

На правах рукописи



Артемьева Анна Сергеевна

**СИНТЕЗ ХИНОЛИНОВ В ПРИСУТСТВИИ
ГРАНУЛИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОВ FAU И MFI
С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ**

1.4.14. Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа-2025

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, ведущий научный сотрудник лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

Официальные оппоненты: **Долуда Валентин Юрьевич**
доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой химии и технологии полимеров Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственной технической университет»

Пономарева Ольга Александровна
кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник лаборатории адсорбции и катализа Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «**Уфимский университет науки и технологий**» (г. Уфа)

Защита диссертационной работы состоится «18» июня 2025 года в 14⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.1.218.02 на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук по адресу: 450075, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 141 (ИНК УФИЦ РАН, зал заседаний). Тел./факс: (347) 2356066. E-mail: dissovetioh@xmail.ru.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 450075, Республика Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 141.

С текстом диссертации можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук и на официальном сайте Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук (ufaras.ru) по адресу: http://ufaras.ru/wp-content/uploads/2025/03/ArtemievaAS_Dissertaciya.pdf

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.1.218.02,
доктор химических наук, доцент



Травкина О.С.

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, органических светодиодов (OLED).

Существующая за рубежом промышленная технология получения хинолинов основана на их выделении из каменноугольной смолы. Технология характеризуется высокими затратами на выделение целевых продуктов в связи с их низким содержанием в смоле (до 0,7 %), использованием опасных растворителей, наличием кислых и солевых стоков, низким качеством продуктов 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 реакциях карбонильных соединений с ароматическими аминами, катализируемых кислотами или основаниями. Использование гомогенных катализаторов приводит к многостадийности процесса, трудности отделения продуктов от катализатора, появлению вредных стоков, а нестабильность карбонильных соединений создает ряд сложностей при их хранении и использовании. Поэтому перспективными методами получения синтетических хинолиновых оснований в настоящее время считаются однореакторные синтезы с использованием доступных, дешевых и стабильных спиртов и гетерогенных катализаторов, в том числе цеолитных. Однако применение описанных в литературе традиционных цеолитов в синтезе хинолинов может быть затруднено из-за блокировки микропор объемными молекулами целевых продуктов, что приводит к быстрой дезактивации катализатора. Кроме того, микропористая структура может затруднять образование объемных молекул хинолинов.

Таким образом, отсутствие в России технологий получения синтетических промышленно значимых хинолиновых оснований и их производства, высокая потребность в указанных соединениях, в том числе для получения 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. Использование гетерогенных катализаторов, в том числе цеолитных, в синтезе хинолинов описано в незначительном количестве

работ. Большая часть исследований выполнена в присутствии микропористых цеолитов. Каталитические системы на основе гранулированных цеолитов с иерархической пористой структурой для синтеза хинолинов реакциями анилинов со спиртами на момент начала наших исследований не были известны.

Цель исследования – разработка эффективных гетерогенно-каталитических способов получения хинолинов реакциями спиртов с анилином и его производными в присутствии каталитических систем на основе гранулированных цеолитов с иерархической пористой структурой FAU (Y_h) и MFI (ZSM-5 $_h$).

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Изучение каталитических свойств микропористых и иерархических цеолитов Y и ZSM-5 в реакциях спиртов (одноатомных 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 проведения реакций на состав и выход образующихся продуктов.

Научная новизна. Впервые исследованы каталитические свойства гранулированных цеолитов с иерархической пористой структурой Y_h , ZSM-5 $_h$ в реакциях анилина и его производных с одноатомными и многоатомными спиртами, проходящих с образованием хинолина, алкилхинолинов, алкилтетрагидрохинолинаминов, 3,4-диметил-1-фенил-1Н-пиррола, 2-метил-3-*n*-пропил-1Н-индола. Хинолины и алкилтетрагидрохинолинамины получены с выходом до 78 %, 4-диметил-1-фенил-1Н-пиррол и 2-метил-3-*n*-пропил-1Н-индол – до 54 %.

Установлено, что иерархические цеолиты проявляют более высокую активность, селективность и стабильность по сравнению с микропористыми цеолитами того же структурного типа, что обусловлено присутствием мезо- и макропор, обеспечивающих диффузию реагентов к активным центрам внутри пор цеолитов и продуктов реакции из пор в реакционный объем, а также создающих условия для образования объемных молекул хинолинов.

Установлено влияние состава исходных гранул цеолита H-ZSM-5 $_h$ на их каталитические свойства в реакции анилина с глицерином: максимальной активностью и селективностью в синтезе хинолина обладает катализатор, синтезированный из гранул, содержащих 60 % микропористого цеолита H-ZSM-5 и 40 % аморфного алюмосиликата. Это обусловлено наличием наноразмерных кристаллов и наибольшим объемом мезопор в образце.

Впервые показано, что в реакции анилина с 1,2-пропандиолом максимальную конверсию ($K = 99 \%$) и селективность по 3-метил-2-этилхиолину ($S = 60 \%$) проявляет цеолит H-ZSM-5_h (автоклав, 260 °С, анилин : 1,2-пропандиол = 1:3 моль/моль; массовая доля катализатора 10 %, хлорбензол, 9 ч).

Выявлено, что активность и селективность модифицированных цеолитов Me_xO_y/Na-Y_h, (Me = Co, Ni, Cu, Zn) в синтезе хинолинов реакцией анилина с *n*-пропанолом зависит от природы введенного металла и силы/концентрации кислотных центров катализатора. Максимальная селективность по хинолинам ($S = 63 \%$ при конверсии анилина $K = 49 \%$) достигнута на образце, промотированном ZnO и обладающем низкой концентрацией слабых кислотных центров (ZnO/Na-Y_h).

Впервые осуществлен синтез алкил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-4-аминов, 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индола и 3,4-диметил-1-фенил-1H-пиррола реакцией анилина с 1,2-диолами. Обнаружено влияние структурного типа цеолита и условий реакции на направление реакции анилина с 1,2-пропандиолом. На цеолите H-ZSM-5_h образуется преимущественно 3-метил-2-этилхиолин (S до 60 %), на цеолите H-Y_h – 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индол (S до 55 %). Выявлено, что растворитель оказывает влияние на селективность образования продуктов в циклоконденсации анилина с 1,2-пропандиолом под действием цеолита H-ZSM-5_h: в бензоле образуется 3,4-диметил-1-фенил-1H-пиррол (S до 58 %), при проведении реакции в среде хлорбензола – 3-метил-2-этилхиолин (S до 60 %). Показано, что при замене автоклава на проточную установку со стационарным слоем катализатора основным продуктом реакции анилина с 1,2-пропандиолом является 3-метил-2-этил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-4-амин (S до 85 %).

