

УДК 546.05;547.814.1

## Никельсодержащие мезопористые кремнеземные материалы как катализаторы реакции конденсации Пехмана

*Л. Ауджит (L. Aoudjit)<sup>1,2</sup>, Д. Халлиш (D. Halliche)<sup>1</sup>, К. Башари (K. Bachari)<sup>3</sup>,  
А. Саади (A. Saadi)<sup>1</sup>, О. Шерифи (O. Cherifi)<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, Faculté de Chimie  
BP 32, El Alia 16111, U.S.T.H.B., Bab Ezzouar, Algérie. E-mail: lamineaoudjit@yahoo.fr

<sup>2</sup> Unité de Développement des équipements Solaires, UDES/Centre de Développement des Energies Renouvelables, CDER  
Bou Ismail, 42415, W. Tipaza, Algérie

<sup>3</sup> Centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques (C.R.A.P.C)  
BP 248, Alger RP 16004, Alger, Algérie

*Показано, что мезопористый гексагонально-упорядоченный кремнезем, содержащий инкорпорированные в матрицу ионы никеля (отношение Si/Ni = 15), проявляет высокую каталитическую активность в реакции конденсации Пехмана между резорцином и этилацетоацетатом, что позволяет получить 7-гидрокси-4-метилкумарин с высоким выходом и селективностью.*

**Ключевые слова:** никельсодержащие мезопористые материалы, мезопористый кремнеземный материал, конденсация Пехмана, кумарин.

Кумарины и их производные имеют важное значение в синтетической органической и медицинской химии, в частности для получения кумаринопиранов, фурукумаринов, хроменов и 2-ацилрезорцинолов. Эти соединения применяются для получения фармацевтических препаратов, ароматизаторов, веществ для агрохимии и инсектицидов. 7-Гидроксикумарин используется в промышленности как краситель для лазеров, спазмолитическое средство для лечения печеночных расстройств, а также как исходное вещество для получения ряда инсектицидов [1—5]. Кумарин, открытый в 1820-е гг., с 1868 г. синтезируют в лабораторных условиях, он используется для производства духов и ароматизаторов [6]. Известно несколько синтетических методов получения кумарина, таких как конденсация Пехмана, реакция Перкина — Реформатского — Виттига, Кневенагеля, перегруппировка Кляйзена и импульсный вакуумный пиролиз [7—12]. Реакция Пехмана представляет один из наиболее широко используемых методов для получения кумаринов и его производных, она включает конденсацию фенолов с β-кетозфирами в присутствии различных кислотных конденсирующих агентов и в случае кумаринов, замещенных в 4-м по-

ложении, позволяет достичь хорошей селективности по продукту [13—15]. Эта реакция обычно катализируется разными кислотами Бренстеда, такими как H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и CF<sub>3</sub>COOH, или кислотами Льюиса, такими как ZnCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub> и AlCl<sub>3</sub>, в гомогенных условиях [16—21]. Несмотря на то что в некоторых случаях эти методы довольно эффективны, использование стехиометрических количеств сильных кислот и сложность отделения гомогенных катализаторов от продуктов реакции может быть нежелательно по причине загрязнения окружающей среды или экономически невыгодно. Для устранения отмеченных выше ограничений, присущих гомогенным системам, предложен и с разной степенью успешности применяется широкий ряд нанесенных катализаторов, твердых кислот, таких как смолы, монтмориллонитовые глины, композит смолы Нафион и кремнезема, ионообменная смола Amberlyst, модифицированная бензилсульфоновой (фенилметансульфоновой) кислотой мезопористый материал Zr-TMS (мезопористые молекулярные сита на основе оксида циркония, содержащие переходные металлы), нанокристаллический сульфатированный оксид циркония, гетерополикислоты на кремнеземе типа Ralt-Chemie, а также цеолиты [22—26]. Однако эти

методы не всегда приводят к удовлетворительным результатам, и в общем случае при их использовании требуется большее время реакции и более высокая температура по сравнению с гомогенно-каталитическими системами. Таким образом, есть большое поле деятельности для разработки новых методов, основанных на использовании катализаторов, которые могут быть применены повторно и позволяют проводить реакцию в более мягких условиях. В последнее время большое внимание привлекает прямое получение мезопористых кремнеземных материалов с инкорпорированными соединениями никеля [27]. Использование этого метода дает возможность легко регулировать размер никельсодержащих частиц в определенных пределах, что критически важно для достижения устойчивости к спеканию. С другой стороны, при формировании никельсодержащих катализаторов методом одностадийного синтеза соединения никеля могут захватываться кремнеземной матрицей. Таким образом, спекание никельсодержащих частиц при высокой температуре эффективно подавляется благодаря его «закреплению». Кроме того, у мезопористых кремнеземных материалов могут быть существенные преимущества по сравнению с другими материалами, такие как высокая удельная площадь поверхности, однородные каналы и возможность регулировки пористой структуры. В работе [28] сообщается о МСМ-41 с инкорпорированными соединениями никеля, который стабильнее и эффективнее в «сухом» риформинге метана по сравнению с образцами, полученными методом пропитки. Высказывалось предположение о том, что повышенная каталитическая активность кремнеземных катализаторов, содержащих инкорпорированные соединения никеля, связана с наличием на поверхности стенок пор активных центров, связанных с кремнеземной матрицей. Гексагонально-упорядоченные мезопористые кремнеземы (ГМК) с червеобразными порами представляются хорошим кандидатом для использования в качестве носителей катализаторов [29]. Альтернативным методом прямого инкорпорирования ионов никеля в ГМК является путь нейтрального темплатирования с использованием нейтрального амина — поверхностно-активного вещества ( $S^0$ ) — и нейтральных неорганических прекурсоров ( $I^0$ ). По сравнению с МСМ-41 у ГМК более толстые стенки и больше степень взаимного перекрытия каналов, что повышает их термическую устойчивость и облегчает диффузию химических веществ [29]. Кроме того, с точки зрения энергозатрат и промышленного применения благодаря возможности получения таких систем при комнатной температуре и простоте процесса синтеза открываются большие перспек-

