

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 10<sup>00</sup> 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<sub>h</sub>, 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<sub>h</sub>).

#### **Теоретическая значимость работы**

Разработан новый подход к синтезу промышленно важных хинолинов, основанный на применении в качестве катализаторов цеолитов Y<sub>h</sub> и ZSM-5<sub>h</sub> 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<sub>h</sub>, 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 <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C- 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<sub>h</sub>, ZSM-5<sub>h</sub>;
- 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<sub>h</sub>, Na-ZSM-5<sub>h</sub>, Na-ZSM-5<sub>h</sub>(30), Na-ZSM-5<sub>h</sub>(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<sub>h</sub>(10), Na-ZSM-5<sub>h</sub>(30), Na-ZSM-5<sub>h</sub> синтезировали с использованием цеолита Na-ZSM-5 и предварительно приготовленного аморфного алюмосиликата (Si/Al = 6) в разных соотношениях (таблица 1). Гранулированный цеолит Na-Y<sub>h</sub> синтезировали аналогично цеолиту Na-ZSM-5<sub>h</sub> с использованием в качестве аморфного связующего материала метакаолина.

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

Образцы цеолита Na-Y<sub>h</sub>, модифицированные оксидами переходных металлов (ZnO/Na-Y<sub>h</sub>, NiO/Na-Y<sub>h</sub>, CoO/Na-Y<sub>h</sub>, CuO/Na-Y<sub>h</sub>), получали капиллярной пропиткой исходного цеолита Na-Y<sub>h</sub> растворами солей Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. 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<sub>h</sub> (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<sub>h</sub>, H-ZSM-5<sub>h</sub>(30) и H-ZSM-5<sub>h</sub>(10) выше 93 %. При переходе от образца H-ZSM-5<sub>h</sub>(10) к образцу H-ZSM-5<sub>h</sub> удельная поверхность увеличивается с

239 до 295 м<sup>2</sup>/г, объем микропор – с 0.10 до 0.13 см<sup>3</sup>/г, мезопор – с 0.05 до 0.19 см<sup>3</sup>/г, объем макропор уменьшается с 0.34 до 0.29 см<sup>3</sup>/г.

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

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

β – степень кристалличности; S<sub>БЭТ</sub> – удельная поверхность по методу БЭТ.

V<sub>микро</sub>, V<sub>мезо</sub>, V<sub>макро</sub> и V<sub>общ</sub> – 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<sub>h</sub> представляют собой сростки исходных (70-100 нм) и вновь образованных кристаллов цеолита ZSM-5 различной морфологии. Средние размеры кристаллов образцов H-ZSM-5<sub>h</sub>(10), H-ZSM-5<sub>h</sub>(30) и H-ZSM-5<sub>h</sub> 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<sub>h</sub> 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<sub>h</sub> 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 <sup>-1</sup> |       |       |       |       |       | БКЦ/<br>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 <sub>h</sub> (10) | 392   | 308   | 195   | 149   | 100   | 80    | 2.6         |
| H-ZSM-5 <sub>h</sub> (30) | 396   | 292   | 197   | 139   | 98    | 78    | 2.9         |
| H-ZSM-5 <sub>h</sub>      | 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 | $\beta$ , % | $S_{\text{БЭТ}}$ ,<br>м <sup>2</sup> /г | $V_{\text{микро}}$ ,<br>см <sup>3</sup> /г | $V_{\text{мезо}}$ ,<br>см <sup>3</sup> /г | $V_{\text{макро}}$ ,<br>см <sup>3</sup> /г | $V_{\text{общ}}$ ,<br>см <sup>3</sup> /г |
|------------------|-------|-------------|---|--|---|--|--|
| H-Y              | 2.5   | 100         | 609                                     | 0.30                                       | 0.03                                      | -  | 0.33                                     |
| H-Y <sub>h</sub> | 3.6   | 93          | 535                                     | 0.26                                       | 0.10                                      | 0.15                                       | 0.51                                     |

$\beta$  – 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 (Si/Al = 2.5).

