

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук
(УФИЦ РАН)
Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук
(ИНК УФИЦ РАН)

На правах рукописи

Артемьева Анна Сергеевна

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАНУЛИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ
С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ
В СИНТЕЗЕ ХИНОЛИНОВ РЕАКЦИЯМИ АНИЛИНОВ
С АЛЬДЕГИДАМИ / СПИРТАМИ**

Направление 04.06.01 – Химические науки
Профиль подготовки Кинетика и катализ

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД (АВТОРЕФЕРАТ)

Уфа-2024

Работа выполнена в Институте нефтехимии и катализа – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Научный руководитель:

Григорьева Нелля Геннадьевна
доктор химических наук, доцент

Рецензенты:

Ахметова Внира Рахимовна
доктор химических наук, профессор
с.н.с., зав. лабораторией гетероатомных соединений ИНК УФИЦ РАН

Просочкина Татьяна Рудольфовна
доктор химических наук, профессор
зав. кафедрой нефтехимии и химической технологии УГНТУ

Защита научно-квалификационной работы (диссертации) состоится «18» сентября 2024 года в 10⁰⁰ часов на заседании аттестационной комиссии в Уфимском институте химии – обособленном структурном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450054, г. Уфа, Проспект Октября, 69

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Соединения на основе хинолинового остова широко используются для создания жизненно важных лекарств, ингибиторов коррозии, гербицидов, присадок к маслам, красителей, соединений для создания органических светодиодов (OLED).

Существующие за рубежом промышленные технологии получения хинолинов основаны на их выделении из каменноугольной смолы. Данные технологии характеризуются высокими затратами на выделение в связи с низким содержанием хинолиновых оснований в смоле (до 0,7 %мас.), использованием опасных растворителей, наличием кислых стоков, получением продукта низкого качества и другими недостатками. Производство и технологии получения хинолинов в РФ на данный момент отсутствуют, потребность в указанных соединениях практически полностью покрывается за счет импорта.

Синтетические способы получения хинолинов основаны на взаимодействии карбонильных соединений с ароматическими аминами, катализируемые кислотами или основаниями. Использование гомогенных катализаторов приводит к многостадийности процесса, трудности отделения продуктов от катализатора, появлению кислых стоков. Поэтому перспективными синтетическими методами получения хинолиновых оснований в настоящее время считаются гетерогенно-каталитические одnoreакторные синтезы, в том числе в присутствии цеолитов. Однако применение описанных в литературе традиционных цеолитов в синтезе хинолинов может быть затруднено блокировкой микропор объемными молекулами хинолинов, что приводит к быстрой дезактивации катализатора. Кроме того, микропористая структура может затруднять образование объемных молекул хинолинов.

Таким образом, отсутствие в России производства и технологий синтетического получения промышленно значимых хинолиновых оснований, высокая потребность в указанных соединениях, в том числе для производства жизненно важных лекарственных средств; небольшое количество информации об эффективных гетерогенных катализаторах получения хинолинов обуславливают актуальность и научную значимость работы.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0080).

Степень разработанности темы

Гетерогенные катализаторы, в т.ч. цеолитные, в синтезе хинолинов описаны в незначительном количестве работ. Большая часть исследований выполнена в присутствии микропористых цеолитов. Каталитические системы для синтеза хинолинов на основе гранулированных цеолитов с иерархической пористой структурой на момент начала наших исследований не были известны.

Цель исследования – разработка эффективных гетерогенно-каталитических способов получения хинолинов реакциями альдегидов или спиртов с анилином и

его производными в присутствии каталитических систем на основе гранулированных цеолитов Y_h и ZSM-5 $_h$ с иерархической пористой структурой.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Изучение каталитических свойств микропористых и иерархических цеолитов Y и ZSM-5:

а) в реакциях алифатических альдегидов (C_3 - C_5) с анилином и его производными;

б) в реакциях спиртов (однотомных и полиолов) с анилином и его производными;

2. Исследование влияния химического состава, природы, концентрации и силы активных центров, характеристик пористой структуры и морфологии цеолитов на их каталитические свойства в указанных реакциях;

3. В присутствии наиболее активных и селективных образцов катализаторов изучение влияния условий синтеза хинолинов на состав и выход образующихся продуктов.

Научная новизна

Впервые исследованы каталитические свойства (активность, селективность и стабильность) новых катализаторов на основе гранулированных цеолитов Y_h , ZSM-5 $_h$ в синтезе хинолина, метилхинолинов, 3-метил-2-этилхинолина и его производных, алкилтетрагидрохинолинаминов реакциями алифатических альдегидов / спиртов (одноатомных и полиолов) с анилином и его производными. Хинолины получены с выходом до 78 %, а алкилтетрагидрохинолинамины с выходом до 74 %.

В ходе изучения влияния химического состава, кислотных и текстурных характеристик, морфологии цеолитов на их каталитические свойства в синтезе хинолинов установлено следующее:

1. Иерархические цеолиты проявляют более высокую активность, селективность и стабильность по сравнению с микропористыми цеолитами того же структурного типа.
2. В реакции анилина с глицерином (Скраупа) наибольшую активность, селективность по хинолинам и стабильность проявил гранулированный цеолит с иерархической пористой структурой H-ZSM-5 $_h$, полученный гидротермальной кристаллизацией гранул (60 % мас. цеолита ZSM-5; 40 % мас. алюмосиликата), чему способствует оптимальное сочетание в структуре микро-, мезо- и макропор, а также наличие наноразмерных кристаллов.
3. Направление реакции анилина с 1,2-пропандиолом зависит от формоселективности цеолита: цеолиты H-ZSM-5 позволяют получить 3-метил-2-этилхинолин и 3,4-диметил-1-фенил-1H-пиррол, а цеолиты H-Y – 2-метил-3-пропил-1H-индол. Впервые показана возможность синтеза алкил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-аминов, 2-метил-3-пропил-1H-индола и 3,4-диметил-1-фенил-1H-пиррола реакцией анилина с 1,2-пропандиолом.
4. На конверсию анилина и селективность по хинолинам в реакции анилина с

n-пропанолом на цеолите Na-Y_h, модифицированном оксидами переходных металлов (CoO, NiO, CuO, ZnO), оказывают влияние природа введенного металла и сила/концентрация кислотных центров образца. Максимальные конверсия и селективность по хинолинам достигнута на образце, обладающем сравнительно низкой концентрацией слабых кислотных центров и наиболее слабой силой десорбции (ZnO/Na-Y_h).

Теоретическая значимость работы

Разработан новый подход к синтезу промышленно важных хинолинов, основанный на применении в качестве катализаторов цеолитов Y_h и ZSM-5_h с иерархической пористой структурой. Разработаны способы управления активностью и селективностью исследованных каталитических систем в синтезе хинолинов реакциями альдегидов/спиртов с анилинами.

Практическая значимость работы

На основе гранулированных цеолитов H-Y_h, H-ZSM-5 с иерархической пористой структурой разработаны перспективные гетерогенно-каталитические способы получения практически значимых хинолина, алкилхинолинов и их производных, алкилтетрагидрохинолинаминов. Способы защищены патентами РФ №№ 2687974, 2697876, 2786740, 2789409, 2789408, 2797946, 2803740, 2808560. Полученные результаты могут использоваться при прогнозировании каталитических свойств цеолитсодержащих каталитических систем и создании новых катализаторов для различных химических процессов; в практической деятельности научных, образовательных и промышленных предприятий России.

Методология и методы исследования

Методология работы построена на использовании для синтеза хинолинов реакциями альдегидов или спиртов с анилином или его производными новых каталитических систем на основе иерархических цеолитов. Анализ и идентификация полученных продуктов каталитических превращений выполнены с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, одномерной и двухмерной ЯМР ¹H и ¹³C- спектроскопии.

Исследования физико-химических свойств катализаторов проводились с использованием методов рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового анализов, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина.

Положения, выносимые на защиту:

- физико-химические свойства новых каталитических систем на основе гранулированных цеолитов с иерархической пористой структурой Y_h, ZSM-5_h;
- каталитические свойства гранулированных цеолитов с иерархической пористой структурой в синтезе хинолинов реакциями альдегидов/спиртов с анилином и его производными;
- зависимость каталитических свойств исследованных цеолитов в синтезе хинолинов от химического состава; природы, концентрации и силы активных центров; характеристик пористой структуры; морфологии;

– условия синтеза хинолинов, позволяющие получать их с максимальным выходом.