тивы. Более важно то, что подход к темплатированию, не предполагающий использования ионных соединений, делает возможным выделение темплата из синтезированных ГМК путем экстрагирования растворителем и его повторное использование [29, 30]. В отличие от сжигания при прокаливании, преимущество детемплатирования путем экстрагирования заключается в большей безопасности для окружающей среды, а также такой подход экономически выгоднее. Благодаря этим преимуществам материалы на основе ГМК применяются как катализаторы или носители катализаторов реакций окисления CO [31], фотокатализаторы [31], катализаторы гидрирования диметилксалата [32] и процесса Фишера — Тропша. Цель настоящей работы заключается в разработке активного и стабильного никельсодержащего катализатора на основе ГМК (Ni-HMS) для реакции конденсации Пехмана. Изучено влияние температуры и состава реакционной смеси на эффективность катализатора. Материал охарактеризован путем определения площади поверхности методом БЭТ, а также методами рентгенофазового анализа, трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), температурно-программируемого восстановления, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и методом ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием.

### Экспериментальная часть

Образцы синтезированы методом темплатного синтеза с использованием нейтральных темплатов аналогично описанному в предыдущих работах [33—35]. Как источник кремния использован тетраэтилортосиликат (ТЭОС), как источник ионов никеля — нитрат никеля  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , как поверхностно-активное вещество — гексадециламин (ГДА), а также использовали этанол. В типичном эксперименте ГДА добавляли к раствору, содержащему воду и этанол (EtOH). Реакционную смесь перемешивали до гомогенного состояния, после чего при интенсивном перемешивании добавляли ТЭОС; перед добавлением ТЭОС в растворе ГДА/вода/этанол растворяли нитрат никеля. Состав раствора после перемешивания соответствовал отношению [36]  $SiO_2-0,5nNiO-0,3ГДА-7EtOH-35H_2O$ , где  $n$  — рассчитанное количество никеля для систем с разным отношением Si/Ni.

После приготовления раствора его перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Образовавшуюся твердую фазу отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при 393 К. Органические вещества, захваченные в мезопорах, удаляли методом экстрагирования растворителем. Высушенное исходное ве-

щество диспергировали в этаноле (5 г/100 г), содержащем небольшое количество  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , и смесь кипятили с обратным холодильником при интенсивном перемешивании в течение 2 ч. Присутствие  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в EtOH необходимо для замены протонированных аминов, образовавшихся в синтезе, а также для компенсации отрицательных зарядов, возникших из-за замещения  $\text{Ni}^{\text{II}}$  на  $\text{Si}^{\text{IV}}$  [37, 38]. Далее твердые вещества фильтровали и промывали холодным этанолом. Процедуру экстрагирования повторяли дважды, после чего образцы сушили при 393 К в сушильном шкафу. На последнем этапе образцы прокаливали при 823 К на воздухе в течение 6 ч. Образцы обозначены Ni-HMS-15 и Ni-HMS-80 (с отношением Si/Ni 15 и 80 соответственно).

Химический состав образцов определяли «мокрыми» химическими методами в сочетании с атомно-адсорбционной спектроскопией («Hitachi Z 800»). Порошковые дифрактограммы измеряли на дифрактометре «Siemens D500» с использованием излучения  $\text{CuK}_\alpha$ . Измерения проводили с шагом  $0,02^\circ$  (2) и временем накопления 1 с на шаг в двух диапазонах углов — от  $1^\circ$  до  $10^\circ$  (2) и от  $10^\circ$  до  $80^\circ$  (2). Эксперименты по адсорбции/десорбции азота проводили при 77 К с использованием порозиметра «NOVA 2000» («Quantachrome»). Перед каждым измерением образцы дегазировали при 423 К в течение 12 ч при давлении  $5 \cdot 10^{-3}$  торр, а затем при комнатной температуре в течение 2 ч при  $3,9 \cdot 10^{-9}$  торр. По изотермам сорбции  $\text{N}_2$  определяли удельную площадь поверхности, значения объема пор и диаметра пор с использованием уравнения БЭТ и теории ВЈН. Исследования методом трансмиссионной электронной микроскопии проводили с использованием электронного микроскопа «Philips CM10» с ускоряющим напряжением 100 кВ. Образцы наносили на медную сеточку, покрытую углеродной пленкой, путем высушивания капли суспензии измельченного образца в этаноле, помещенной на сеточку. Эксперименты по температурно-программируемому восстановлению (ТПВ) проводили с использованием прибора TPDR01100 производства «Thermo Quest CE Instruments». Для исследований ТПВ прокаленные образцы катализатора прессовали в таблетки, измельчали и просеивали. Фракцию  $\varnothing$  425—850 мкм помещали в реактор с неподвижным слоем и использовали для анализа. Через слой образца в реакторе пропускали поток газа, содержащего 5 % водорода и 95 % аргона («Hock Loos»), со скоростью  $20 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ . После удаления воды из выходящего потока (с помощью молекулярных сит) измеряли поглощение водорода, для этого использовали температурный детектор проводимости с вольфрамовым электродом. ИК-спектры с фурье-преобразованием измеряли при

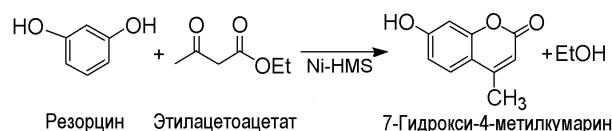


Схема 1. Схематическое представление конденсации Пехмана между резорцином и этилацетоацетатом в жидкой фазе в присутствии Ni-HMS.