Степень кристалличности образца H-Y<sub>h</sub> выше 93 % (Si/Al = 3.6). Гранулированный цеолит Y<sub>h</sub> имеет иерархическую (микро-мезо-макро) пористую структуру. Пористая структура цеолита H-Y<sub>h</sub> 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<sub>h</sub> 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<sub>h</sub> 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 <sup>-1</sup> |       |       |       |       |       | 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 <sub>h</sub> | 682   | 596   | 422   | 311   | 166   | 149   | 2.2     |

Физико-химические свойства *цеолитов Na-Y<sub>h</sub>, ZnO/Na-Y<sub>h</sub>, NiO/Na-Y<sub>h</sub>, CoO/Na-Y<sub>h</sub>, CuO/Na-Y<sub>h</sub>* представлены в таблице 5.

Согласно данным РФА, для цеолита Na-Y<sub>h</sub> 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<sub>h</sub>

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

$\beta$  – 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<sub>h</sub> сформирована преимущественно из микро- и макропор (микропоры – 60%, мезопоры – 10%, макропоры – 30%). Удельная поверхность образца Na-Y<sub>h</sub> по БЭТ составляет 627 м<sup>2</sup>/г, при введении оксидов металлов в образец Na-Y<sub>h</sub> 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<sub>h</sub> методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (таблица 6) показало, что исходный цеолит Na-Y<sub>h</sub> и модифицированные образцы обладают низкой концентрацией БКЦ (6-14 мкмоль пиридина·г<sup>-1</sup>) преимущественно слабой силы и высокой концентрацией ЛКЦ (до 569 мкмоль пиридина·г<sup>-1</sup>).

Таблица 6 – Концентрации Льюисовских (ЛКЦ) и Бренстедовских (БКЦ) кислотных центров модифицированных цеолитов Na-Y<sub>h</sub> по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина

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

При введении в цеолит Na-Y<sub>h</sub> 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»).

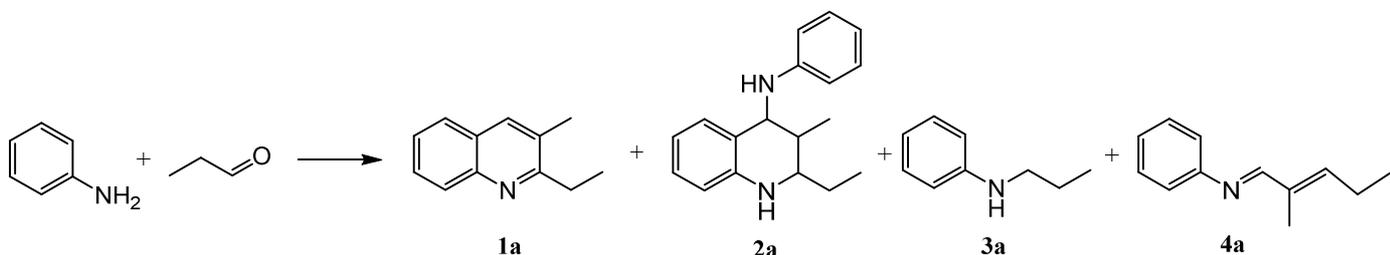


Рисунок 1 – Схема реакции анилина с пропионовым альдегидом

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, % |           |                      |        |
|----------------------|----------------------|------------------------------|-----------|----------------------|--------|
|                      |                      | <b>1a</b>                    | <b>2a</b> | ПЛК ( <b>3a+4a</b> ) | Другие |
| H-Y                  | 96                   | 42                           | 12        | 40                   | 6      |
| H-ZSM-5              | 91                   | 39                           | 9         | 22                   | 30     |
| H-Y <sub>h</sub>     | 99                   | 58                           | 7         | 31                   | 4      |
| H-ZSM-5 <sub>h</sub> | 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<sub>h</sub> (58 %) и H-ZSM-5<sub>h</sub> (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

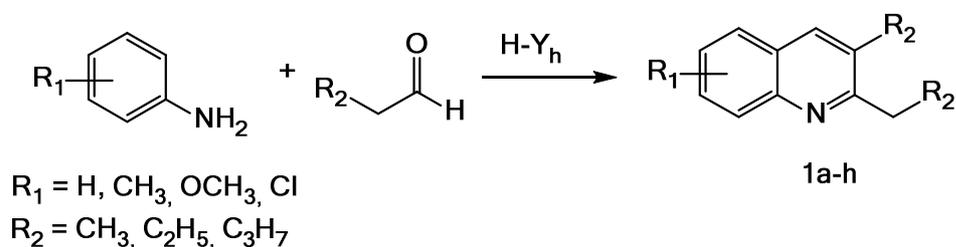
продуктов реакции из пор в реакционный объем; б) создают условия для образования таких объемных молекул, как алкилхинолины. Кроме того, присутствие в иерархических цеолитах более сильных кислотных центров, чем в микропористых образцах, позволяет селективнее получать 3-метил-2-этилхинолин (**1a**), поскольку 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<sub>h</sub> 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<sub>h</sub>; растворитель – хлорбензол; 6 ч; 200 °С).