Степень достоверности и апробация результатов

Представленные в работе результаты и выводы не противоречат современным научным представлениям, являются достоверными и обоснованными, что подтверждено использованием современных физико-химических методов исследования, воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием сертифицированных реактивов и материалов, публикацией результатов работы в ведущих рецензируемых изданиях.

Результаты исследований представлены на IV, V, VI Всероссийских молодежных конференциях «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений» (Уфа, 2021-2023 гг.); XIV, XV, XVI Международных науч.-практ. конференциях молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники» (Уфа, 2021-2023); IV Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Казань, 2021); 9-ой, 10-ой Всероссийской цеолитной конференции «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Грозный, 2021; Москва, 2024); XII Международной конференции «Химия нефти и газа» (Томск, 2022); XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2023); V Всероссийской научной конференции «Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения)» (Самара, 2023).

Личный вклад автора состоит в поиске и анализе литературы, проведении экспериментальных исследований, анализе и интерпретации полученных результатов, активном участии в оформлении публикаций и диссертационной работы.

Публикации

По результатам выполнения диссертационной работы опубликовано 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ, 23 тезиса докладов конференций, получено 8 патентов.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы, 2-х приложений. Общий объем работы 132 страницы, включая список литературы (229 наименований), 75 рисунков и 20 таблиц.

Благодарности

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.х.н. Григорьевой Н.Г. за помощь при постановке цели и задач исследования, интерпретации полученных результатов; д.х.н. профессору Кутепову Б.И. за полезные советы, помощь и поддержку на всех этапах научной работы. Автор благодарна всему коллективу лаборатории приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН за плодотворное сотрудничество, помощь и поддержку; сотрудникам лабораторий структурной химии и хроматографии за проведение физико-химических и спектральных методов исследования синтезированных соединений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность данного направления исследований и сформулированы цель и задачи работы. В **1-ой главе** (литературный обзор) приведена информация о сферах применения хинолинов и способах их получения, в т.ч. с использованием цеолитов. Во **2-ой главе** приведены физико-химические характеристики катализаторов и результаты исследования их каталитических свойств в синтезе хинолинов. В **3-ей главе** описаны методы исследования физико-химических свойств исследованных цеолитов, условия их синтеза и постсинтетических обработок, методики синтеза и анализа продуктов реакции.

1 Физико-химические характеристики катализаторов

Микропористый цеолит Na-Y и гранулированные иерархические цеолиты Na-Y_h, Na-ZSM-5_h, Na-ZSM-5_h(30), Na-ZSM-5_h(10) синтезировали в лаборатории приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН. Микропористый цеолит Na-ZSM-5 приобретали у фирмы ООО «ИСХЗК». Гранулированные цеолиты с иерархической пористой структурой Na-ZSM-5_h(10), Na-ZSM-5_h(30), Na-ZSM-5_h синтезировали с использованием цеолита Na-ZSM-5 и предварительно приготовленного аморфного алюмосиликата (Si/Al = 6) в разных соотношениях (таблица 1). Гранулированный цеолит Na-Y_h синтезировали аналогично цеолиту Na-ZSM-5_h с использованием в качестве аморфного связующего материала метакаолина.

В H-форму цеолиты переводили путем обмена катионов Na⁺ на NH₄⁺ с последующей термообработкой при 550 °С в течение 4–6 ч в атмосфере воздуха. Степень обмена катионов Na⁺ на H⁺ в полученных образцах составляет 0.95.

Образцы цеолита Na-Y_h, модифицированные оксидами переходных металлов (ZnO/Na-Y_h, NiO/Na-Y_h, CoO/Na-Y_h, CuO/Na-Y_h), получали капиллярной пропиткой исходного цеолита Na-Y_h растворами солей Ni(NO₃)₂·6H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O. После пропитки образцы выдерживали в закрытых бюксах, затем подвергали термообработке в воздухе. Содержание оксидов составило 2.9% NiO, 3.1% CoO, 2.9% CuO, 2.9% ZnO.

Непосредственно перед каталитическими испытаниями катализаторы прокаливали в атмосфере осушенного воздуха при 540°С в течение 3-4 ч.

Физико-химические характеристики цеолитов исследовали методами рентгенофлуоресцентного анализа, РФА, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, ИК-спектроскопии, СЭМ.

Физико-химические характеристики **цеолитов H-ZSM-5** приведены в таблице 1.

Цеолит H-ZSM-5 характеризуется близкой к 100 % степенью кристалличности (Si/Al = 15).

Гранулированные цеолиты H-ZSM-5_h (Si/Al=12) приготовлены гидротермальной кристаллизацией гранул, содержащих 10-60 % мас. цеолита H-ZSM-5 (Si/Al=15) и 40-90 % аморфного алюмосиликата. Степень кристалличности образцов H-ZSM-5_h, H-ZSM-5_h(30) и H-ZSM-5_h(10) выше 93 %. При переходе от образца H-ZSM-5_h(10) к образцу H-ZSM-5_h удельная поверхность увеличивается с

239 до 295 м²/г, объем микропор – с 0.10 до 0.13 см³/г, мезопор – с 0.05 до 0.19 см³/г, объем макропор уменьшается с 0.34 до 0.29 см³/г.

Таблица 1. Физико-химические характеристики цеолитов H-ZSM-5

Катализатор	Содержание цеолита в исходных гранулах, % мас.	Si/Al	β, %	S _{БЭТ} , м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	V _{макро} , см ³ /г	V _{общ} , см ³ /г
H-ZSM-5	-	15	100	285	0.11	0.02	-	0.13
H-ZSM-5 _h (10)	10	12	93	239	0.10	0.05	0.34	0.49
H-ZSM-5 _h (30)	30	12	94	284	0.11	0.08	0.31	0.50
H-ZSM-5 _h	60	12	95	295	0.13	0.19	0.29	0.61

β – степень кристалличности; S_{БЭТ} – удельная поверхность по методу БЭТ.

V_{микро}, V_{мезо}, V_{макро} и V_{общ} – объем микро-, мезо-, макро- и общий объем пор, соответственно.

Цеолит H-ZSM-5 состоит из кристаллов в форме параллелепипеда с длиной большей стороны от 70 до 100 нм. Образцы H-ZSM-5_h представляют собой сростки исходных (70-100 нм) и вновь образованных кристаллов цеолита ZSM-5 различной морфологии. Средние размеры кристаллов образцов H-ZSM-5_h(10), H-ZSM-5_h(30) и H-ZSM-5_h составляют 322, 201 и 83 нм, соответственно.

В таблице 2 приведены значения концентрации Льюисовских (ЛКЦ) и Бренstedовских (БКЦ) кислотных центров, определенные методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина. Цеолиты H-ZSM-5_h обладают близкой концентрацией ЛКЦ и БКЦ, их соотношение варьируется в пределах БКЦ/ЛКЦ = 2.6-2.9. Цеолит H-ZSM-5 характеризуется более низкой концентрацией БКЦ и соотношением БКЦ/ЛКЦ = 2.0. Иерархические цеолиты H-ZSM-5_h обладают более высокой концентрацией «сильных» кислотных центров (пиридин, адсорбированный при 350 °С) обоих типов, чем их микропористый аналог.

Таблица 2 – Концентрация Льюисовских (ЛКЦ) и Бренstedовских (БКЦ) кислотных центров порошкообразного и гранулированных цеолитов ZSM-5

Образец	Концентрация кислотных центров, мкмоль пиридина·г ⁻¹						БКЦ/ ЛКЦ
	БКЦ			ЛКЦ			
	150°С	250°С	350°С	150°С	250°С	350°С	
H-ZSM-5	297	250	177	145	92	71	2.0
H-ZSM-5 _h (10)	392	308	195	149	100	80	2.6
H-ZSM-5 _h (30)	396	292	197	139	98	78	2.9
H-ZSM-5 _h	395	288	201	154	108	97	2.6

Физико-химические характеристики *цеолитов Y в H-форме* приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Физико-химические характеристики цеолитов Y в H-форме

Катализатор	Si/Al	β , %	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	$V_{\text{макро}}$, см ³ /г	$V_{\text{общ}}$, см ³ /г
H-Y	2.5	100	609	0.30	0.03	-	0.33
H-Y _h	3.6	93	535	0.26	0.10	0.15	0.51

β – степень кристалличности; $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность по методу БЭТ.