нормальных условиях с использованием спектрометра «Perkin-Elmer 2000» в KBr (1 г образца на 100 г KBr). Морфологию образцов исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM 5600 «JEOL».

Синтез 7-гидрокси-4-метилкумарина проводили с использованием резорцина (10 ммоль), этилацетоацетата (20 ммоль) и 0,03 г активированного катализатора. Уравнение реакции приведено на схеме 1. Реакцию проводили на масляной бане при  $160^\circ\text{C}$  при перемешивании и кипячении с обратным холодильником в течение 4 ч. Для отделения продукта горячую реакционную смесь переносили на ледяную баню и перемешивали в течение 15 мин, после чего фильтровали. Отфильтрованный продукт перекристаллизовывали из этанола. Конверсию резорцина ( $X$ , %), селективность ( $S$ , %) и выход ( $Y$ , % вес.) 7-гидрокси-4-метилкумарина рассчитывали по следующим уравнениям [39—41]:

$$S = (7\text{-гидрокси-4-метилкумарин (\%)/продукты, образовавшиеся из реагентов (\%)} \cdot 100,$$

$$X = (\text{масса израсходованного резорцина (г)/масса исходного резорцина (г)}) \cdot 100,$$

$$Y = (\text{масса полученного продукта/теоретическая масса продукта}) \cdot 100.$$

### Результаты и обсуждение

Результаты определения химического состава и характеристик катализаторов приведены в таблице. Содержание никеля в материалах довольно хорошо согласуется со значениями, заданными при синтезе.

В большинстве случаев значения удельной площади поверхности, типичные для мезопористых материалов, превышают  $1000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  [42—44]. При увеличении содержания никеля эти значения несколько снижаются.

Средние значения диаметра пор, рассчитанные по изотермам адсорбции  $\text{N}_2$  с использованием модели ВЈН, приведены в таблице. По изотермам адсорбции азота можно заключить, что поры однородны по размеру. Однако в присутствии ионов никеля в ГМК средний размер пор слегка уменьшается.

## Химический состав и характеристики катализаторов

Образец	Химический анализ				Площадь поверхности, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Диаметр пор, $\text{Å}$
	Рассчитанное содержание Ni, % мас.	Найденное содержание Ni, % мас.	Si/Ni (гель)	Si/Ni*			
HMS	0,0	0,0	0,0	0,0	1170	0,97	38
Ni-HMS-80	1	0,75	80	78	870	0,90	28
Ni-HMS-15	7	6,08	15	14,5	812	0,82	24

\* По данным атомно-адсорбционной спектроскопии.

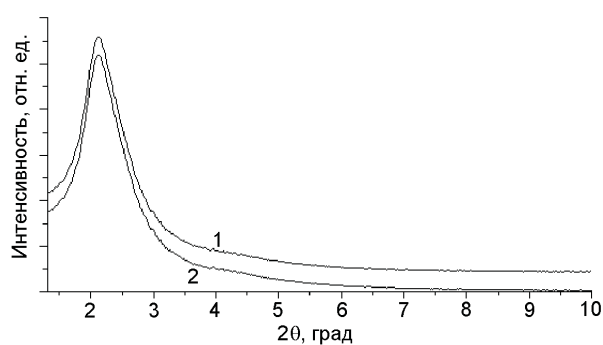


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы образцов Ni-HMS-*n* в области  $2\theta$   $1^\circ$ – $10^\circ$ :  $n = \text{Si/Ni} = 80$  (1); 15 (2).

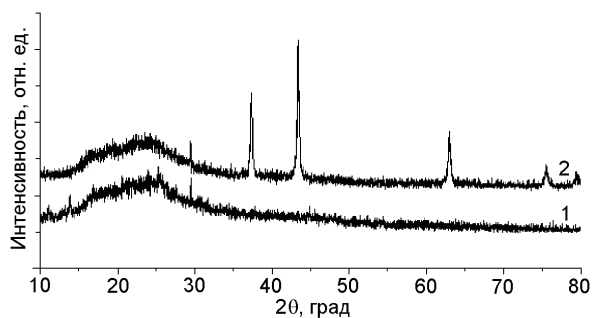


Рис. 2. Порошковые дифрактограммы образцов Ni-HMS-*n* в области  $2\theta$   $10^\circ$ – $80^\circ$ :  $n = \text{Si/Ni} = 80$  (1), 15 (2).