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретическое значение работы состоит в разработке нового подхода к синтезу ряда промышленно важных азогетероциклических соединений, основанного на применении в качестве катализаторов гранулированных цеолитов с иерархической пористой структурой Y_h и ZSM-5_h. Разработаны способы управления активностью и селективностью каталитических систем в синтезе хинолинов и других N-гетероциклов реакциями спиртов с анилинами.

Практическая значимость работы заключается в том, что разработаны перспективные гетерогенно-каталитические способы получения практически значимых хинолина, алкилхинолинов, алкилтетрагидрохиолинаминов, 4-диметил-1-фенил-1H-пиррола и 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индола реакциями анилина с многоатомными спиртами в присутствии гранулированных цеолитов H-Y_h, H-ZSM-5_h с иерархической пористой структурой, обеспечивающие выходы целевых продуктов

до 78 %. Способы защищены патентами РФ №№ 2697876, 2786740, 2797946, 2803740, 2808560, 2830162, 2831365.

Методология и методы исследования. Методология работы построена на использовании новых каталитических систем, созданных на основе гранулированных цеолитов с иерархической пористой структурой, в реакциях спиртов с анилинами для синтеза хинолинов. Анализ и идентификация полученных продуктов каталитических превращений выполнены с использованием высокоэффективной жидкостной хроматографии, хромато-масс-спектрометрии, одномерной и двумерной ЯМР ^1H и ^{13}C - спектроскопии.

Исследования физико-химических свойств катализаторов проводились с использованием следующих методов: рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, спектрофотометрия в УФ и видимой областях, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, ртутная порометрия, сканирующая электронная микроскопия, ИК-спектроскопия адсорбированного пиридина.

Положения, выносимые на защиту:

- физико-химические свойства новых катализаторов на основе гранулированных цеолитов с иерархической пористой структурой Y_h , ZSM-5 $_h$;
- каталитические свойства гранулированных цеолитов с иерархической пористой структурой в реакциях спиртов с анилином и его производными;
- зависимость каталитических свойств цеолитов Y_h , ZSM-5 $_h$ от их физико-химических характеристик (химического состава; природы, концентрации и силы активных центров; характеристик пористой структуры; морфологии) в реакциях анилина со спиртами;
- условия синтеза хинолинов и других N-гетероциклов, позволяющие получать целевые продукты с максимальным выходом.

Степень достоверности результатов и апробация работы. 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 Международных конференциях молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники» (Уфа, 2021-2023); Международных конференциях «Химия нефти и газа» (Томск, 2022, 2024); XXIV

Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2023); IV Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Казань, 2021); Всероссийских цеолитных конференциях «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Грозный, 2021; Москва, 2024); Всероссийских молодежных конференциях «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений» (Уфа, 2021-2023 гг.) и др.

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus и РИНЦ, 25 тезисов докладов конференций, получено 7 патентов на изобретения.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ ВАК РФ, а именно следующим пунктам: п.3 (поиск и разработка новых катализаторов и каталитических композиций, усовершенствование существующих катализаторов для проведения новых химических реакций, ускорения известных реакций и повышения их селективности), п.5 (строение и физико-химические свойства катализаторов).

Личный вклад автора состоит в анализе научной литературы по теме исследования, проведении экспериментальных исследований, анализе, обобщении и интерпретации полученных результатов, их апробации на конференциях, активном участии в оформлении публикаций по теме работы.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка литературы и трех приложений. Общий объем работы 140 страниц, включая список литературы (161 наименование), 23 рисунка, 35 схем и 15 таблиц.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность научному руководителю д.х.н. Григорьевой Н.Г. за помощь при постановке цели и задач исследования, интерпретации полученных результатов; зав. лабораторией, 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 исследований синтезированных соединений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность диссертационного исследования, сформулированы цель и задачи работы, ее новизна и практическая значимость. В **1-ой главе** (литературный обзор) приведена информация о применении и способах получения хинолинов, в т.ч. с использованием цеолитов. Во **2-ой главе** обсуждаются физико-химические характеристики синтезированных катализаторов. В **3-ей главе** показаны результаты исследования каталитических свойств цеолитов. В **4-ой главе** описаны условия синтеза и постсинтетических обработок цеолитных катализаторов, методы исследования их физико-химических свойств, 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 в разных соотношениях (Таблица 1). Гранулированный цеолит Na-Y_h синтезировали аналогично цеолиту Na-ZSM-5_h с использованием в качестве аморфного связующего материала метакаолин.

В H-форму цеолиты переводили путем обмена катионов Na⁺ на NH₄⁺ с последующей термообработкой при 550 °C 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, Co₃O₄/Na-Y_h, CuO/Na-Y_h), получали капиллярной пропиткой исходного цеолита Na-Y_h растворами соответствующих нитратов. После пропитки образцы выдерживали в закрытых бюксах, затем подвергали термообработке в воздухе. Массовое содержание оксидов составило 2,9 % NiO, 3,1 % Co₃O₄, 2,9 % CuO, 2,9 % ZnO.

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

Физико-химические характеристики цеолитов исследовали методами рентгенофлуоресцентного анализа, РСА и РФА, спектрофотометрии в УФ и видимой областях, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, ртутной порометрии, 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 массовую долю 10-60 % 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	X, %	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

X – массовая доля цеолита в исходных гранулах;
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 (Рисунок 1) с длиной большей стороны от 70 до 100 нм. Образцы H-ZSM-5_h представляют собой сростки исходных 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.