$V_{\text{микро}}$, $V_{\text{мезо}}$, $V_{\text{макро}}$ и $V_{\text{общ}}$ – объем микро-, мезо-, макро- и общий объем пор, соответственно.

Микропористый цеолит H-Y характеризуется близкой к 100 % степенью кристалличности ($\text{Si/Al} = 2.5$).

Степень кристалличности образца H-Y_h выше 93 % ($\text{Si/Al} = 3.6$). Гранулированный цеолит Y_h имеет иерархическую (микро-мезо-макро) пористую структуру. Пористая структура цеолита H-Y_h состоит из микропор (51%), мезопор (20 %) и макропор (29 %).

Для микропористого цеолита H-Y характерны кристаллы с правильной кубической формой, их средний размер составляет около 2 мкм. В иерархическом образце H-Y_h присутствуют агрегаты кристаллов различной морфологии. Кроме кристаллитов исходного цеолита H-Y, образец содержит нанокристаллы с размером от 15 до 100 нм.

Установлено, что цеолиты H-Y и H-Y_h характеризуются близкой концентрацией кислотных центров с соотношением БКЦ/ЛКЦ = 2.0-2.2.

Таблица 4 – Концентрации Льюисовских (ЛКЦ) и Бренstedовских (БКЦ) кислотных центров цеолитов H-Y

Образец	Концентрация кислотных центров, мкмоль пиридина·г ⁻¹						БКЦ/ЛКЦ
	БКЦ			ЛКЦ			
	150°C	250°C	350°C	150°C	250°C	350°C	
H-Y	651	578	365	321	191	180	2.0
H-Y _h	682	596	422	311	166	149	2.2

Физико-химические свойства *цеолитов Na-Y_h, ZnO/Na-Y_h, NiO/Na-Y_h, CoO/Na-Y_h, CuO/Na-Y_h* представлены в таблице 5.

Согласно данным РФА, для цеолита Na-Y_h и модифицированных образцов характерна степень кристалличности, близкая к 100 %.

Для всех металлсодержащих образцов наблюдаются основные сигналы, характерные для фазы цеолита Y высокой фазовой чистоты и степени кристалличности. Отсутствие сигналов, характерных для фаз оксидов CoO, CuO,

NiO и ZnO, по-видимому, обусловлено их малым содержанием и высокой дисперсностью.

Таблица 5 – Физико-химические характеристики цеолитов Na-Y_h

Катализатор	β , %	Содержание оксида, % мас.	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	$V_{\text{макро}}$, см ³ /г	$V_{\text{общ}}$, см ³ /г
Na-Y _h	100	-	627	0.30	0.05	0.15	0.50
NiO/Na-Y _h	-	2.9	586	0.28	0.05	0.16	0.49
CoO/Na-Y _h	-	3.1	582	0.28	0.04	0.16	0.48
CuO/Na-Y _h	-	2.9	574	0.28	0.05	0.15	0.48
ZnO/Na-Y _h	-	2.9	553	0.27	0.05	0.16	0.48

β – степень кристалличности; $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность по методу БЭТ; $V_{\text{микро}}$, $V_{\text{мезо}}$, $V_{\text{макро}}$ и $V_{\text{общ}}$ – объем микро-, мезо-, макро- и общий объем пор, соответственно.

По данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота пористая структура исходного цеолита Na-Y_h сформирована преимущественно из микро- и макропор (микропоры – 60%, мезопоры – 10%, макропоры – 30%). Удельная поверхность образца Na-Y_h по БЭТ составляет 627 м²/г, при введении оксидов металлов в образец Na-Y_h удельная площадь поверхности модифицированных образцов снижается. Наблюдается уменьшение объема микропор и общего объема пор, что обусловлено, по-видимому, частичной блокировкой пор.

Исследование поверхности модифицированных оксидами металлов цеолитов Na-Y_h методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (таблица 6) показало, что исходный цеолит Na-Y_h и модифицированные образцы обладают низкой концентрацией БКЦ (6-14 мкмоль пиридина·г⁻¹) преимущественно слабой силы и высокой концентрацией ЛКЦ (до 569 мкмоль пиридина·г⁻¹).

Таблица 6 – Концентрации Льюисовских (ЛКЦ) и Бренстедовских (БКЦ) кислотных центров модифицированных цеолитов Na-Y_h по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина

Образец	Концентрация кислотных центров, мкмоль пиридина·г ⁻¹						ЛКЦ/БКЦ
	БКЦ			ЛКЦ			
	150°C	250°C	350°C	150°C	250°C	350°C	
Na-Y _h	9	0	0	548	22	9	60.9
CoO/Na-Y _h	6	0	0	555	14	0	92.5
NiO/Na-Y _h	7	0	0	569	21	11	81.3
CuO/Na-Y _h	14	0	0	479	78	31	34.2
ZnO/Na-Y _h	14	5	0	300	32	6	21.4

При введении в цеолит Na-Y_h оксидов никеля и кобальта концентрация ЛКЦ незначительно увеличивается, при модифицировании оксидами меди и цинка – уменьшается в 1.1 – 1.8 раз.

2 Синтез хинолинов взаимодействием анилинов с алифатическими альдегидами

Синтез хинолинов взаимодействием анилинов с алифатическими альдегидами C_3-C_5 осуществляли в автоклаве при 49-200 °С, мольном соотношении анилин : пропаналь = 1 : 1-4, в присутствии 10-30 % катализатора, в течение 1-10 ч, в хлорбензоле.

Основным продуктом реакции анилина с пропионовым альдегидом является 3-метил-2-этилхинолин (**1a**) (рисунок 1). В составе реакционной массы, кроме 3-метил-1-этилхинолина (**1a**), идентифицированы 3-метил-2-этил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амин (тетрагидрохинолинамин, **2a**) и продукты линейной конденсации (ПЛК): N-пропиланилин (**3a**), N-(2-метилпент-2-ен-1-илиден)анилин (**4a**); а также продукты конденсации альдегидов, N,N-диалкиланилины, соединения с молекулярной массой выше 177 г/моль («другие»).

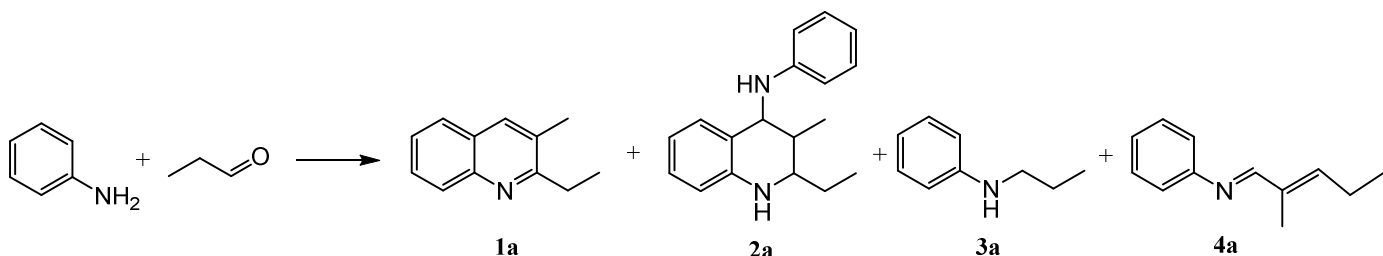


Рисунок 1 – Схема реакции анилина с пропионовым альдегидом

Активность исследованных катализаторов в синтезе 3-метил-2-этилхинолина (**1a**) взаимодействием анилина с пропионовым альдегидом уменьшается в ряду $H-Y_h > H-Y > H-ZSM-5_h \approx H-ZSM-5$ (таблица 7).