На рис. 1 приведены порошковые рентгеновские дифрактограммы образцов Ni-HMS-*n*. На дифрактограммах наблюдается один широкий максимум при  $2\theta = 2,2^\circ$ , что подобно описанной ранее дифрактограмме ГМК, не содержащего гетероэлементов [45–47]. Полученный мезопористый материал не является высококристаллическим. При увеличении содержания никеля интенсивность рефлексов незначительно уменьшается, что свидетельствует о том, что добавление ионов никеля не приводит к ухудшению кристалличности. В то же время в

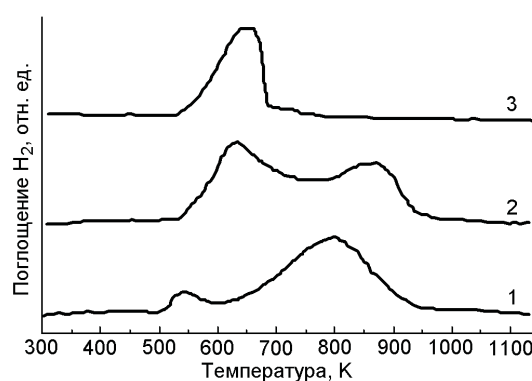


Рис. 3. Кривые восстановления образцов Ni-HMS-*n* и массивного NiO:  $n = \text{Si/Ni} = 80$  (1), 15 (2), массивного NiO (3).

диапазоне  $2\theta$   $10^\circ$ – $80^\circ$  появляются рефлексы, соответствующие оксиду никеля, и их интенсивность растет при увеличении содержания никеля (рис. 2).

Методом ТЭМ показано, что в структуре катализатора Ni-HMS-15 сформировались большие частицы оксида никеля, однако отдельных больших частиц оксида никеля в образце не видно. На рис. 3 приведены кривые термопрограммируемого восстановления катализатора. Для сравнения также показана кривая восстановления массивного образца NiO, полученного путем термического разложения  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Метод ТПВ использован для получения информации о возможности восстановления оксида никеля, сформированного в катализаторе. В случае образца Ni-HMS-15 наблюдается две стадии восстановления. Температура стадии низкотемпературного восстановления, при которой поглощается большое количество водорода, совпадает с температурой восстановления массивного NiO, что может быть признаком наличия в образце оксида никеля, подобного массивному оксиду. Таким образом, частицы оксида, участвующие в этой стадии восстановления, должны быть достаточно большими. Вторая

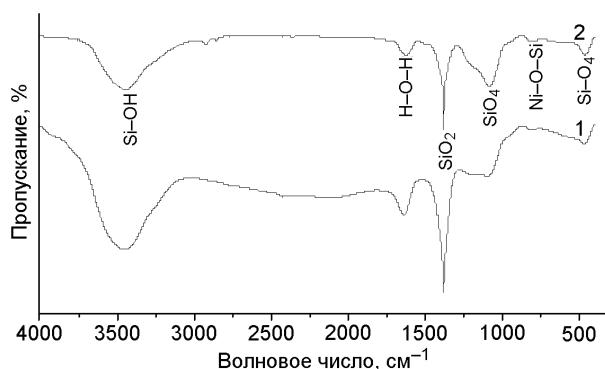


Fig. 4. ИК-спектры чистого ГМК (1) и Ni-HMS-15 (2).

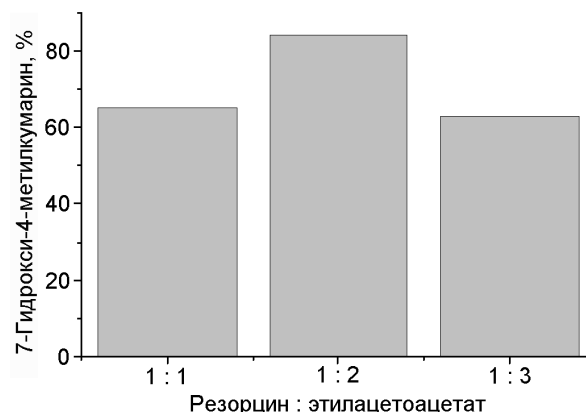


Рис. 6. Влияние молярного отношения реагентов на выход 7-гидрокси-4-метилкумарина в присутствии Ni-HMS-15.

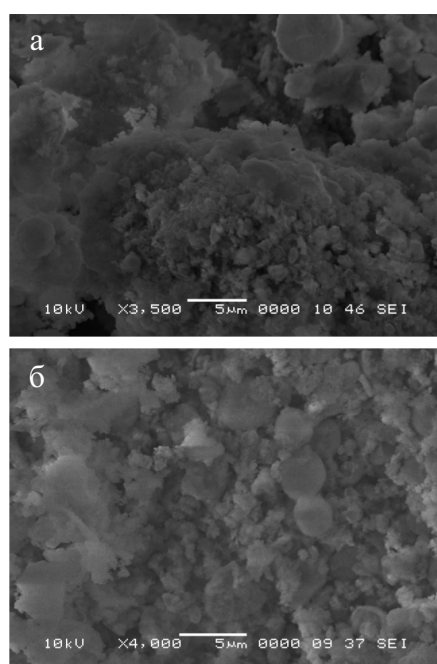


Рис. 5. Микрофотографии чистого ГМК (а) и Ni-HMS-15 (б).

стадия восстановления связана с наличием очень маленьких частиц оксида никеля, стабилизированного в ГМК. В этом случае большая часть частиц находится на стенках и прочно связана с носителем. Катализатор Ni-HMS-80 в основном содержит маленькие частицы оксида никеля, что проявляется в высокой температуре восстановления. Тем не менее есть очень маленький пик восстановления при низкой температуре, что указывает на присутствие небольшого количества несколько больших частиц, которые не проявляются при применении других методов исследования. Наиболее вероятно, что эти частицы находятся на внешней поверхности зерен ГМК. Полученные результаты согласуются с приведенными выше результатами рентгенофазового анализа и ТЭМ.

