНЦ 3163-1403, <https://orcid.org/0009-0004-6305-3051>

Латышова Снежана Евгеньевна, к.х.н., доцент, кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: snezhana5@rambler.ru. Scopus Author ID 57193645336, SPIN-код РИНЦ 2860-9142, <https://orcid.org/0000-0003-2496-3242>

Ваниев Марат Абдурахманович, д.т.н., доцент, заведующий кафедрой «Химия и технология переработки эластомеров», ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» (400005, Россия, Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28). E-mail: vaniev@vstu.ru. Scopus Author ID 14063995400, SPIN-код РИНЦ 9260-2745, <https://orcid.org/0000-0001-6511-5835>

About the authors

Vladimir M. Mokhov, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Volgograd State Technical University (28, pr. Imeni Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: tons@vstu.ru. Scopus Author ID 7003930850, RSCI SPIN-code 1337-1106, <https://orcid.org/0000-0003-2984-1877>

Denis N. Nebykov, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Volgograd State Technical University (28, pr. imeni Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: nervwho@gmail.com. Scopus Author ID 56146258500, RSCI SPIN-code 3061-6359, <https://orcid.org/0000-0002-5338-8569>

Alexandr O. Panov, Senior Lecturer, Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Volgograd State Technical University (28, pr. Imeni Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: alexandropanov@gmail.com. Scopus Author ID 57193649148, RSCI SPIN-code 6669-2840, <https://orcid.org/0000-0001-7392-849X>

Anastasia V. Razvalyaeva, Assistant, Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Volgograd State Technical University (28, pr. imeni Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: anastasia.razvalieva@yandex.ru. Scopus Author ID 58205069200, RSCI SPIN-code 3163-1403, <https://orcid.org/0009-0004-6305-3051>

Snezhana E. Latyshova, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Technology of Organic and Petrochemical Synthesis Department, Volgograd State Technical University (28, pr. Imeni Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: snezhana5@rambler.ru. Scopus Author ID 57193645336, RSCI SPIN-code 2860-9142, <https://orcid.org/0000-0003-2496-3242>

Marat A. Vaniev, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Department of Chemistry and Technology of Elastomer Processing, Volgograd State Technical University (28, pr. imeni Lenina, Volgograd, 400005, Russia). E-mail: vaniev@vstu.ru. Scopus Author ID 14063995400, RSCI SPIN-code 9260-2745, <https://orcid.org/0000-0001-6511-5835>