Таблица 7 – Каталитические свойства цеолитов в реакции анилина с пропаналем

Катализатор	Конверсия анилина, %	Селективность образования, %			
		1a	2a	ПЛК (3a+4a)	Другие
H-Y	96	42	12	40	6
H-ZSM-5	91	39	9	22	30
H-Y _h	99	58	7	31	4
H-ZSM-5 _h	92	47	1	26	26

Условия: 20 мас. % катализатора, 160°С, 6 ч, мольное соотношение анилин: пропаналь = 1:2, хлорбензол

Наиболее селективно хинолин **1a** образуется в присутствии иерархических цеолитов H-Y_h (58 %) и H-ZSM-5_h (47 %). Селективность образования хинолинов на цеолитах с микропористой структурой ниже (39-42 %). Это обусловлено присутствием в иерархических цеолитах мезо- и макропор, которые: а) обеспечивают диффузию реагентов к активным центрам внутри пор цеолитов и

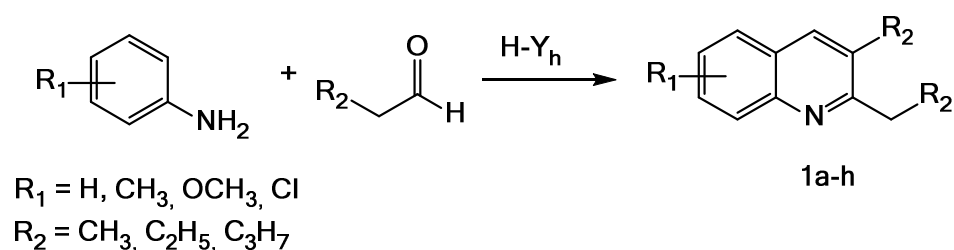
продуктов реакции из пор в реакционный объем; б) создают условия для образования таких объемных молекул, как алкилхинолины. Кроме того, присутствие в иерархических цеолитах более сильных кислотных центров, чем в микропористых образцах, позволяет селективнее получать 3-метил-2-этилхинолин (**1a**), поскольку на более слабых кислотных центрах идут предпочтительно реакции линейной конденсации.

Кроме более высокой активности и селективности образования хинолина (**1a**), иерархические цеолиты более стабильны, чем микропористые. Так, иерархический цеолит H-Y_h сохранял свою активность и селективность в течение 2-х циклов работы без регенерации, микропористый цеолит терял свою активность после одного цикла работы.

Исследовано влияние условий реакции на конверсию анилина и селективность по продуктам. Найдены условия, обеспечивающие максимальные выходы целевых продуктов (анилин: пропионовый альдегид = 1:2 моль/моль; 20 мас.% H-Y_h; растворитель – хлорбензол; 6 ч; 200 °С).

При использовании в реакции альдегидов C₄-C₅ (таблица 8) степень превращения анилина практически не изменяется (98-99 %), выход хинолинов снижается от 57 (**1a**) до 44 % (**1c**). При использовании производных анилина в реакции с пропионовым альдегидом наблюдается снижение выхода хинолинов (**1d-h**) в разной степени (до 15-50 %), что обусловлено, в первую очередь, процессами массообмена и пространственными затруднениями.

Таблица 8 – Взаимодействие анилинов с альдегидами



№	R ₁	R ₂	Конверсия анилина, %	Выход 1 , %
1	H	CH ₃	99	57 (a)
2	H	C ₂ H ₅	98	50 (b)
3	H	C ₃ H ₇	99	44 (c)
4	п-Cl	CH ₃	88	26 (d)
5	п-CH ₃	CH ₃	98	50 (e)
6	п-OCH ₃	CH ₃	99	41 (f)
7	м-OCH ₃	CH ₃	91	30 (g)
8	о-OCH ₃	CH ₃	92	15 (h)

Условия: 20 мас. % катализатора H-Y_h, 160°С, 6 ч, мольное соотношение анилин: альдегид = 1:2, хлорбензол

3 Синтез хинолинов взаимодействием анилинов со спиртами

Большинство традиционных методов синтеза хинолинов осуществляют циклоконденсацией анилина или его производных с карбонильными соединениями (альдегидами или кетонами). Нестабильность, летучесть карбонильных соединений создает сложности при их хранении и использовании. Поэтому в последние годы возрос интерес к реакциям получения хинолинов, в которых вместо альдегидов/кетонс используют доступные, дешевые и стабильные спирты.

Синтез хинолинов по Скрауну осуществляли реакцией анилина с 20%-ным водным раствором глицерина в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора (1.0 г) при 450°C, мольном соотношении анилин: глицерин = 1:2, атмосферном давлении, объемной скорости подачи анилина 0.2 ч⁻¹, в атмосфере азота.

Реакция анилина с глицерином в присутствии исследованных цеолитных катализаторов идет с образованием хинолина **1i** и 2-, 4-метилхинолинов **1j,k** (рисунок 2).

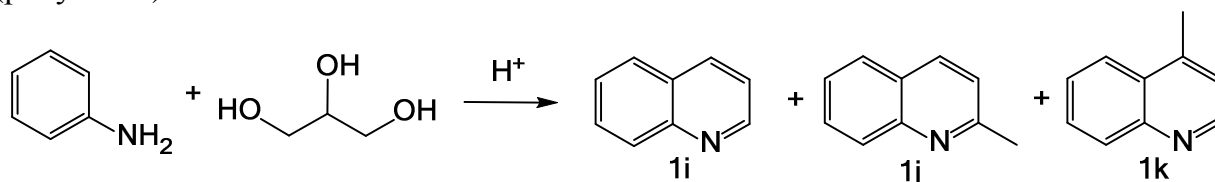


Рисунок 2 – Синтез хинолинов взаимодействием анилина с глицерином

Кроме целевых хинолинов, в реакционной массе идентифицированы прекурсоры 2-метилхинолина (**1j**) – *cis*- и *trans*-2-метил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолинамины (**2d**), а также 3-метилиндол, алкиланилины, продукты конденсации карбонильных соединений, обозначенные далее как «другие».

Реакцию осуществляли в присутствии микропористого цеолита H-ZSM-5 и гранулированных иерархических цеолитов H-ZSM-5_h(10), H-ZSM-5_h(30) и H-ZSM-5_h с разным составом исходных гранул (таблица 9).

Суммарный выход хинолинов, доля хинолина в хинолиновой фракции на образцах иерархических цеолитов H-ZSM-5_h, стабильность работы катализаторов уменьшаются в следующем ряду: H-ZSM-5_h > H-ZSM-5_h(30) > H-ZSM-5_h(10). Наиболее селективно (86%) хинолины образуются на цеолите H-ZSM-5_h с максимальным содержанием (60 %) цеолитной затравки, при этом селективность по хинолину составляет 81%. Этому способствует оптимальное сочетание в структуре микро-, мезо- и макропор, а также наличие наноразмерных кристаллов.

Исследование стабильности действия иерархического цеолита H-ZSM-5_h с окислительной регенерацией между циклами показало, что образец стабильно работает в течение 4-ех циклов работы с регенерацией.

Таблица 9 – Синтез хинолинов в присутствии образцов цеолитов H-ZSM-5

Катализатор	Конверсия анилина, %	Селективность, %				Доля хинолина в хинолиновой фракции, %	Выход 1 , %
		1i	1j,k	2d	«Другие»		
H-ZSM-5	92	44	18	16	22	71	57
H-ZSM-5 _h (10)	95	45	24	5	26	65	66
H-ZSM-5 _h (30)	93	68	12	4	16	85	74
H-ZSM-5 _h	91	81	5	2	12	94	78

Условия: анилин:глицерин = 1:2 моль/моль; водный раствор глицерина 20 % мас., 450°C, объемная скорость подачи анилина 0.2 ч⁻¹, N₂, 1 ч

Синтез хинолинов взаимодействием анилинов с 1,2-диолами C₂-C₃ осуществляли в автоклаве при 160-280 °С, мольном соотношении анилин : 1,2-диол = 1 : 1-10, в присутствии 2-20 % катализатора, в течение 1-12 ч, в растворителе (хлорбензол, бензол) и без.

Подробно изучены каталитические свойства микропористых (H-Y и H-ZSM-5) и гранулированных иерархических (H-Y_h и H-ZSM-5_h) цеолитов в синтезе хинолинов на примере реакции анилина с 1,2-пропандиолом. Кроме основного продукта реакции (3-метил-2-этилхинолина **1a**) (рисунок 3), в реакционной массе идентифицирован N-пропиланилин (**3a**), прекурсор хинолина (**1a**) – 3-метил-2-этил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амин (**2a**), 2-метил-3-пропил-1H-индол (**5**), 3,4-диметил-1-фенил-1H-пиррол (**6**), а также продукты превращения пропаналя и тяжелые соединения, обозначенные как "другие". Соединения (**2a**), (**5**), (**6**) указанной реакцией синтезированы впервые.