При использовании в реакции альдегидов C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> (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 <sub>1</sub>     | R <sub>2</sub>                | Конверсия анилина, % | Выход <b>1</b> , % |
|---|--------------------|-------------------------------|----------------------|--------------------|
| 1 | H                  | CH <sub>3</sub>               | 99                   | <b>57 (a)</b>      |
| 2 | H                  | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | 98                   | <b>50 (b)</b>      |
| 3 | H                  | C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> | 99                   | <b>44 (c)</b>      |
| 4 | п-Cl               | CH <sub>3</sub>               | 88                   | <b>26 (d)</b>      |
| 5 | п-CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>               | 98                   | <b>50 (e)</b>      |
| 6 | п-OCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>               | 99                   | <b>41 (f)</b>      |
| 7 | м-OCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>               | 91                   | <b>30 (g)</b>      |
| 8 | о-OCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub>               | 92                   | <b>15 (h)</b>      |

Условия: 20 мас. % катализатора H-Y<sub>h</sub>, 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/кетонов 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<sup>-1</sup>, 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).

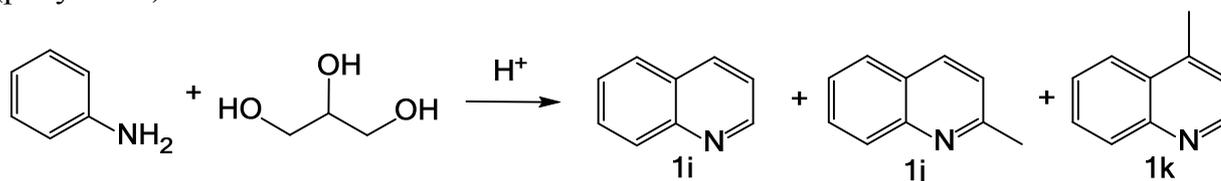


Рисунок 2 – Синтез хинолинов взаимодействием анилина с глицерином

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<sub>h</sub>(10), H-ZSM-5<sub>h</sub>(30) и H-ZSM-5<sub>h</sub> с разным составом исходных гранул (таблица 9).

Суммарный выход хинолинов, доля хинолина в хинолиновой фракции на образцах иерархических цеолитов H-ZSM-5<sub>h</sub>, стабильность работы катализаторов уменьшаются в следующем ряду: H-ZSM-5<sub>h</sub> > H-ZSM-5<sub>h</sub>(30) > H-ZSM-5<sub>h</sub>(10). Наиболее селективно (86%) хинолины образуются на цеолите H-ZSM-5<sub>h</sub> 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<sub>h</sub> 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 <b>1</b> , % |
|---------------------------|----------------------|------------------|-------------|-----------|----------|--|--------------------|
|                           |                      | <b>1i</b>        | <b>1j,k</b> | <b>2d</b> | «Другие» |  |                    |
| H-ZSM-5                   | 92                   | 44               | 18          | 16        | 22       | 71                                     | 57                 |
| H-ZSM-5 <sub>h</sub> (10) | 95                   | 45               | 24          | 5         | 26       | 65                                     | 66                 |
| H-ZSM-5 <sub>h</sub> (30) | 93                   | 68               | 12          | 4         | 16       | 85                                     | 74                 |
| H-ZSM-5 <sub>h</sub>      | 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<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub>, 1 ч

**Синтез хинолинов взаимодействием анилинов с 1,2-диолами C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>** 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<sub>h</sub> и H-ZSM-5<sub>h</sub>) 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.