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

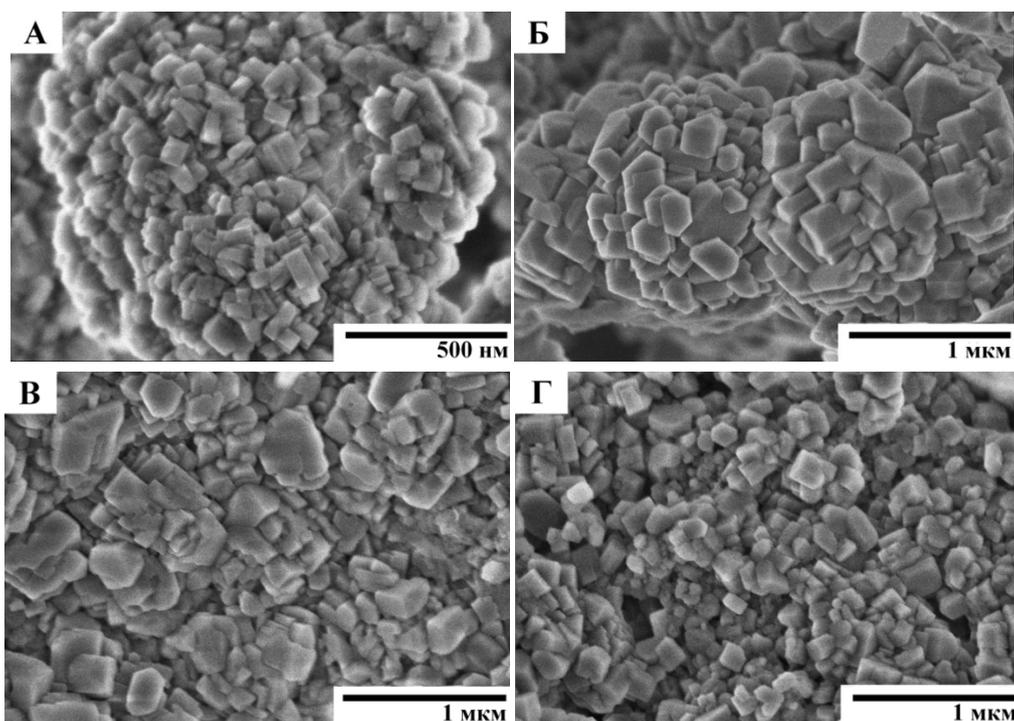


Рисунок 1 – Снимки СЭМ образцов: (А) H-ZSM-5, (Б) H-ZSM-5_h(10), (В) H-ZSM-5_h(30) и (Г) H-ZSM-5_h

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

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-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

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

Катализатор	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-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_{БЭТ} – удельная поверхность по методу БЭТ;
V_{микро}, V_{мезо}, V_{макро} и V_{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_h составляет

93 % ($\text{Si}/\text{Al} = 3,6$). Гранулированный цеолит H-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 (Рисунок 2), их средний размер составляет около 2 мкм. В иерархическом образце H-Y_h присутствуют агломераты 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).

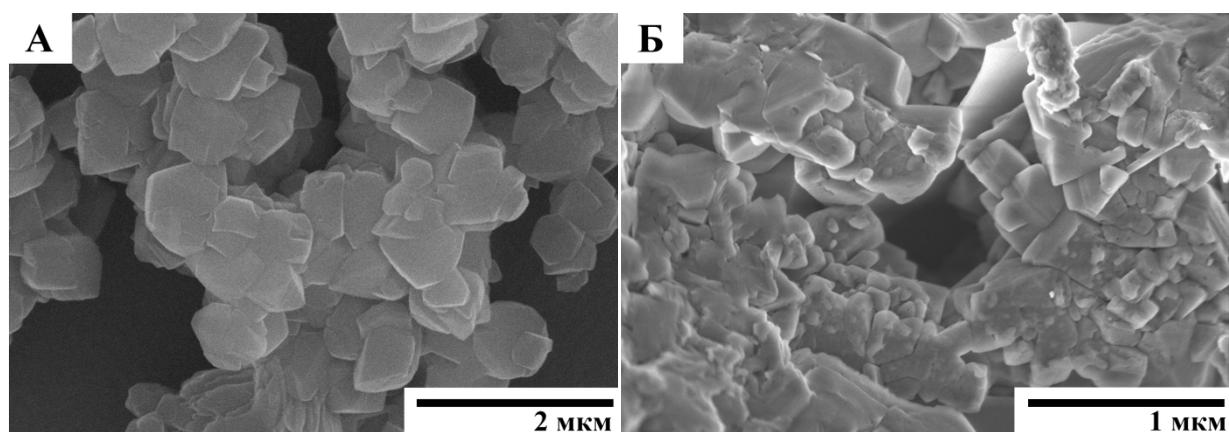


Рисунок 2 – Снимки СЭМ образцов цеолитов (А) H-Y ; (Б) H-Y_h

Таблица 4 – Концентрации ЛКЦ и БКЦ 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 , $\text{ZnO}/\text{Na-Y}_h$, $\text{NiO}/\text{Na-Y}_h$, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Na-Y}_h$, $\text{CuO}/\text{Na-Y}_h$* представлены в Таблице 5.

Согласно данным РФА, для цеолита Na-Y_h характерна степень кристалличности, близкая к 100 %. Для всех металлсодержащих образцов сигналы фаз оксидов отсутствуют, что обусловлено, по-видимому, их малым содержанием и высокой дисперсностью.

Таблица 5 – Физико-химические характеристики цеолитов Na-Y_h

Катализатор	Массовая доля оксида, %	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
Na-Y _h	-	627	0,30	0,05	0,15	0,50
NiO/Na-Y _h	2,9	586	0,28	0,05	0,16	0,49
Co ₃ O ₄ /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_{БЭТ} – удельная поверхность по методу БЭТ; V_{микро}, V_{мезо}, V_{макро} и V_{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 кислотности металлсодержащих образцов 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 ЛКЦ и БКЦ модифицированных цеолитов Na-Y_h

Образец	Концентрация кислотных центров, мкмоль пиридина·г ⁻¹					
	БКЦ			ЛКЦ		
	150°C	250°C	350°C	150°C	250°C	350°C
Na-Y _h	9	0	0	548	22	9
Co ₃ O ₄ /Na-Y _h	6	0	0	555	14	0
NiO/Na-Y _h	7	0	0	569	21	11
CuO/Na-Y _h	14	0	0	479	78	31
ZnO/Na-Y _h	14	5	0	300	32	6

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 Каталитические свойства цеолитов в синтезе хинолинов

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 °С, мольном соотношении анилин : глицерин = 1:2, объемной скорости подачи анилина 0,2 ч⁻¹.

Реакция протекает с образованием хинолина (**1a**) и 2-, 4-метилхинолинов (**1b, c**) (Схема 1).