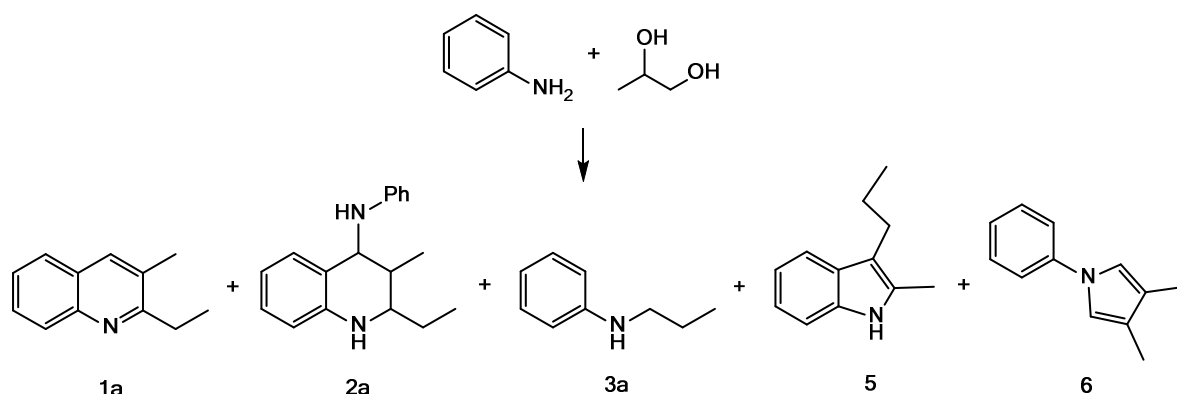


Рисунок 3 – Продукты взаимодействия анилина с 1,2-пропандиолом

Установлено, что в присутствии гранулированных иерархических цеолитов H-Y_h, H-ZSM-5_h конверсия анилина выше (93 и 99 %, соответственно), чем на соответствующих микропористых образцах H-Y, H-ZSM-5 (87 и 75 %) (таблица 10). Максимальная селективность по хинолину (**1a**) достигнута в присутствии иерархического цеолита H-ZSM-5_h – 60 %, на микропористом цеолите H-ZSM-5 селективность ниже – 44 %. Цеолиты H-Y показали низкую селективность в

реакции образования хинолина **1a** (20 % – H-Y, 20 % – H-Y_h), на них преобладает индол (**5**) с селективностью 28-35 %.

Таблица 10 – Сравнение каталитических свойств микропористых и иерархических цеолитов в реакции анилина с 1,2-пропандиолом

Катализатор	Конверсия анилина, %	Селективность, %						
		1a	2a	3a	5	6	легкие	другие
H-Y	87	20	3	22	28	12	0	15
H-Y _h	98	20	7	13	35	7	0	18
H-ZSM-5	75	44	4	21	18	2	0	11
H-ZSM-5 _h	99	60	0	8	2	0	2	28

Условия: 260 °С, анилин: 1,2-пропандиол = 1:3 моль/моль; 10 % мас. катализатора, хлорбензол, 9 ч

Показано, что направление реакции анилина с 1,2-пропандиолом зависит от формоселективности цеолита. Мы предполагаем, что на сильных БКЦ цеолита H-ZSM-5_h, расположенных внутри каналов цеолита (5.1 x 5.5 нм, 5.3 x 5.6 нм), может идти только дегидратация диола с образованием пропаналя, который далее взаимодействует с анилином на активных центрах, расположенных в устьях пор. Указанный путь реакции приводит к образованию 3-метил-2-этилхинолина (**1a**) и продуктов (**2a**),(**3a**),(**6**).

В широкопористом цеолите H-Y_h кислотные центры внутри пор (7.4 x 7.4 нм, α-полость 1.2 нм) могут быть доступны как для 1,2-пропандиола, так и для молекул анилина, поэтому существует возможность взаимодействия анилина с адсорбированным диолом внутри пор. По-видимому, именно формоселективность цеолита H-Y_h позволяет получить 2-метил-3-пропил-1H-индол (**5**) через указанный маршрут.

С учетом вышеизложенного, обобщенную схему реакции анилина с 1,2-пропандиолом на цеолитных катализаторах можно представить следующим образом (рисунок 4).

Ключевое промежуточное соединение в синтезе индола (**5**) – 2-(фениламино)пропанол (**A**) – которое образуется при взаимодействии анилина с 1,2-пропандиолом. Дегидратация спирта на сильных БКЦ приводит к пропионовому альдегиду, взаимодействие которого с анилином приводит к основанию Шиффа (**D**) – главного промежуточного соединения в синтезе продуктов (**1a-3a**),(**6**).

В результате исследования влияния условий реакции на конверсию анилина и состав продуктов реакции определены условия образования хинолина (**1a**), индола (**5**) и пиррола (**6**) с максимальной селективностью: хинолин (**1a**) – 60 % в присутствии 10 % мас. H-ZSM-5_h, 260 °С, анилин: 1,2-пропандиол = 1:3 моль/моль, хлорбензол, 9 ч; индол (**5**) – 55% в присутствии 10 % мас. H-Y_h, 260 °С; анилин: 1,2-пропандиол = 1:5 моль/моль; 6 ч; пиррол (**6**) – 58% в присутствии 10 % мас. H-ZSM-5_h, 260 °С, анилин: 1,2-пропандиол = 1:5 моль/моль; 9 ч.

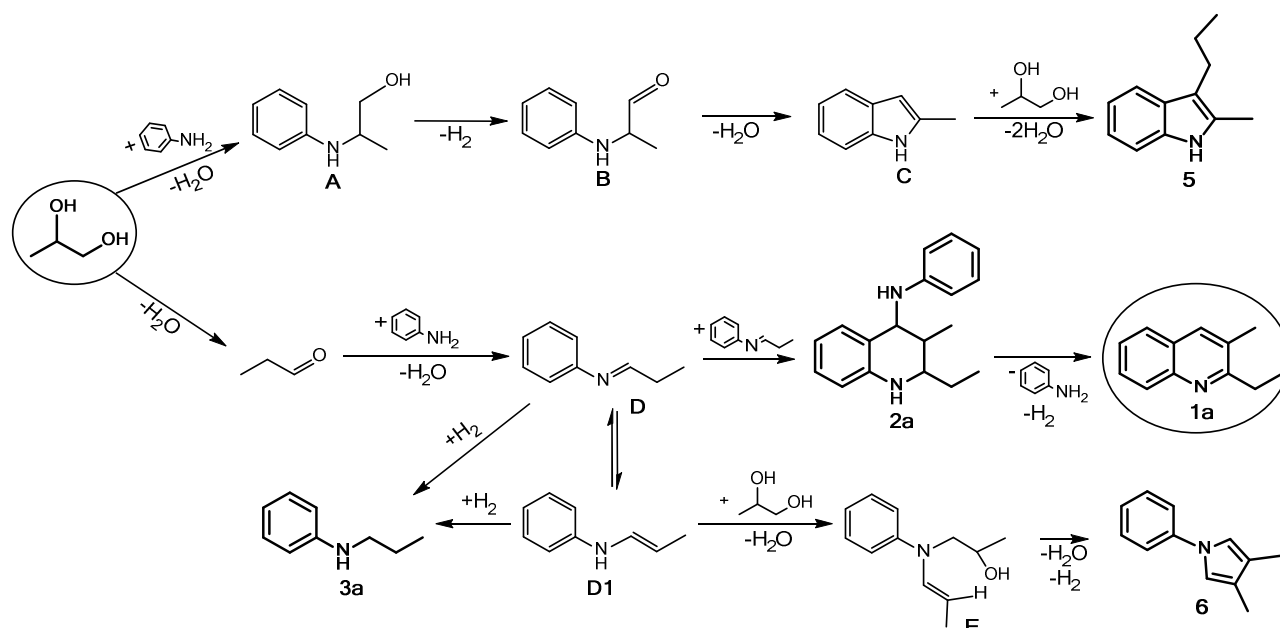
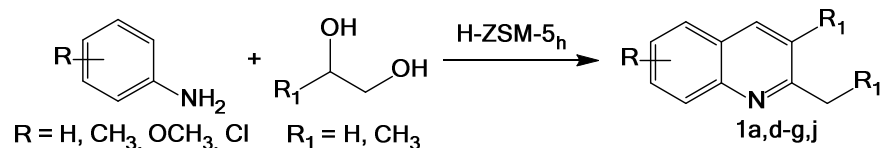


Рисунок 4 – Возможные маршруты реакции анилина с 1,2-пропандиолом

При использовании в реакции гомолога 1,2-пропандиола – этандиола – степень превращения анилина снижается до 65 %, выход хинолинов снижается от 60 (**1a**) до 9 % (**1j**) (таблица 11). При использовании производных анилина в реакции с 1,2-пропандиолом наблюдается снижение выхода хинолинов (**1d-j**) в разной степени (до 17-57 %), что обусловлено процессами массообмена и пространственными затруднениями.