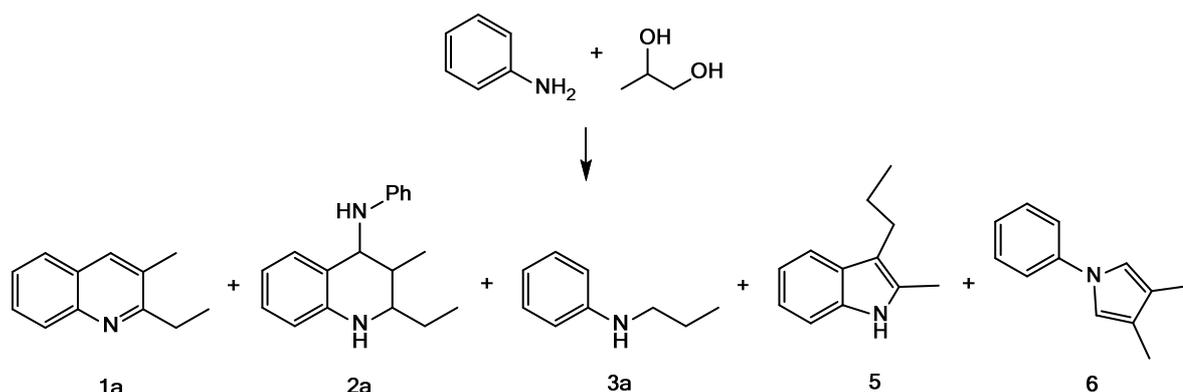


Рисунок 3 – Продукты взаимодействия анилина с 1,2-пропандиолом

Установлено, что в присутствии гранулированных иерархических цеолитов H-Y<sub>h</sub>, H-ZSM-5<sub>h</sub> 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<sub>h</sub> – 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<sub>h</sub>), 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,<br>% | Селективность, % |           |           |           |          |        |        |
|----------------------|-------------------------|------------------|-----------|-----------|-----------|----------|--------|--------|
|                      |                         | <b>1a</b>        | <b>2a</b> | <b>3a</b> | <b>5</b>  | <b>6</b> | легкие | другие |
| H-Y                  | 87                      | 20               | 3         | 22        | 28        | 12       | 0      | 15     |
| H-Y <sub>h</sub>     | 98                      | 20               | 7         | 13        | <b>35</b> | 7        | 0      | 18     |
| H-ZSM-5              | 75                      | <b>44</b>        | 4         | 21        | 18        | 2        | 0      | 11     |
| H-ZSM-5 <sub>h</sub> | 99                      | <b>60</b>        | 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<sub>h</sub>, 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<sub>h</sub> 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<sub>h</sub> 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<sub>h</sub>, 260 °С, анилин: 1,2-пропандиол = 1:3 моль/моль, хлорбензол, 9 ч; индол (**5**) – 55% в присутствии 10 % мас. H-Y<sub>h</sub>, 260 °С; анилин: 1,2-пропандиол = 1:5 моль/моль; 6 ч; пиррол (**6**) – 58% в присутствии 10 % мас. H-ZSM-5<sub>h</sub>, 260 °С, анилин: 1,2-пропандиол = 1:5 моль/моль; 9 ч.