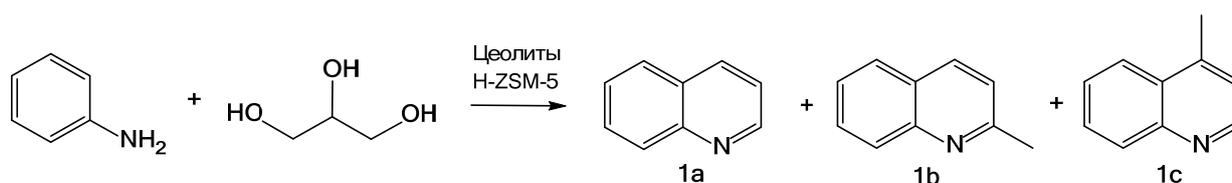


Схема 1 – Синтез хинолинов взаимодействием анилина с глицерином

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

Реакцию осуществляли в присутствии гранулированных иерархических цеолитов H-ZSM-5_h(10), H-ZSM-5_h(30) и H-ZSM-5_h с разным составом исходных гранул (Таблицы 1, 7).

Таблица 7 – Синтез хинолинов в присутствии образцов цеолитов H-ZSM-5

Катализатор	Конверсия анилина, %	Селективность, %				Доля хинолина в хинолиновой фракции, %	Выход 1 , %
		1a	1b, c	2a, a'	«Другие»		
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 реакции: анилин:глицерин = 1:2 моль/моль; водный раствор глицерина с массовой долей 20 %, 450 °С, 0,2 ч⁻¹ (по анилину)

Суммарный выход хинолинов, доля хинолина в хинолиновой фракции снижаются в 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 заправки, при этом селективность по хинолину составляет 81 %.

Исследована стабильность работы иерархических цеолитов H-ZSM-5_h(10), H-ZSM-5_h(30) и H-ZSM-5_h (условия реакции: анилин : глицерин = 1:2 моль/моль, 450 °С, 0,2 ч⁻¹ (анилин)). Цеолит H-ZSM-5_h демонстрирует высокую стабильность действия в течение 9 ч работы (снижение конверсии анилина на 2 %). Цеолиты H-ZSM-5_h(10) и H-ZSM-5_h(30) менее стабильны и теряют активность уже через 3-4 ч (Рисунок 3). За 9 часов селективность по хинолинам (**1a-c**) на цеолите H-ZSM-5_h снижается от 86 до 66 %. В присутствии образцов H-ZSM-5_h(30) и H-ZSM-5_h(10) состав продуктов изменяется значительно быстрее (Рисунок 3).

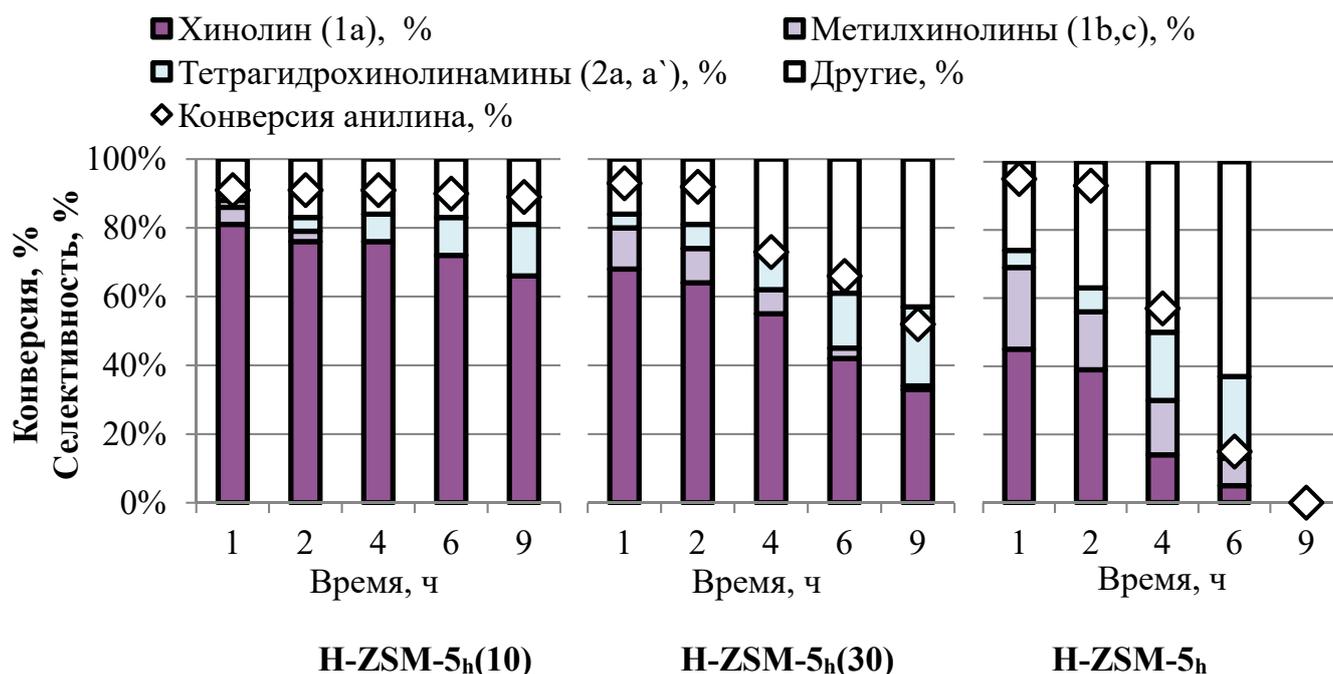


Рисунок 3 – Изменение конверсии анилина и селективности по продуктам реакции Скраупа во времени в присутствии иерархических цеолитов H-ZSM-5_h

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

Таким образом, повышению селективности по хинолинам и стабильности действия цеолита H-ZSM-5_h способствует оптимальное сочетание в структуре микро-, мезо- и макропор, а также наличие наноразмерных кристаллов.

Синтез хинолинов и других N-гетероциклов взаимодействием анилинов с 1,2-диолами C₂-C₃ осуществляли: а) в автоклаве в следующих условиях: 160-280 °С, анилин : 1,2-диол = 1 : 1-10 моль/моль, 2-20 % катализатора, 1-12 ч, в растворителе (хлорбензол, бензол) и без; б) проточном реакторе со стационарным слоем

катализатора при 300–400 °С, мольном соотношении анилин : 1,2-диол = 1:1-4; 0,5-2,0 ч⁻¹.