Таблица 11 – Синтез хинолинов реакцией анилинов с 1,2-диолами



№	R	R ₁	Конверсия анилина, %	Выход 1 , %
1	H	H	65	9 (j)
2	H	CH ₃	99	60 (a)
3	п-Cl	CH ₃	90	48 (d)
4	п-CH ₃	CH ₃	92	57 (e)
5	п-OCH ₃	CH ₃	80	54 (f)
6	м-OCH ₃	CH ₃	67	17 (g)
7	о-OCH ₃	CH ₃	25	-

Условия: 260 °С, анилин: 1,2-пропандиол = 1:3 моль/моль; 10 % мас. катализатора H-ZSM-5_h, хлорбензол, 9 ч

Синтез хинолинов взаимодействием анилина с одноатомными спиртами проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора (1.5 г) при 390–510 °С, мольных соотношениях анилин : спирт = 1:1-5, 0.2–1 ч⁻¹, в течение 3 ч, в атмосфере азота.

В составе продуктов реакции анилина с *n*-пропанолом идентифицированы 3-метил-2-этилхинолин (**1a**) и другие хинолины (2-метилхинолин, 3-метилхинолин, 2-этилхинолин, 2,3-диметилхинолин), 3-метил-2-этил-*N*-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амин (**2a**), *N*-алкиланилины (*N*-пропиланилин (**3a**), *N*-метиланилин, *N*-этиланилин). Кроме вышеперечисленных соединений, в реакционной массе присутствуют соединения с молекулярной массой выше 171 г/моль и продукты превращения *n*-пропанола («другие»).

Для осуществления синтеза хинолинов реакцией анилина с *n*-пропанолом нами приготовлены образцы гранулированного цеолита Na-Y_h с иерархической пористой структурой, промотированные оксидами Ni, Co, Cu, Zn. В качестве образцов сравнения использовали исходный цеолит Na-Y_h и цеолит H-Y_h (таблица 12).

Максимальная конверсия анилина и суммарная селективность по хинолинам (49 и 63 %, соответственно) получены в присутствии образца ZnO/Na-Y_h, характеризующегося минимальной концентрацией кислотных центров и силой хемосорбции в исследованном ряду катализаторов. На цеолитах, промотированных оксидами Ni, Co, Cu, конверсия анилина была в 2 раза ниже (20–26 %) при селективности по хинолинам 42–51 %.

В результате изучения влияния условий реакции (температуры, объемной скорости подачи сырья и мольного соотношения реагентов) в присутствии цеолитного катализатора ZnO/Na-Y_h, установлено, что максимальная суммарная селективность образования хинолинов в реакции анилина с *n*-пропанолом составляет 65% при конверсии анилина 55% в следующих условиях: 480°С, мольное соотношение *n*-пропанол : анилин = 2:1 моль/моль, 0.2 ч⁻¹.

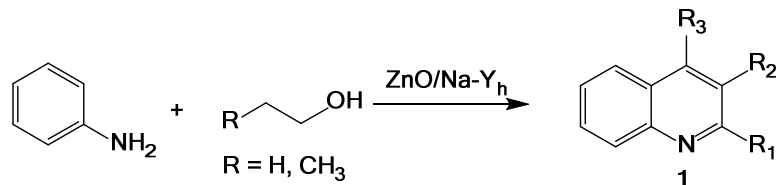
Таблица 12 – Каталитические свойства образцов цеолита Na-Y_h, промотированных оксидами металлов, в реакции анилина с *n*-пропанолом

Катализатор	Конверсия анилина, %	Селективность, %							
		Хинолины			ТГХА (2a)	Алкиланилины			«Другие»
		(1a)	Другие	Сумма		(3a)	Другие	Сумма	
H-Y _h	31	-	-	-	-	41	16	57	43
Na-Y _h	15	-	-	-	-	53	37	90	10
NiO/Na-Y _h	20	30	12	42	9	20	20	40	9
CoO/Na-Y _h	26	31	14	45	2	13	27	40	13
CuO/Na-Y _h	25	27	24	51	4	26	4	30	15
ZnO/Na-Y _h	49	14	49	63	1	11	13	24	12

Условия: 480°С, анилин : *n*-пропанол = 1:2 моль/моль; объемная скорость подачи сырья 0.5 ч⁻¹; 3 ч

С использованием этанола в реакции образуются хинолины (хинолин, 2- и 4-метилхинолины) с суммарной селективностью 69 % при конверсии анилина 45 % (таблица 13).

Таблица 13 – Синтез хинолинов взаимодействием анилина с алифатическими спиртами



R	Конверсия анилина, %	Селективность, %		Состав хинолиновой фракции, %
		Хинолины, %	Другие, %	
H	45	69	31	X : 2-MeX : 4-MeX = 1 : 6 : 2
CH ₃	49	63	37	X : 2- и 3-MeX : диMeX : ЭтX : MeЭтX = 7,5 : 12,5 : 3,5 : 1 : 7

Условия: катализатор ZnO/Na-Y_h, 480°C, анилин : спирт = 1:2 моль/моль; 0,5 ч⁻¹; 3 ч
X – хинолин; MeX – метилхинолин; диMeX – 2,3-диметилхинолин; ЭтX – 2-этилхинолин; MeЭтX – 3-метил-2-этилхинолин (**1a**)

4 Синтез тетрагидрохинолинаминов

При исследовании каталитических свойств цеолитов в синтезе хинолинов нами установлено, что в ряде синтезов прекурсор 3-метил-2-этилхинолина (**1a**) – 3-метил-2-этил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амин (**2a**) – доминирует над целевым продуктом. Соединения этого класса являются ключевыми строительными блоками в синтезе структур с высокой биологической активностью, а также используются как пестициды и ингибиторы коррозии.

Синтез тетрагидрохинолинаминов (ТГХА) реакциями анилина с альдегидами C₃-C₅ осуществляли в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора (1,5 г) при 250–400 °С, мольном соотношении анилин : альдегид = 1:2, с объемной скоростью подачи сырья 2-10 ч⁻¹, в течение 1 ч, в атмосфере азота (скорость газа-носителя 1 л/ч).

Подробно указанный синтез изучен на примере реакции анилина с пропионовым альдегидом. Кроме основного продукта реакции – 3-метил-2-этил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидро-4-хинолинамина (**2a**) (рисунок 5) – в реакционной смеси присутствуют 3-метил-1-этилхинолин (**1a**), N-пропиланилин (**3a**) и N-(2-метилпент-2-ен-1-илиден)анилин (**4a**). Соединения **3a** и **4a** суммированы и обозначены как «другие».

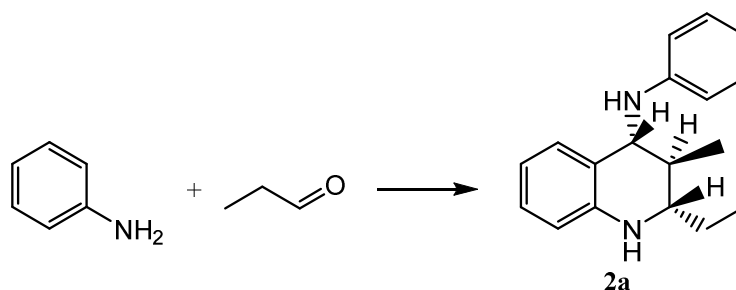


Рисунок 5 – Взаимодействие анилина с пропионовым альдегидом с образованием тетрагидрохинолинамина **2a**

Отметим, что циклоконденсация анилина с пропаналем протекает стереоселективно с образованием исключительно (2*S*, 3*S*, 4*R*)-3-метил-2-этил-*N*-фенил-1,2,3,4-тетрагидро-4-хинолинамина (**2a**). Структура полученного соединения (**2a**) установлена с помощью 1D, 2D методик ЯМР ^1H и ^{13}C спектроскопии и подтверждена данными рентгеновской дифрактометрии (рисунок 6).