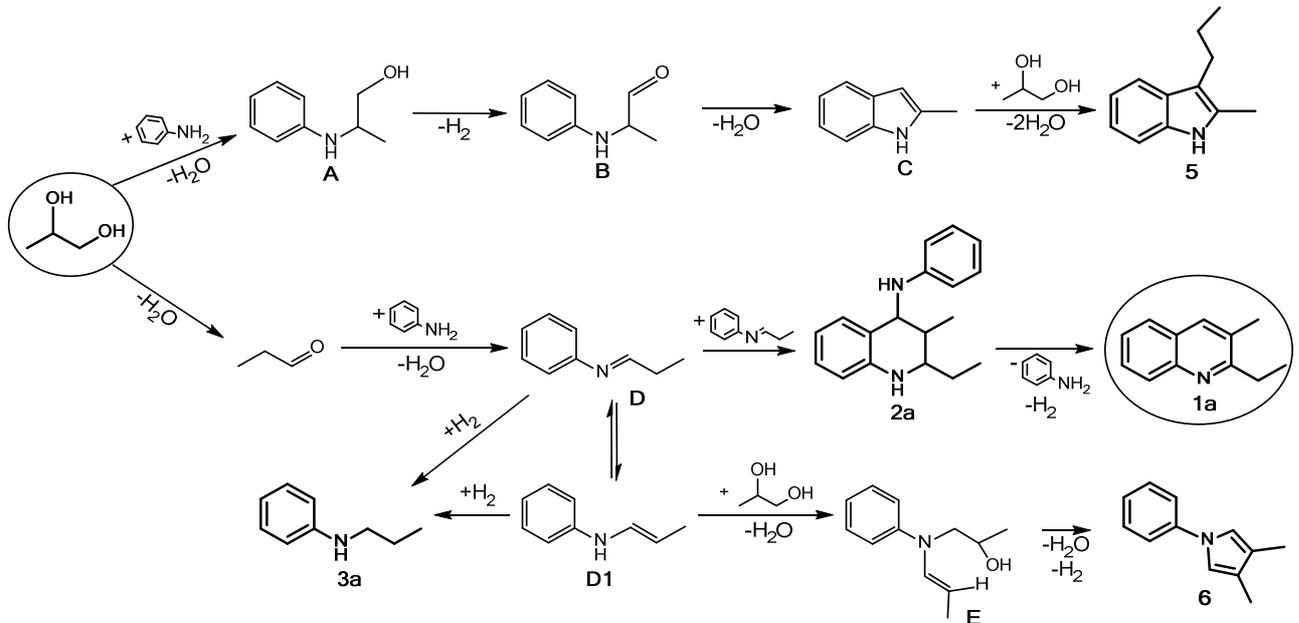
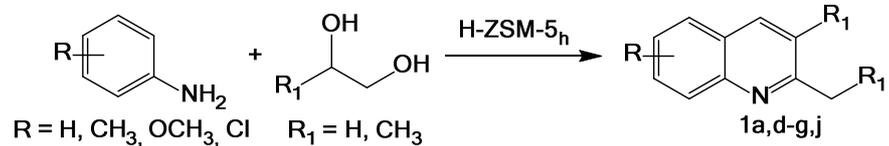


Рисунок 4 – Возможные маршруты реакции анилина с 1,2-пропандиолом

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 <sub>1</sub>  | Конверсия анилина, % | Выход <b>1</b> , % |
|---|--------------------|-----------------|----------------------|--------------------|
| 1 | H                  | H               | 65                   | <b>9 (j)</b>       |
| 2 | H                  | CH <sub>3</sub> | 99                   | <b>60 (a)</b>      |
| 3 | п-Cl               | CH <sub>3</sub> | 90                   | <b>48 (d)</b>      |
| 4 | п-CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub> | 92                   | <b>57 (e)</b>      |
| 5 | п-OCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | 80                   | <b>54 (f)</b>      |
| 6 | м-OCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | 67                   | <b>17 (g)</b>      |
| 7 | о-OCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | 25                   | -                  |

Условия: 260 °С, анилин: 1,2-пропандиол = 1:3 моль/моль; 10 % мас. катализатора H-ZSM-5<sub>h</sub>, 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<sup>-1</sup>, 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<sub>h</sub> с иерархической пористой структурой, промотированные оксидами Ni, Co, Cu, Zn. В качестве образцов сравнения использовали исходный цеолит Na-Y<sub>h</sub> и цеолит H-Y<sub>h</sub> (таблица 12).

Максимальная конверсия анилина и суммарная селективность по хинолинам (49 и 63 %, соответственно) получены в присутствии образца ZnO/Na-Y<sub>h</sub>, 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<sub>h</sub>, 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<sup>-1</sup>.

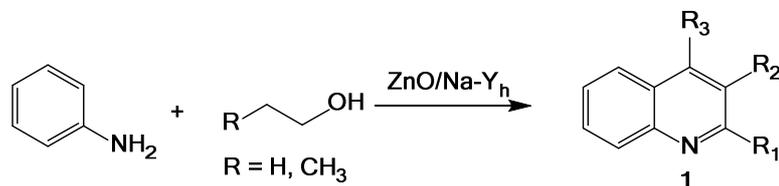
Таблица 12 – Каталитические свойства образцов цеолита Na-Y<sub>h</sub>, промотированных оксидами металлов, в реакции анилина с *n*-пропанолом

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

Условия: 480°С, анилин : *n*-пропанол = 1:2 моль/моль; объемная скорость подачи сырья 0.5 ч<sup>-1</sup>; 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 <sub>3</sub> | 49                   | 63               | 37        | X : 2- и 3-MeX : диMeX : ЭтX : MeЭтX =<br>= 7,5 : 12,5 : 3,5 : 1 : 7 |

Условия: катализатор ZnO/Na-Y<sub>h</sub>, 480°C, анилин : спирт = 1:2 моль/моль; 0.5 ч<sup>-1</sup>; 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 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>** 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<sup>-1</sup>, 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».