Подробно изучены каталитические свойства микропористых (Н-У и Н-ZSM-5) и гранулированных иерархических (Н-У_h и Н-ZSM-5_h) цеолитов в синтезе 3-метил-2-этилхинолина (**1d**) реакцией анилина с 1,2-пропандиолом (Схема 2).

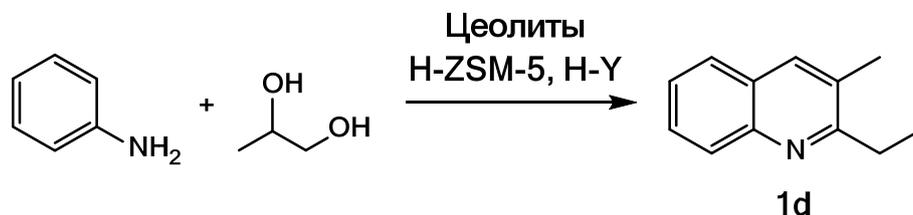


Схема 2 – Синтез 3-метил-2-этилхинолина (**1d**) реакцией анилина с 1,2-пропандиолом

Кроме основного продукта реакции (3-метил-2-этилхинолина **1d**), в реакционной массе идентифицирован прекурсор хинолина (**1d**) – 3-метил-2-этил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амин (**2b**), 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индол (**3**), 3,4-диметил-1-фенил-1H-пиррол (**4**), N-пропиланилин (**5**), а также продукты превращения пропаналя и тяжелые соединения, обозначенные как "другие". Соединения (**2b**), (**3**), (**4**) в указанной реакции получены впервые.

Установлено, что в присутствии гранулированных иерархических цеолитов Н-У_h, Н-ZSM-5_h конверсия анилина выше (98 и 99 %, соответственно), чем на соответствующих микропористых образцах Н-У, Н-ZSM-5 (87 и 75 %) (Таблица 8). Максимальная селективность по хинолину (**1d**) достигнута на иерархическом цеолите Н-ZSM-5_h – 60 %, на микропористом цеолите Н-ZSM-5 селективность ниже – 44 %. Цеолиты Н-У показали низкую селективность в реакции образования хинолина **1d** (20 %), на них преобладает индол (**3**) с селективностью 28-35 %.

Таблица 8 – Сравнение каталитических свойств микропористых и иерархических цеолитов в реакции анилина с 1,2-пропандиолом

Катализатор	Конверсия анилина, %	Селективность, %					
		1d	2b	3	4	5	Другие
Н-У	87	20	3	28	12	22	15
Н-У _h	98	20	7	35	7	13	18
Н-ZSM-5	75	44	4	18	2	21	11
Н-ZSM-5 _h	99	60	0	2	0	8	30

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

Показано, что направление реакции анилина с 1,2-пропандиолом зависит от формоселективности цеолита (Схема 3). Предполагается, что на сильных БКЦ цеолита H-ZSM-5_h, расположенных внутри микропор цеолита (0,51 x 0,55 нм; 0,53 x 0,56 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 (**1d**) и продуктов (**2b**), (**4**), (**5**).

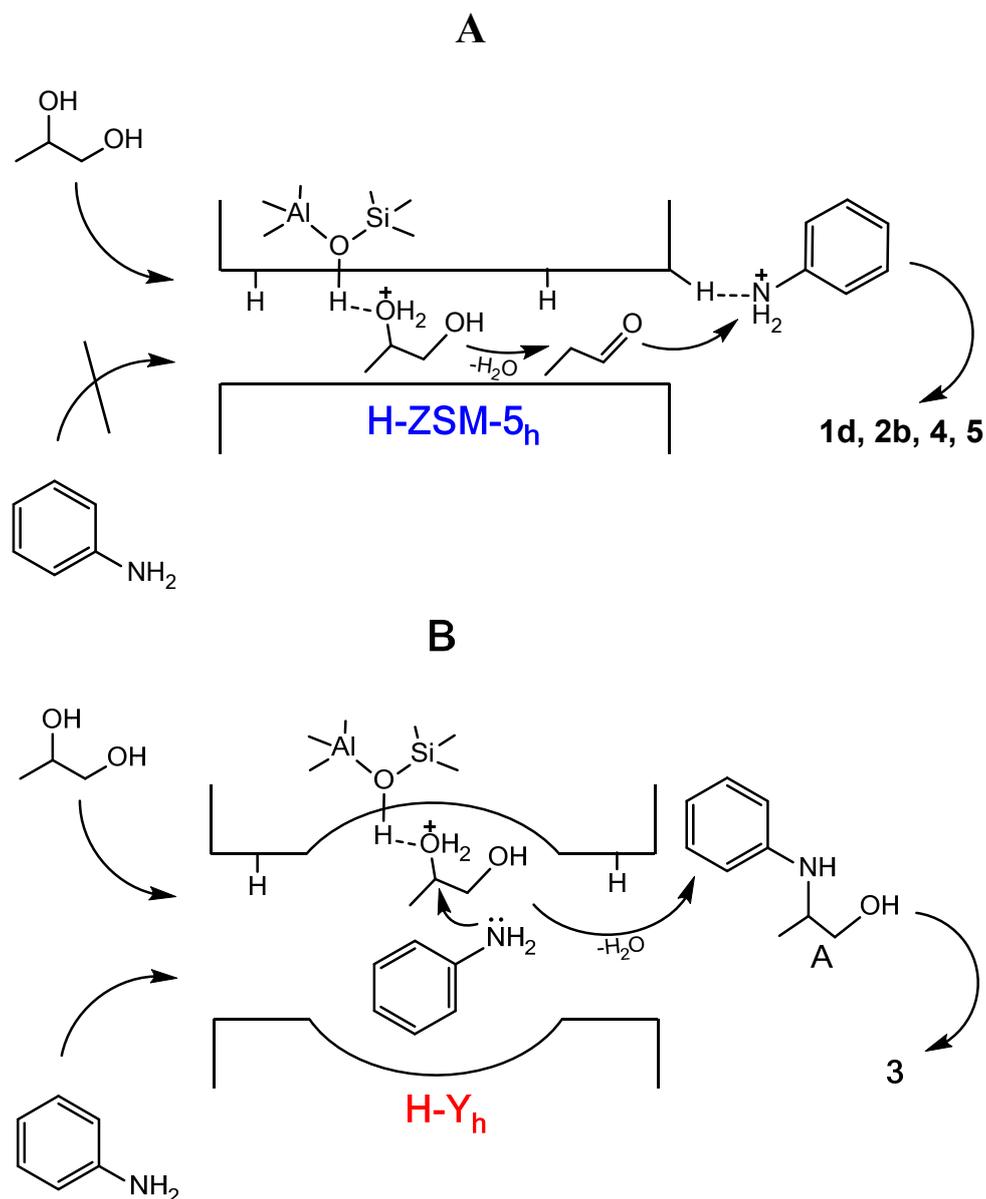


Схема 3 – Влияние формоселективности цеолитов на направление реакции анилина с 1,2-пропандиолом

Внутри более широких микропор (чем в цеолите H-ZSM-5_h) цеолита H-Y_h (0,74 x 0,74 нм, α-полость 1,2 нм) сильные кислотные центры 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-*n*-пропил-1H-индол (**3**) через указанный маршрут.