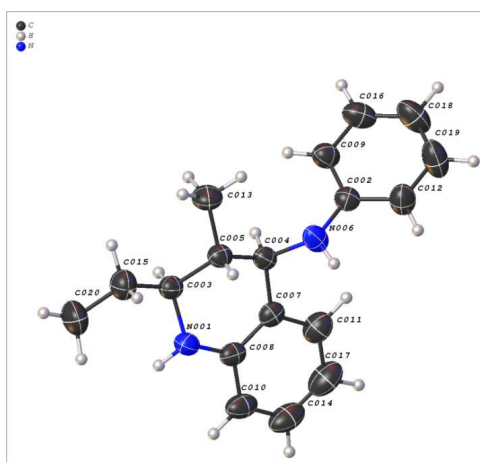


Рисунок 6 – Структура (2*S*, 3*S*, 4*R*)-3-метил-2-этил-*N*-фенил-1,2,3,4-тетрагидро-4-хинолинамина (**2a**) в кристалле (CCDC-1846969)

В ходе синтеза изучения каталитических свойств иерархических цеолитов H-Y_h и H-ZSM-5_h в реакции анилина с пропионовым альдегидом с использованием проточного реактора со стационарным слоем катализатора установлено, что оба катализатора показали высокую активность в реакции (конверсия анилина составила 89-92 %) (таблица 14). Наиболее селективно ТГХА (**2a**) образуется в присутствии иерархического цеолита H-Y_h (55 %), на цеолите H-ZSM-5_h селективность незначительно ниже – 49 %.

Исследовано влияние условий реакции на конверсию анилина и селективность по продуктам. Найдены условия, обеспечивающие максимальные выходы целевого продукта (66 %) (350 °С; анилин : пропионовый альдегид = 1:2 моль/моль; 10 ч $^{-1}$).

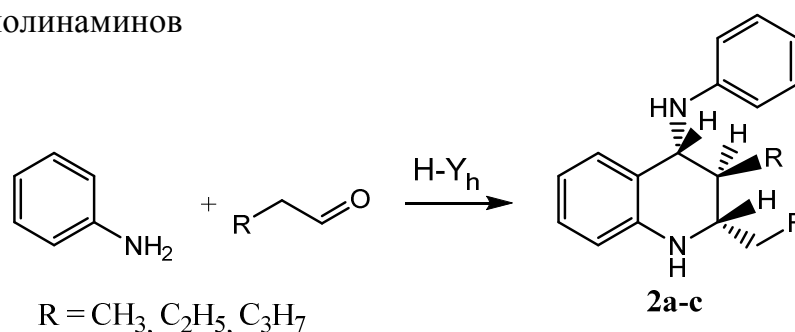
При вовлечении в реакцию альдегидов C_4 - C_5 получены (2*S*, 3*S*, 4*R*)-2,3-диалкил-*N*-фенил-1,2,3,4-тетрагидро-4-хинолинамины (**2b,c**) с выходами 54-59 % (таблица 15).

Таблица 14 – Взаимодействие анилина с пропионовым альдегидом в присутствии иерархических цеолитов

Катализатор	Конверсия, %	Селективность образования, %		
		(2 <i>S</i> , 3 <i>S</i> , 4 <i>R</i>)-ТГХА (2 <i>a</i>)	3-метил-2-этилхинолин (1 <i>a</i>)	Другие
H-Y _h	92	55	11	34
H-ZSM-5 _h	89	49	3	48

Условия: 250°C; анилин: альдегид = 1:2 моль/моль; объемная скорость подачи сырья 7 ч⁻¹

Таблица 15 – Взаимодействие анилина с альдегидами с образованием тетрагидрохинолинаминов



R	Конверсия, %	Выход ТГХА (2 <i>a-c</i>), %
CH ₃	92	51
C ₂ H ₅	86	59
C ₃ H ₇	88	54

Условия: катализатор H-Y_h, 250°C; анилин: альдегид = 1:2 моль/моль; объемная скорость подачи сырья 7 ч⁻¹

Синтез ТГХА реакцией анилина с 1,2-диолами осуществляли в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора (1.5 г) при 250–400 °С, мольном соотношении анилин : диол = 1:1-4, 0.5-2 ч⁻¹, в течение 2 ч, в атмосфере азота.

Подробное исследование осуществлялось с вовлечением в реакцию анилина и 1,2-пропандиола (рисунок 8).

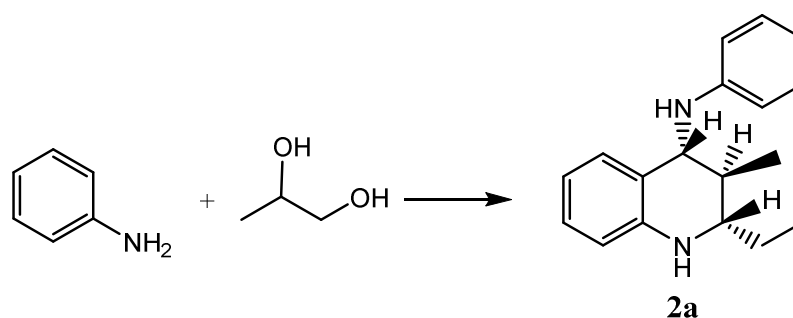


Рисунок 8 – Взаимодействие анилина с 1,2-пропандиолом с образованием тетрагидрохинолинамина (2*a*)

Установлено, что более высокая степень превращения анилина достигнута на цеолите H-Y_h (95 %), однако наиболее селективно ТГХА (**2a**) образуется на цеолите H-ZSM-5_h (85%), в то время как на цеолите H-Y_h селективность почти в 2 раза ниже (45 %) (таблица 16). Отметим, что образуется смесь изомеров 3-метил-2-этил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-аминов (**2a**) с преобладанием кристаллического изомера с (2*S*, 3*S*, 4*R*)-конфигурацией. Содержание последнего в смесях изомеров, полученных на разных катализаторах, близко и составляет 74-78%.

Таблица 16 – Синтез ТГХА (**2a**) в присутствии иерархических цеолитов

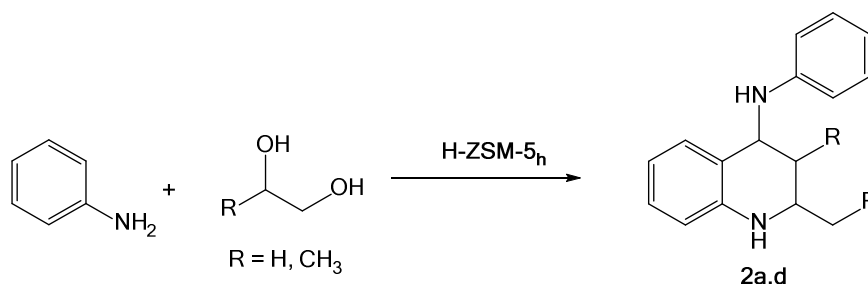
Катализатор	Конверсия анилина, %	Селективность, %			Содержание (2 <i>S</i> , 3 <i>S</i> , 4 <i>R</i>)-ТГХА в смеси изомеров, %
		ТГХА (2a)	3-метил-2-этилхинолин (1a)	Другие	
H-Y _h	95	45	15	40	78
H-ZSM-5 _h	81	85	1	14	74

Условия: анилин:1,2-пропандиол = 1:3 моль/моль, 350 °С, объемная скорость подачи сырья 1 ч⁻¹

В результате исследования влияния условий реакции на конверсию анилина и селективность по продуктам найдены параметры, обеспечивающие максимальные выходы целевого продукта (69-74 %) (350 °С; анилин : 1,2-пропандиол = 1:3-4 моль/моль; 10 ч⁻¹).

С использованием этандиола получены цис- и трансизомеры (1 : 1.4) 2-метил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амина (**2d**) с выходом 69 % при конверсии анилина 74 % (таблица 17).

Таблица 17 – Синтез ТГХА (**2**) реакциями анилина с диолами



R	Конверсия анилина, %	Селективность, %		Суммарный выход ТГХА (2), %	Изомерный состав ТГХА (2)
		ТГХА 2 , %	Другие, %		
H	74	92	9	68	2d цис : 2d' транс = 1 : 1.4
CH ₃	81	85	15	69	2a (2 <i>S</i> , 3 <i>S</i> , 4 <i>R</i>)-изомер : другие изомеры = 2.9 : 1)

Условия: катализатор H-ZSM-5_h, 350 °С, анилин:1,2-диол = 1:3 моль/моль, 1 ч⁻¹

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

1) Впервые исследованы закономерности синтеза хинолинов реакциями: а) альдегидов с анилином и его производными; б) спиртов с анилином и его производными в присутствии новых каталитических систем на основе гранулированных цеолитов Y и ZSM-5 с иерархической пористой структурой. Установлено, что во всех изученных реакциях иерархические цеолиты проявили более высокую активность, селективность и стабильность по сравнению с микропористыми цеолитами того же структурного типа.