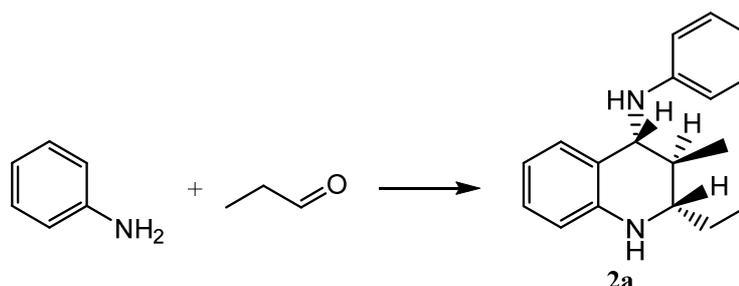


Рисунок 5 – Взаимодействие анилина с пропионовым альдегидом с образованием тетрагидрохинолинамина **2a**

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 <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C спектроскопии и подтверждена данными рентгеновской дифрактометрии (рисунок 6).

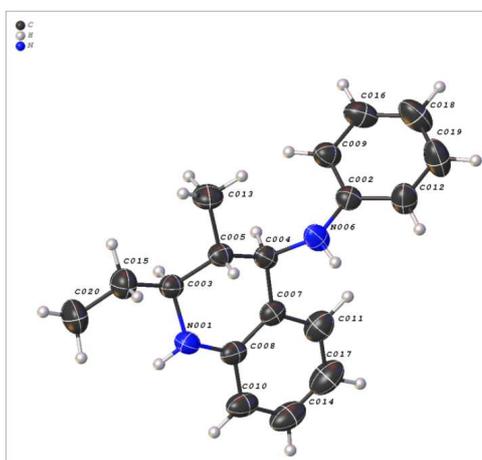


Рисунок 6 – Структура (2*S*, 3*S*, 4*R*)-3-метил-2-этил-*N*-фенил-1,2,3,4-тетрагидро-4-хинолинамина (**2a**) в кристалле (CCDC-1846969)

В ходе синтеза изучения каталитических свойств иерархических цеолитов H-Y<sub>h</sub> и H-ZSM-5<sub>h</sub> 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<sub>h</sub> (55 %), на цеолите H-ZSM-5<sub>h</sub> 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<sup>-1</sup>).

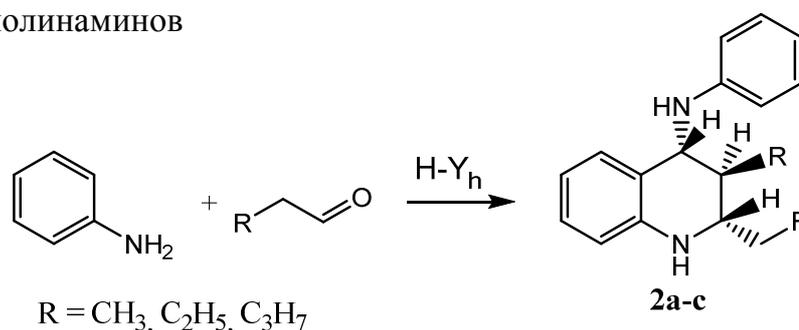
При вовлечении в реакцию альдегидов C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> получены (2*S*, 3*S*, 4*R*)-2,3-диалкил-*N*-фенил-1,2,3,4-тетрагидро-4-хинолинамины (**2b,c**) с выходами 54-59 % (таблица 15).