На рис. 4 приведены ИК-спектры образцов Ni-HMS, а также чистого ГМК. Полосы поглощения при 964 и 1632  $\text{cm}^{-1}$  могут быть отнесены к валентным колебаниям Si–OH и деформационным колебаниям SiO–H соответственно [48]. Отнесение полосы при 964  $\text{cm}^{-1}$  неоднозначно, но по совокупности признаков можно предположить, что она представляет собой характеристичное колебание, возникающее вследствие модификации фрагментов  $[\text{SiO}_4]$ , и косвенно связана с наличием гетероэлемента [49–51]. На рис. 4 полоса в области 964  $\text{cm}^{-1}$  хорошо видна и ее интенсивность несколько растет при включении ионов никеля, она может быть отнесена к валентным колебаниям связи Si–O–Ni на поверхности [52, 53]. Таким образом, при использовании одностадийного подхода к получению материала ионы никеля инкорпорируются в кремнеземную матрицу в отличие от локализации на поверхности стенки. Место контакта никельсодержащих частиц и кремнеземной стенки выполняет роль «якоря», стабилизирующего никельсодержащие частицы и препятствующего их спеканию.

Исследования методом СЭМ также подтверждают, что на поверхности образца Ni-HMS-15 агрегации не наблюдается, образец Ni-HMS-15 сохраняет морфологию, подобную чистому ГМК, как показано на рис. 5.

Рассмотрено влияние молярного отношения реагентов (резорцин/этилацетоацетат) на выход 7-гидрокси-4-метилкумарина в жидкофазной реакции Пехмана — конденсации резорцина с этилацетоацетатом, приводящей к образованию 7-гидрокси-4-метилкумарина. В первом эксперименте конденсацию Пехмана между резорцином и этилацетоацетатом с образованием 7-гидрокси-4-метилкумарина проводили при 160 °C в течение 5 ч с использованием катализатора Ni-HMS-15, отношение реагентов варьировали (резорцин : этилацетоацетат от 1 : 1 до 1 : 3) (рис. 6). По данным, пред-

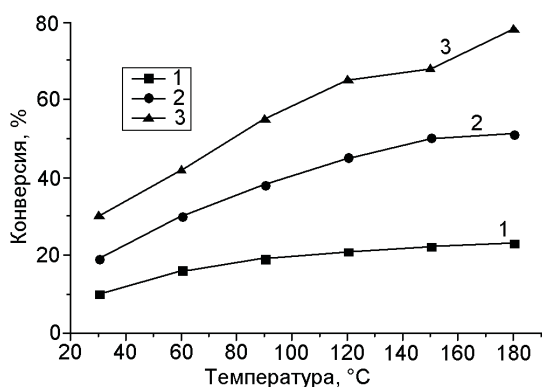


Рис. 7. Влияние количества катализатора на конверсию резорцина: 1 — 0,005; 2 — 0,02; 3 — 0,03 г.

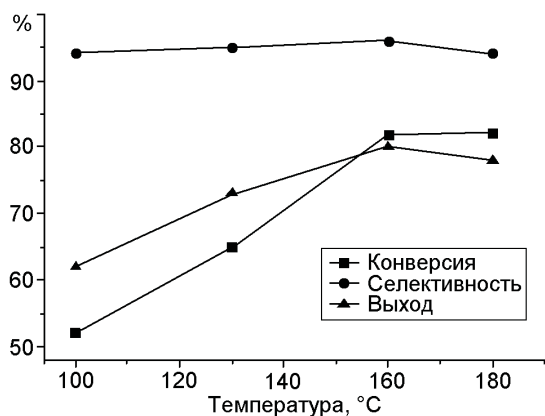


Рис. 8. Влияние температуры на конверсию резорцина, селективность и выход 7-гидрокси-4-метилкумарина.

ставленным на рис. 6, можно сделать вывод о том, что при увеличении мольного отношения резорцин : этилацетоацетат от 1 : 1 до 1 : 2 выход 7-гидрокси-4-метилкумарина растет от 65 до 84 %. Дальнейшее увеличение мольного отношения резорцин : этилацетоацетат до 1 : 3 приводит к снижению выхода 7-гидрокси-4-метилкумарина до 62 %. Таким образом, для получения 7-гидрокси-4-метилкумарина оптимальное отношение резорцин : этилацетоацетат равняется 1 : 2. Подобный результат получен в предыдущих работах [41, 54]. Последующие эксперименты по оптимизации температуры реакции и времени реакции с целью достижения максимальной конверсии и селективности проводили при соотношении реагентов 1 : 2.

Для оптимизации количества катализатора в синтезе кумаринов по реакции Пехмана между резорцином и этилацетоацетатом синтез проводили без растворителя в присутствии катализатора Ni-HMS-15 при 160 °C, время эксперимента составляло 4 ч. Количество катализатора на единицу

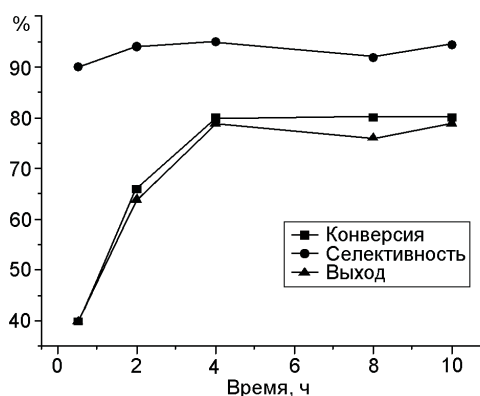


Рис. 9. Влияние времени проведения реакции на конверсию резорцина, селективность и выход 7-гидрокси-4-метилкумарина.