В результате исследования влияния условий реакции на конверсию анилина и селективность по продуктам определены условия образования хинолина (**1d**), индола (**3**), пиррола (**4**) и ТГХА (**2b**) с максимальной селективностью (Схема 4): **хинолин (1d)** – 60 % в присутствии 10 % H-ZSM-5_h, 260 °С, анилин : 1,2-пропандиол = 1:3 моль/моль, хлорбензол, 9 ч; **индол (3)** – 55 % в присутствии 10 % H-Y_h, 260 °С; анилин : 1,2-пропандиол = 1:5 моль/моль; 6 ч; **пиррол (4)** – 58 % в присутствии 10 % H-ZSM-5_h, 260 °С, анилин : 1,2-пропандиол = 1:5 моль/моль, бензол, 9 ч; **ТГХА (2b)** – 85 % в присутствии H-ZSM-5_h; анилин : 1,2-пропандиол = 1:3 моль/моль, 350 °С, объемная скорость подачи сырья 1 ч⁻¹).

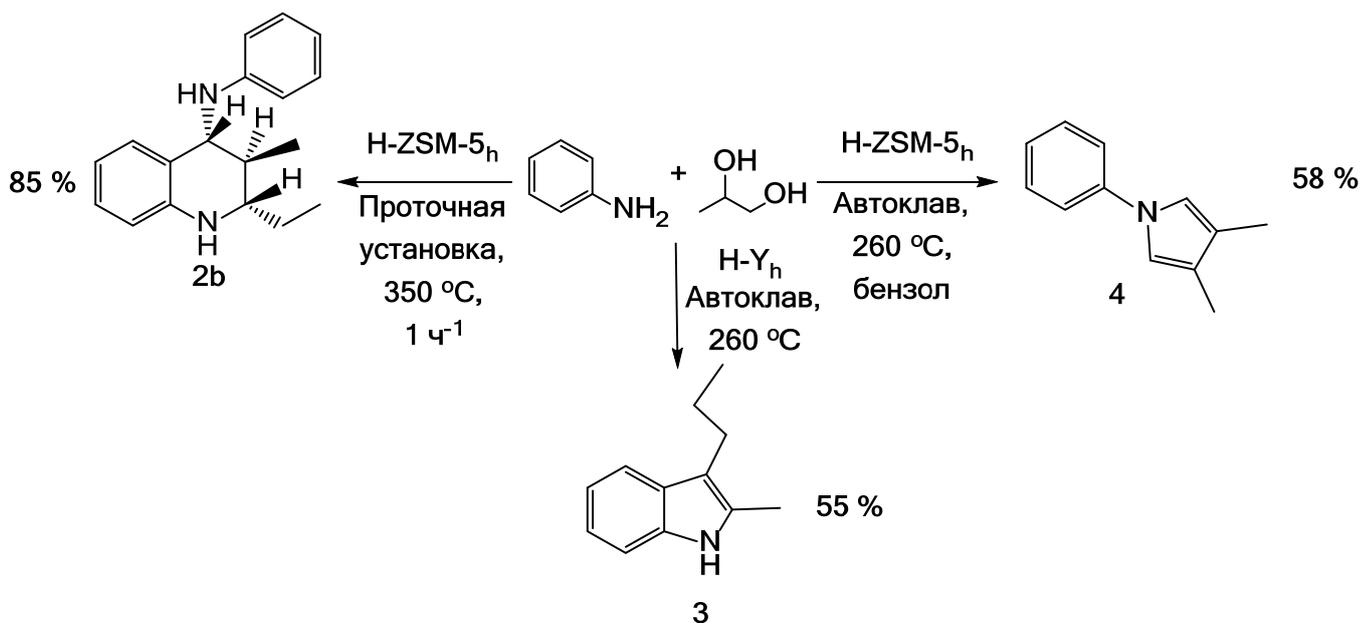
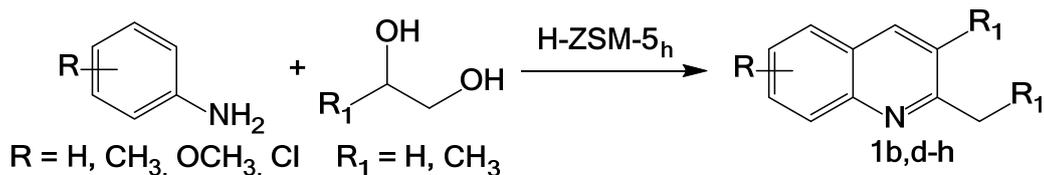


Схема 4 – Условия получения продуктов **2b**, **3**, **4** на цеолитах

Вовлечение в реакцию с 1,2-пропандиолом производных анилина приводит к изменению селективности по хинолинам (**1d-h**) (25-68 %) и конверсии ароматических аминов (67-99 %) в разной степени, что обусловлено электронными эффектами заместителей. При использовании в реакции гомолога 1,2-пропандиола – **этандиола** – степень превращения анилина снижается до 65 %, наблюдает низкая селективность по хинолину **1b** (14 %) (Таблица 9).

Таблица 9 – Синтез хинолинов реакцией анилинов с 1,2-диолами



№	R	R ₁	Конверсия анилина, %	Селективность 1, %
1	H	H	65	14 (b)
2	H	CH ₃	99	60 (d)
3	п-Cl	CH ₃	90	53 (e)
4	п-CH ₃	CH ₃	92	62 (f)
5	п-OCH ₃	CH ₃	80	68 (g)
6	м-OCH ₃	CH ₃	67	25 (h)
7	о-OCH ₃	CH ₃	25	-

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

Синтез хинолинов взаимодействием анилина с одноатомными спиртами

проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора (1,0 г) в следующих условиях: 390–510 °С; анилин : спирт = 1:1-5 моль/моль; 0,2–1,0 ч⁻¹.