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 <sub>h</sub>     | 92           | 55   | 11                                  | 34     |
| H-ZSM-5 <sub>h</sub> | 89           | 49   | 3                                   | 48     |

Условия: 250°C; анилин: альдегид = 1:2 моль/моль; объемная скорость подачи сырья 7 ч<sup>-1</sup>

Таблица 15 – Взаимодействие анилина с альдегидами с образованием тетрагидрохинолинаминов



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

Условия: катализатор H-Y<sub>h</sub>, 250°C; анилин: альдегид = 1:2 моль/моль; объемная скорость подачи сырья 7 ч<sup>-1</sup>

**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<sup>-1</sup>, в течение 2 ч, в атмосфере азота.

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

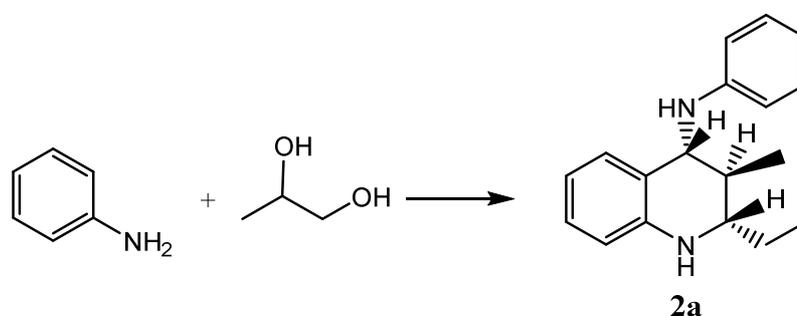


Рисунок 8 – Взаимодействие анилина с 1,2-пропандиолом с образованием тетрагидрохинолинамина (2*a*)

Установлено, что более высокая степень превращения анилина достигнута на цеолите H-Y<sub>h</sub> (95 %), однако наиболее селективно ТГХА (**2a**) образуется на цеолите H-ZSM-5<sub>h</sub> (85%), в то время как на цеолите H-Y<sub>h</sub> 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

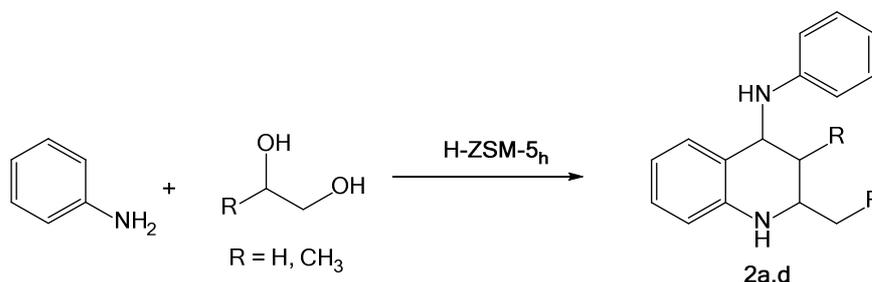
| Катализатор          | Конверсия анилина, % | Селективность, %   |                                     |        | Содержание (2 <i>S</i> , 3 <i>S</i> , 4 <i>R</i> )-ТГХА в смеси изомеров, % |
|----------------------|----------------------|--------------------|-------------------------------------|--------|---|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

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

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<sup>-1</sup>).

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

Условия: катализатор H-ZSM-5<sub>h</sub>, 350 °С, анилин:1,2-диол = 1:3 моль/моль, 1 ч<sup>-1</sup>

## 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 C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> с анилином и его производными в присутствии иерархического цеолита H-Y<sub>h</sub> 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<sub>h</sub>, 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<sub>h</sub> уменьшается в следующем ряду: H-ZSM-5<sub>h</sub> > H-ZSM-5<sub>h</sub>(30) > H-ZSM-5<sub>h</sub>(10). Наиболее селективно (86%) хинолины образуются на цеолите H-ZSM-5<sub>h</sub> 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<sub>h</sub>(30) и H-ZSM-5<sub>h</sub>(10), в присутствии которых конверсия анилина резко снижалась через 3-4 ч. Кроме того, цеолит H-ZSM-5<sub>h</sub> показал стабильную работу в течение 4-х циклов работы с регенерацией.

Повышению стабильности действия цеолита H-ZSM-5<sub>h</sub> 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<sub>h</sub> преимущественно образуется 3-метил-2-этил-хинолин (селективность 60%), или 3,4-диметил-1-фенил-1H-пиррол (селективность 58%). На цеолите H-Y<sub>h</sub> 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<sub>h</sub> (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<sub>h</sub> / H-ZSM-5<sub>h</sub>, соответственно. Выходы продуктоу (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<sub>h</sub> 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).*