резорцина варьировали, как показано на рис. 7. При увеличении количества катализатора от 0,005 г (0,45 % мас.) до 0,03 г (2,7 % мас.) конверсия резорцина постепенно растет от 23 до 75 %. Эта тенденция связана с увеличением количества активных центров при увеличении загрузки катализатора. Таким образом, для достижения 75 % выхода в синтезе 7-гидрокси-4-метилкумарина по реакции Пехмана между резорцином и этилацетоацетатом требуется только 0,03 г (2,7 % мас.) катализатора.

Влияние температуры на образование 7-гидрокси-4-метилкумарина исследовали при 100, 130, 160 и 180 °C в присутствии Ni-HMS-15 с отношением реагентов 1 : 2. Реакцию проводили в течение 4 ч, результаты показаны на рис. 8. Найдено, что при повышении температуры конверсия резорцина постепенно растет и достигает максимума (82 %) при 160 °C, при этом селективность по 7-гидрокси-4-метилкумарину также остается на уровне выше 90 %. Эти результаты показывают, что катализатор Ni-HMS-15 довольно стабилен, при повышенных температурах реакция, по-видимому, протекает без диффузионных затруднений. Более того, более высокая конверсия при повышенных температурах является признаком того, что для реакции требуется высокая энергия активации. Также понятно, что активные центры лучше активируются при повышенных температурах, что ведет к более высокой скорости атаки этилацетоацетата ( $\beta$ -кетоэфир) резорцином (фенольный OH<sup>-</sup>). Дальнейшее повышение температуры приводит к некоторому снижению селективности по кумарину. При этом образование продукта также наблюдается без существенного изменения конверсии. Высокая каталитическая активность Ni-HMS, вероятно, связана с высокой дисперсностью никельсодержащих активных центров, что подтверждается рентгенофазовым анализом.

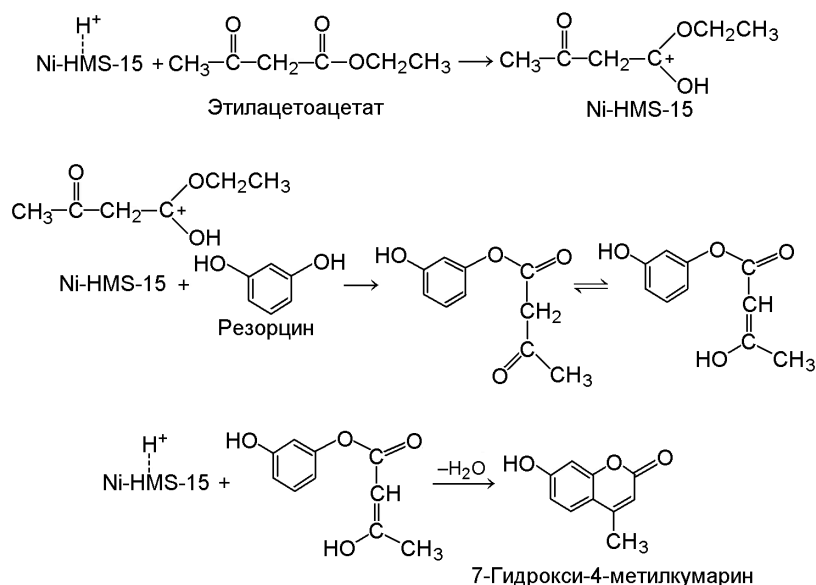


Схема 2. Вероятный механизм конденсации Пехмана в присутствии катализатора Ni-HMS-15.

Также важную роль может играть трехмерная система пересекающихся каналов ГМК.

Реакцию проводили в течение периодов времени от 0,5 до 8 ч в присутствии Ni-HMS-15 с отношением реагентов 1 : 2. Результаты приведены на рис. 9. Конверсия быстро растет при увеличении времени реакции и примерно через 4 ч перестает меняться. Таким образом, можно принять, что для высокой конверсии в этой реакции конденсации необходимо 4 ч. Выход 7-гидрокси-4-метилкумарина и селективность по этому веществу также перестают изменяться через 4 ч. Можно заключить, что оптимальными условиями для достижения максимального выхода (80 %) в реакции конденсации Пехмана между резорцином и этилацетоацетатом в условиях отсутствия растворителя при использовании мезопористого материала Ni-HMS-15 в качестве гетерогенного катализатора синтеза кумаринов является отношение субстратов 1 : 2 и добавление 2,5 % катализатора по массе, проведение реакции при 160 °C в течение 4 ч при обычном нагревании.

Вероятный механизм образования 7-гидрокси-4-метилкумарина предполагает хемосорбцию этилацетоацетата через карбонильную группу на бренстедовских кислотных центрах катализатора, этот механизм показан на схеме 2. Вероятно, далее происходит нуклеофильная атака резорцина на сорбированный этилацетоацетат, при этом образуется интермедиат, который быстро претерпевает циклизацию путем внутримолекулярной конденсации с образованием 7-гидрокси-4-метилкумарина. Реакция также катализируется бренстедовскими активными центрами катализатора. Электрофильная

атака резорцина хемисорбированным этилацетоацетатом исключается, так как в этой работе не наблюдалось образования хромонов.