2) Разработан эффективный способ синтеза хинолинов реакциями алифатических альдегидов C₃-C₅ с анилином и его производными в присутствии иерархического цеолита H-Y_h с выходами, превышающими известные (до 57 %). Доказано, что на цеолитных катализаторах реакция протекает через образование диалкил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидро-4-хинолинаминов.

3) Впервые изучены каталитические свойства гранулированных иерархических цеолитов H-ZSM-5_h, приготовленных гидротермальной кристаллизацией исходных гранул с различным составом (10-60 % мас. цеолита ZSM-5; 40-90 % мас. алюмосиликата), в синтезе Скраупа. Суммарный выход хинолинов и доля хинолина в хинолиновой фракции на образцах иерархических цеолитов H-ZSM-5_h уменьшается в следующем ряду: H-ZSM-5_h > H-ZSM-5_h(30) > H-ZSM-5_h(10). Наиболее селективно (86%) хинолины образуются на цеолите H-ZSM-5_h с максимальным содержанием (60 %) цеолитной затравки. Последний также проявил более высокую стабильность в реакции (9 ч без снижения активности) по сравнению с образцами H-ZSM-5_h(30) и H-ZSM-5_h(10), в присутствии которых конверсия анилина резко снижалась через 3-4 ч. Кроме того, цеолит H-ZSM-5_h показал стабильную работу в течение 4-х циклов работы с регенерацией.

Повышению стабильности действия цеолита H-ZSM-5_h способствует оптимальное сочетание в структуре микро-, мезо- и макропор, а также наличие наноразмерных кристаллов, в то время как увеличение доли макропор и уменьшение доли мезопор приводит к быстрой дезактивации катализаторов.

4) При исследовании реакции анилина с 1,2-пропандиолом впервые установлено, что состав продуктов реакции существенно зависит от формоселективности цеолита и условий реакции. На цеолите H-ZSM-5_h преимущественно образуется 3-метил-2-этил-хинолин (селективность 60%), или 3,4-диметил-1-фенил-1H-пиррол (селективность 58%). На цеолите H-Y_h синтезировали 2-метил-3-пропил-1H-индол (селективность 55%). Предложены возможные маршруты синтеза указанных соединений.

Синтез 3,4-диметил-1-фенил-1H-пиррола и 2-метил-3-пропил-1H-индола реакцией анилина с 1,2-пропандиолом осуществлен впервые.

5) Разработан селективный способ синтеза хинолинов реакцией анилина с *n*-пропанолом в присутствии бифункционального иерархического цеолита ZnO/Na-Y_h (конверсия анилина 49 %, селективность по хинолинам 63%). На цеолитах,

промотированных оксидами Ni, Co, Cu, конверсия анилина была в 2 раза ниже (20–26 %) при селективности по хинолинам 42–51 %.

б) Разработан эффективный способ синтеза алкил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-4-аминов (ТГХА) реакциями альдегидов / 1,2-диолюв с анилином в присутствии гранулированных цеолитных катализаторов H-Y_h / H-ZSM-5_h, соответственно. Выходы продуктов (до 74 %) близки или превышают известные. Реакцией с 1,2-диолами ТГХА получены впервые.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ОПУБЛИКОВАНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

Основные результаты работы опубликованы в 37 научных трудах, в том числе:

6 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ:

1. The Synthesis of (2S, 3S, 4R)-2,3-Dialkyl-N-Phenyl-1,2,3,4-Tetrahydro-4-Quinolinamines in the Presence of Crystalline and Amorphous Aluminosilicates / N. G. Grigor'eva, S. A. Kostyleva, **A. S. Artem'eva**, S. V. Bubennov, B. I. Kutepov // Petroleum Chemistry. – 2020. – Vol. 60. – No. 4. – pp. 525-531. 10.1134/S0965544120040088
2. Synthesis of Quinolines by the Skraup Reaction: Hierarchical Zeolites vs Microporous Zeolites / N.G. Grigorieva, A.V. Bayburtli, O.S. Travkina, S.V. Bubennov, R.Z. Kuvatova, **A.S. Artem'eva**, B.I. Kutepov // Chemistry Select. – 2022. – Vol.7. – Issue 11. – e202103532. 10.1002/slct.20210353
3. Possibilities of microporous and hierarchical MFI zeolites in the synthesis of nitrogen heterocyclic compounds / N.G. Grigorieva, O.S. Travkina, S.V. Bubennov, N.A. Filippova, **A.S. Artem'eva**, A.V. Bayburtli, , R.Z. Kuvatova, B.I. Kutepov // Kinetics and Catalysis. – 2022. – Vol.63. – P. 781-792. 10.1134/S0023158422060052
4. Grigor'eva, N.G.Synthesis of Quinolines from Aniline and N-Propanol over Hierarchical Granular Y_h Zeolites Modified with Metal Oxides / N. G. Grigor'eva, **A. S. Artem'eva**, S. V. Bubennov, A. N. Khazipova, B. I. Kutepov // Petroleum Chemistry. – 2023. – Vol. 63.– pp. 201-211. 10.1134/S0965544123020147
5. Grigor'eva, N.G. Microporous and Hierarchical ZSM-5 Zeolites in Friedländer Synthesis / N.G. Grigorieva, S.V. Bubennov, **A.S. Artem'eva**, D.V. Serebrennikov, N.A. Filippova, B.I. Kutepov // Petroleum Chemistry. – 2023. – Vol. 63. – No.7 – pp. 759–768. 10.1134/S0965544123050092
6. Travkina, O.S. Influence of Granulated Hierarchical Zeolite ZSM-5 Physicochemical Properties on Its Catalytic Performance in Skraup Synthesis of Quinolines / O. S. Travkina, **A. S. Artem'eva**, A. Kh. Ishkildina, I. N. Pavlova, D. V. Serebrennikov, N. G. Grigor'eva, B. I. Kutepov // Petroleum Chemistry. – 2024. – Vol. 64. – pp. 245–257. <https://doi.org/10.1134/S0965544124030022>

8 патентов РФ:

1. Джемилев У.М., Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., Костылева С.А., Гатаулин А.Р., **Артемьева А.С.** Способ получения 2,3-диалкилхинолинов // Патент РФ № 2687974, опубл. 17.05.2019. Бюл. № 14.
2. Джемилев У.М., Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., Костылева С.А., Гатаулин А.Р., **Артемьева А.С.**, Нарендер Нама, Венугопал Акула Способ получения 2,3-диалкил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-аминов // Патент РФ № 2697876, опубл. 21.08.2019. Бюл. № 24.
3. **Артемьева А.С.**, Куватова Р.З., Григорьева Н.Г., Бубеннов С.В., Кутепов Б.И. Способ получения хинолинов // Патент РФ № 2786740, опубл. 26.12.2022. Бюл. № 36.
4. **Артемьева А.С.**, Байбуртли А.В., Куватова Р.З., Григорьева Н.Г., Бубеннов С.В., Кутепов Б.И. Способ получения хинолинов в присутствии иерархического цеолита H-ZSM-5mm // Патент РФ № 2789409, заявл. 02.12.2021, опубл. 02.02.2023. Бюл. № 4.
5. **Артемьева А.С.**, Байбуртли А.В., Куватова Р.З., Григорьева Н.Г., Бубеннов С.В., Кутепов Б.И. Способ получения хинолинов в присутствии иерархического цеолита H-Ymm // Патент РФ № 2789408, заявл. 01.12.2021, опубл. 02.02.2023. Бюл. № 4.
6. Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., **Артемьева А.С.**, Куватова Р.З., Хазипова А.Н., Серебренников Д.В. Способ совместного получения N-пропиланилина и 3-метил-2-этилхинолина // Патент РФ № 2797946, заявл. 25.07.2022, опубл. 13.06.2023. Бюл. № 17.
7. Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., **Артемьева А.С.**, Бубеннов С.В. Способ получения 3-метил-2-этилхинолина // Патент РФ № 2803740, заявл. 22.02.2023, опубл. 19.09.2023. Бюл. № 26.
8. Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., **Артемьева А.С.**, Бубеннов С.В., Филиппова Н.А. Способ получения 3-метил-2-этил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амина // Патент РФ № 2808560, заявл. 11.05.2023, опубл. 29.11.2023. Бюл. № 34.

23 работы в материалах международных и всероссийских конференций и в сборниках научных трудов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема № FMRS-2022-0080).