В составе продуктов реакции анилина с *n*-пропанолом идентифицированы 3-метил-2-этилхинолин (**1d**) и прочие хинолины (2-метилхинолин, 3-метилхинолин, 2-этилхинолин, 2,3-диметилхинолин) (Схема 5), *N*-алкиланилины (*N*-пропиланилин (**5**), *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»).

Схема 5 – Синтез хинолинов реакцией анилина с *n*-пропанолом

Реакцию осуществляли в присутствии образцов гранулированного цеолита Na-Y_h с иерархической пористой структурой, промотированных NiO, Co₃O₄, CuO, ZnO. В качестве образцов сравнения использовали исходный цеолит Na-Y_h и цеолит H-Y_h (Таблица 10).

Таблица 10 – Каталитические свойства образцов цеолита Na-Y_h, промотированных оксидами металлов, в реакции анилина с *n*-пропанолом

Катализатор	Конверсия анилина, %	Селективность, %		
		Хинолины (1d + прочие)	Алкиланилины (5 + прочие)	«Другие»
H-Y _h	31	-	57	43
Na-Y _h	15	-	90	10
NiO/Na-Y _h	20	42	40	18
Co ₃ O ₄ /Na-Y _h	26	45	40	15
CuO/Na-Y _h	25	51	30	19
ZnO/Na-Y _h	49	63	24	13

Условия реакции: 480 °С; анилин : *n*-пропанол = 1:2 моль/моль; 0,5 ч⁻¹

Максимальная конверсия анилина и суммарная селективность по хинолинам (49 и 63 % соответственно) получены в присутствии образца, характеризующегося минимальной концентрацией кислотных центров и промотированном ZnO – донором электронов (ZnO/Na-Y_h). На цеолитах, модифицированных 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.

С использованием **этанола** в реакции образуются хинолины (хинолин **1a**, 2- и 4-метилхинолины **1b,c**) с суммарной селективностью 69 % (1a : 1b : 1c = 1 : 6 : 2) при конверсии анилина 45 % (Схема 6).

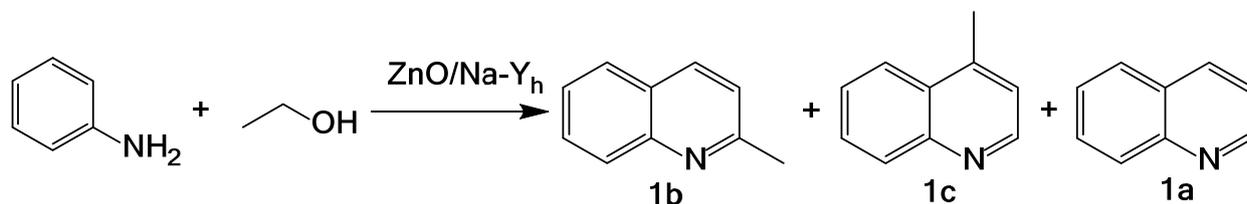


Схема 6 – Синтез хинолинов реакцией анилина с этанолом

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создан новый подход к синтезу ряда промышленно важных азотгетероциклических соединений, основанный на использовании в качестве катализаторов гранулированных цеолитов с иерархической пористой структурой Y_h и ZSM-5 $_h$. В ходе диссертационной работы разработаны методы управления активностью и селективностью новых каталитических систем в реакциях спиртов с анилином и его производными, в результате которых образуются хинолины и другие N-гетероциклы. Созданы перспективные гетерогенно-каталитические способы получения практически значимых хинолинов, алкилтетрагидрохинолинаминов, 4-диметил-1-фенил-1H-пиррола и 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индола с выходом до 78 %, которые основаны на реакциях анилина с многоатомными спиртами в присутствии гранулированных цеолитов H- Y_h и H-ZSM-5 $_h$ с иерархической пористой структурой.

Показано, что иерархические цеолиты проявляют более высокую активность, селективность и стабильность по сравнению с микропористыми цеолитами того же структурного типа, что обусловлено присутствием в них мезо- и макропор.

Установлено, что максимальной активностью и селективностью в реакции анилина с глицерином (реакция Скраупа) обладает цеолит H-ZSM-5 $_h$, синтезированный из исходных гранул, содержащих 60 % микропористого цеолита H-ZSM-5 и 40 % аморфного алюмосиликата. Это обусловлено наличием наноразмерных кристаллов и наибольшим объемом мезопор в образце.

В результате исследования каталитических свойств цеолитов Na- Y_h , модифицированных оксидами переходных металлов (Co_3O_4 , NiO, CuO, ZnO), в реакции анилина с *n*-пропанолом установлено, что активность и селективность образцов зависит от природы введенного оксида металла и силы/концентрации кислотных центров образца. Конверсия анилина возрастает в ряду NiO/Na- Y_h (20 %) < CuO/Na- Y_h (25 %) < Co_3O_4 /Na- Y_h (26 %) < ZnO/Na- Y_h (49 %), суммарная селективность по хинолинам: NiO/Na- Y_h (42 %) < Co_3O_4 /Na- Y_h (45 %) < CuO/Na- Y_h (51 %) < ZnO/Na- Y_h (63 %).

Впервые показано, что направление реакции анилина с 1,2-пропандиолом зависит от структурного типа цеолита и условий реакции. Под действием цеолитов H-ZSM-5 образуется преимущественно 3-метил-2-этилхинолин, в присутствии цеолитов H- Y – 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индол. Синтез алкил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-аминов, 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индола и 3,4-диметил-1-фенил-1H-пиррола реакцией анилина с 1,2-диолами осуществлен впервые.

ВЫВОДЫ

1) Впервые исследованы закономерности синтеза хинолинов реакциями многоатомных и одноатомных спиртов с анилином и его производными в присутствии новых каталитических систем на основе гранулированных цеолитов с иерархической пористой структурой H-Y_h и H-ZSM-5_h. Установлено, что во всех изученных реакциях иерархические цеолиты проявили более высокую активность, селективность и стабильность по сравнению с микропористыми аналогами.