В настоящем исследовании с использованием гексадециламина как темплата при обычной температуре синтезирован никельсодержащий мезопористый кремнеземный материал (Ni-HMS). На основании данных химического и рентгенофазового анализа, адсорбции азота, ТЭМ, ТПВ, СЭМ и ИК-спектроскопии сделан вывод о том, что получен упорядоченный мезопористый материал с большими значениями площади поверхности и объема пор, никельсодержащие соединения инкорпорированы в структуру ГМК с высокой стабильностью. Введение ионов никеля влияет на текстуру и структуру катализатора и играет важную роль в его каталитической активности, что показано в реакции конденсации резорцина и этилацетоацетата в жидкой фазе. Наиболее высокую каталитическую активность в синтезе кумаринов в реакции конденсации Пехмана показывает никельсодержащий ГМК катализатор (6 % мас., Ni-HMS-15). В оптимизированных условиях достигается высокая селективность и максимальная конверсия резорцина (96 %, 82 %), а также высокий выход 7-гидрокси-4-метилкумарина (80 %), что может быть связано с равномерным распределением и однородностью активных никельсодержащих частиц, а также возможностью достижения более высокой площади поверхности никельсодержащих частиц при их включении в носитель — ГМК, который сам характеризуется большим диаметром пор и площадью поверхности.

## Литература

1. Oyamada J., Jia C., Fuji-wara Y., Kitamura T. // Chem. Lett. — 2002. — **31**. — P. 380.
2. Thapliyal P. // Ind. J. Chem. — 1999. — **38B**. — P. 726.
3. Abate A., Dimartino V., Spina P. et al. // Drugs Exp. Clin. Res. — 2001. — **27**. — P. 223.
4. Gutierrez-Sanchez C., Calvino-Casilda V., Perez-Mayoral E. et al. // Catal. Lett. — 2009. — **128**. — P. 318—322.
5. Calvino-Casilda V., Banares M. A., Lozano-Diz E. // Catal. Today. — 2010. — **155**. — P. 279—281.
6. Shukla M. R., Patil P. N., Wadgaonkar P. P. et al. // Syn. Commun. — 2000. — **30**. — P. 39.
7. Pechmann H., Duisberg C. // Chem. Ber. — 1884. — **17**. — P. 929.
8. Yavari I., Hekmat-Shoar R., Zonouzi A. // Tetrahedron. Lett. — 1998. — **39**. — P. 2391—2392.
9. Babak K., Hesam B. // Catal. Commun. — 2011. — **12**. — P. 1432—1436.
10. Cartwright G. A., McNab W. // J. Chem. Res. — 1997. — P. 296.
11. Bahador K., Mahtab K. // Catal. Commun. — 2011. — **14**. — P. 62—67.
12. Kalita P., Kumar R. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2012. — **149**. — P. 1—9.
13. Fang D., Cheng J., Qunrong G. K., Zuliang L. // Catal. Lett. — 2008. — **121**. — P. 255—259.
14. Hegedus A., Hell Z. // Catal. Lett. — 2006. — **112**. — P. 105—108.
15. Sethna S., Phadke R. // Org. React. — 1953. — **7**. — P. 1.
16. Torviso R., Mansilla D., Belizán A. et al. // Appl. Catal. A. — 2008. — **339**. — P. 53—60.
17. Khandekar A. C., Khadilkar B. M. // Synlett. — 2002. — P. 152—154.
18. Gu Y., Zhang J., Duan Z., Deng Y. // Adv. Synth. Catal. — 2005. — **347**. — P. 512—516.
19. De S. K., Gibbs R. A. // Synthesis. — 2005. — P. 1231—1233.
20. Bratulescu G. // Synthesis. — 2008. — P. 2871—2873.
21. Singh P. R., Singh D. U., Samant S. D. // Synlett. — 2004. — P. 1909—1912.
22. Li T. S., Zhang Z. H., Yang F., Fu C. G. // J. Chem. Res. — 1998. — P. 38—39.
23. Laufer M. C., Hausmann H., Hölderich W. F. // J. Catal. — 2003. — **218**. — P. 315—320.
24. Selvakumar S., Chidambaram M., Singh A. P. // Catal. Commun. — 2007. — **8**. — P. 777—783.
25. Sabou R., Hoelderich W. F., Ramprasad D., Weinand R. // J. Catal. — 2005. — P. 34—37.
26. Gunnewegh E. A., Hoefnagel A. J., Van Bekkum H. // J. Mol. Catal. A. — 1995. — **100**. — P. 87—92.
27. Quek X., Liu D., Cheo W. et al. // Appl. Catal. B. — 2010. — **95**. — P. 374—382.
28. Liu D., Lau R., Borgna A., Yang Y. // Appl. Catal. A. — 2009. — **358**. — P. 110—118.
29. Tanev P., Pinnavaia T. // Science. — 1995. — **267**. — P. 865—867.
30. Mokaya R., Jones W. // J. Mater. Chem. — 1998. — **8**. — P. 2819—2826.
31. Qu Z., Zhang X., Yu F., Jia J. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2014. — **188**. — P. 1—7.
32. Yin A., Guo X., Fan K., Dai W. // Appl. Catal. A. — 2010. — **377**. — P. 128—133.
33. Pauly T. R., Pinnavaia T. J. // Chem. Mater. — 2001. — **13**. — P. 987—993.
34. Tanev P. T., Chibwe M., Pinnavaia T. J. // Nature. — 1994. — **368**. — P. 317.
35. Mokaya R., Jones W. // J. Catal. — 1997. — **172**. — P. 211.
36. Tuel A. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 1999. — **27**. — P. 151—169.
37. Bachari K., Cherifi O. // Kinet. Catal. — 2007. — **48**. — P. 421—425.
38. Tuel A., Arcon I., Millet J. M. M. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. — 1998. — **94**. — P. 3501.
39. Shanmugapriya K., Palanichamy M., Arabindoo B., Murugesan V. // J. Catal. — 2004. — **224**. — P. 347.
40. Umamaheswari V., Palanichamy M., Arabindoo B., Murugesan V. // Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.) — 2002. — **114**. — P. 303.
41. Tyagi B., Mishra M. K., Jasra R. V. // J. Mol. Catal. A. — 2007. — **27**. — P. 647.
42. Pingbo Zhang, Xinbin Ma // Chem. Eng. J. — 2010. — **163**. — P. 93—97.
43. Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 1992. — **114**. — P. 10834.
44. Choudary V. R., Jana S. K., Patil N. S. // Tetrahedron Lett. — 2002. — **43**. — P. 1105.
45. Bachari K., Touileb A., Tahir N. et al. // Kinet. Catal. — 2011. — **52**. — P. 48—54.
46. Bachari K., Touileb A., Touati M., Cherifi O. // J. Mol. Catal. A. — 2008. — **294**. — P. 61—67.
47. Braganca L. F. F. P. G., Ojeda M., Fierro J. L. G., Pais da Silva M. I. // Appl. Catal. A. — 2012. — **423**. — P. 146—153.
48. Bertoluzza A., Fagnano C., Morelli M. A. et al. // J. Non-Cryst. Sol. — 1982. — **48**. — P. 117—128.
49. Bachari K., Cherifi O. // J. Porous Mater. — 2008. — **15**. — P. 325—330.
50. Bachari K., Cherifi O. // Appl. Catal. A. — 2007. — **319**. — P. 259—266.
51. Benadji S., Eloy P., Leonard A. // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2010. — **130**. — P. 103—114.
52. Yin A., Guo X., Dai W. et al. // Appl. Catal. A. — 2008. — **349**. — P. 91—99.
53. Takahashi R., Sato S., Sodesawa T. et al. // J. Phys. Chem. B. — 2000. — **104**. — P. 12184—12191.
54. Palaniappan S., Shekhar R. C. // J. Mol. Catal. A. — 2004. — **209**. — P. 117.

Поступила в редакцию 4 декабря 2016 г.  
В окончательном варианте 1 февраля 2017 г.



## Нікельвмісні мезопористі кремнеземні матеріали як каталізатори реакції конденсації Пехмана

Л. Ауджит (L. Aoudjit)<sup>1,2</sup>, Д. Халим (D. Halliche)<sup>1</sup>, К. Бауари (K. Bachari)<sup>3</sup>,  
А. Саади (A. Saadi)<sup>1</sup>, О. Шерифі (O. Cherifi)<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, Faculté de Chimie  
BP 32, El Alia 16111, U.S.T.H.B., Bab Ezzouar, Algérie. E-mail: lamineaoudjit@yahoo.fr

<sup>2</sup> Unité de Développement des Équipements Solaires, UDES/Centre de Développement des Energies Renouvelables, CDER  
Bou Ismail, 42415, W. Tipaza, Algérie

<sup>3</sup> Centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques (C.R.A.P.C)  
BP 248, Alger RP 16004, Alger, Algérie

*Показано, що мезопористий гексагонально-впорядкований кремнезем, який містить інкорпоровані в матрицю іони нікелю (відношення Si/Ni = 15), проявляє високу каталітичну активність у реакції конденсації Пехмана між резорцином і етилацетоацетатом, що дозволяє одержати 7-гідрокси-4-метилкумарин з високим виходом і селективністю.*

**Ключові слова:** нікельвмісні мезопористі матеріали, мезопористий кремнеземний матеріал, конденсація Пехмана, кумарин.

## Nickel-Containing Mesoporous Silica as a Catalyst for the Pechmann Condensation Reaction

L. Aoudjit<sup>1,2</sup>, D. Halliche<sup>1</sup>, K. Bachari<sup>3</sup>, A. Saadi<sup>1</sup>, O. Cherifi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, Faculté de Chimie  
BP 32, El Alia 16111, U.S.T.H.B., Bab Ezzouar, Algérie. E-mail: lamineaoudjit@yahoo.fr

<sup>2</sup> Unité de Développement des Équipements Solaires, UDES/Centre de Développement des Energies Renouvelables, CDER  
Bou Ismail, 42415, W. Tipaza, Algérie

<sup>3</sup> Centre de recherche scientifique et technique en analyses physico-chimiques (C.R.A.P.C)  
BP 248, Alger RP 16004, Alger, Algérie

*It was shown that mesoporous hexagonally-ordered silica, containing incorporated nickel oxide particles in silica matrix (Si/Ni ratio 15), has high catalytic activity in Pechmann condensation reaction between resorcinol and ethyl acetoacetate that allows to obtain 7-hydroxy-4-methylcoumarin with high yield and selectivity.*

**Key words:** Ni-HMS, mesoporous silica, Pechmann condensation, coumarin.