2) Впервые в реакции Скраупа изучены каталитические свойства трех образцов H-ZSM-5_h, приготовленных гидротермальной кристаллизацией гранул различного состава (10-60 % цеолита ZSM-5; 40-90 % алюмосиликата), и отличающихся текстурой и морфологией. Установлено, что максимальной активностью, селективностью и стабильностью обладает цеолит H-ZSM-5_h (содержание цеолита ZSM-5 в исходных гранулах 60 %). В его присутствии хинолины образуются с селективностью 86 % при конверсии анилина 91 %. Время стабильной работы на нем более 9 ч в течение 4-х циклов работы с регенерацией.

3) Впервые реакцией анилина с 1,2-пропандиолом (автоклав, 260 °С, анилин : 1,2-пропандиол = 1:5 моль/моль) синтезирован 2-метил-3-*n*-пропил-1H-индол (S = 55 %, конверсия анилина 99 %) в присутствии цеолита H-Y_h. 3,4-Диметил-1-фенил-1H-пиррол (S = 58 %, конверсия анилина 87 %) получен под действием цеолита H-ZSM-5_h в аналогичных условиях.

4) Установлено, что осуществление реакции анилина с 1,2-диолами в присутствии цеолита H-ZSM-5_h на проточной установке со стационарным слоем катализатора позволяет получать алкил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амины с селективностью до 92 % (350 °С, анилин : 1,2-диол = 1:3 моль/моль, 1 ч⁻¹).

5) Реакцией анилина и его производных с 1,2-диолами под действием цеолита H-ZSM-5_h осуществлен синтез алкилхинолинов и их производных с селективностью до 68 % (автоклав, 260 °С, анилин : 1,2-диол = 1:3 моль/моль; массовая доля катализатора 10 %, хлорбензол, 9 ч).

6) Разработан селективный способ синтеза хинолинов реакцией анилина с *n*-пропанолом в присутствии иерархического цеолита ZnO/Na-Y_h (конверсия анилина 49 %, селективность по хинолинам 63 %). Показано, что максимальная селективность по хинолинам обусловлена низкой концентрацией слабых кислотных центров и влиянием ZnO, который является донором электронов.

Основное содержание диссертации отражено в следующих публикациях:

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. – DOI 10.1134/s0965544120040088 // *Petroleum Chemistry*. – 2020. – V. 60. – № 4. – P. 525-531.
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. – DOI 10.1002/slct.202103532 // *Chemistry Select*. – 2022. – V.7. – № 11. – e202103532.
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. – DOI 10.1134/s0023158422060052 // *Kinetics and Catalysis*. – 2022. – V.63. – P. 781-792.
4. 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. – DOI 10.1134/S0965544123020147 // *Petroleum Chemistry*. – 2023. – V. 63.– P. 201-211.
5. 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. – DOI 10.1134/S0965544124030022 // *Petroleum Chemistry*. – 2024. – V. 64. – P. 245–257.
6. Granulated hierarchical zeolites – novel pathways for utilizing bio-1,2-propanediol in the synthesis of practically important N-heterocycles / **A.S. Artem'eva**, N.G. Grigoreva, O.S. Travkina, S.V. Bubennov, D.V. Serebrennikov, B.I. Kutepov. – DOI 10.1016/j.micromeso.2024.113478 // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2025. – V. 386. – P. 113478.
7. Патент № 2697876 Российская Федерация, МПК C07D 215/04, C07C 211/00. Способ получения 2,3-диалкил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин-4-аминов: № 2018144397 : заявл. 14.12.18 : опубл. 21.08.19 / Джемилев У.М., Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., Костылева С.А., Гатаулин А.Р., **Артемьева А.С.**, Нарендер Нама, Венугопал Акула ; заявитель и патентообладатель УФИЦ РАН. – 11 с.
8. Патент № 2786740 Российская Федерация, МПК C07D 215/04 (2006.01). Способ получения хиолинов: № 2018144397 : заявл. 25.01.2022 : опубл. 26.12.2022 /

Артемьева А.С., Куватова Р.З., Григорьева Н.Г., Бубеннов С.В., Кутепов Б.И. ; заявитель и патентообладатель УФИЦ РАН. – 9 с.

9. Патент № 2797946 Российская Федерация, МПК C07C 209/68 (2006.01), C07C 211/48 (2006.01), C07D 215/04 (2006.01). Способ совместного получения N-пропиланилина и 2-этил-3-метилхинолина: № 2022120382 : заявл. 25.07.2022 : опубл. 13.06.2023 / Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., **Артемьева А.С.**, Куватова Р.З., Хазипова А.Н., Серебренников Д.В. ; заявитель и патентообладатель УФИЦ РАН. – 9 с.
10. Патент № 2803740 Российская Федерация, МПК C07D 215/04 (2006.01). Способ получения 3-метил-2-этилхинолина: № 2023104340 : заявл. 22.02.2023 : опубл. 19.09.2023 / Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., **Артемьева А.С.**, Бубеннов С.В. ; заявитель и патентообладатель УФИЦ РАН. – 7 с.
11. Патент № 2808560 Российская Федерация, МПК C07D 215/04 (2006.01). Способ получения 3-метил-2-этил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амина: № 2023112114 : заявл. 11.05.2023 : опубл. 29.11.2023 / Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., **Артемьева А.С.**, Бубеннов С.В., Филиппова Н.А. ; заявитель и патентообладатель УФИЦ РАН. – 7 с.
12. Патент № 2830162 Российская Федерация, МПК C07D 207/323 (2006.01). Способ получения 3,4-диметил-1-фенилпиррола: № 2023126350 : заявл. 13.10.2023 : опубл. 14.11.2024 / Кутепов Б. И., Григорьева Н. Г., **Артемьева А. С.**, Травкина О.С., Бубеннов С.В. ; заявитель и патентообладатель УФИЦ РАН. – 8 с.
13. Патент № 2831365 Российская Федерация, МПК C07D 209/08 (2006.01). Способ получения 2-метил-3-пропилиндола: № 2024112475 : заявл. 07.05.2024 : опубл. 04.12.2024 / Кутепов Б. И., Григорьева Н. Г., **Артемьева А. С.**, Бубеннов С.В., Бикбаева В.Р., Филиппова Н.А. ; заявитель и патентообладатель УФИЦ РАН. – 8 с.

25 тезисов докладов в материалах международных и всероссийских конференций и в сборниках научных трудов.