

УДК 544.472.2,547.831.3

АЛЮМОСИЛИКАТЫ С РАЗЛИЧНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРОЙ В СИНТЕЗЕ 2-ЭТИЛ-3-МЕТИЛХИНОЛИНА

© 2019 г. Н. Г. Григорьева¹, *, С. А. Костылева¹, А. Р. Гатаулин¹, А. Н. Хазипова¹,
Нама Нарендер², Б. И. Кутепов¹

¹Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Республика Башкортостан, Российская Федерация

²CSIR-Индийский институт химической технологии, Хайдарабад, Тарнака, Индия

*E-mail: ngg-ink@mail.ru

Поступила в редакцию 11.09.2018 г.

После доработки 24.02.2019 г.

Принята к публикации 14.03.2019 г.

Исследованы каталитические свойства микропористых цеолитов различного структурного типа (FAU, BEA, MOR, MFI), микро-мезо-макропористого цеолита (H-Ymm) и мезопористого алюмосиликата ASM в реакции анилина с пропионовым альдегидом. Установлено, что реакция идет с высокой конверсией анилина (90–99% на цеолитах и 71% на алюмосиликате ASM) и образованием двух основных продуктов: 2-этил-3-метилхинолина (2) и 2-этил-3-метил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амина (3). Наиболее селективными катализаторами синтеза хинолина (2) являются цеолиты H-Y (до 64%), H-Ymm (59%) и алюмосиликат ASM (50%). Показано, что повышению селективности по хинолину (2) способствует увеличение кислотности катализатора, повышение температуры реакции до 160°C, концентрации катализатора до 20 мас. %, мольного соотношения анилин : альдегид до 1 : 2.

Ключевые слова: хинолины, 1,2,3,4-тетрагидрохинолины, анилин, альдегиды, конденсация, цеолиты, иерархические цеолиты, мезопористые алюмосиликаты.

DOI: 10.1134/S0028242119040063

Хинолин и его производные широко применяются для получения высокоэффективных лекарственных препаратов, обладающих антибактериальной, фунгицидной, антипаразитарной, противоопухолевой активностью [1–3]. На основе хинолинов производят ингибиторы коррозии, консерванты, растворители для смол, пеногасители в нефтеперерабатывающих предприятиях [4], люминесцентные материалы [5].

Для синтеза хинолинов предложены различные методы: Скраупа, Кнорра, Дебнера–Миллера, Фридендера, Комба, Пфитцингера, Конрада–Лимпахы [6], однако, большинство их характеризуется использованием в качестве катализаторов кислот или оснований, многостадийностью, жесткими условиями реакции, невысокими выходами. Известно о получении 2-этил-3-метилхинолина (2) (выход 59%) из анилина и пропионового альдегида в присутствии металлокомплексного катализатора – [Rh(норборнадиен)Cl]₂ [7].

Работы, в которых для синтеза производных хинолина в качестве катализатора использовали цеолиты, пока еще немногочисленны [8, 9]. Так, сообщалось о синтезе 2- и 4-метилхинолинов реакцией анилина с ацетальдегидом на цеолите

H-Beta с суммарным выходом 83% [9]. Авторами [10] разработан метод синтеза замещенных алкилхинолинов с выходом 29–81% из арил-аминов и альдегидов на мезопористом материале MCM-41/Ср₂ZrCl₂.

В связи с этим, поиск и разработка высокоэффективных гетерогенных катализаторов и на их основе способов синтеза алкилхинолинов являются важными и актуальными задачами.

В данной работе приведены результаты исследования активности и селективности различных кристаллических и аморфных алюмосиликатов, отличающихся текстурой, пористостью и кислотными свойствами: микропористых цеолитов (H-Y, H-Beta, H-MOR, H-ZSM-5), микро-мезо-макропористого цеолита H-Ymm, а также мезопористого алюмосиликата ASM в синтезе 2-этил-3-метилхинолина (2) взаимодействием анилина с пропионовым альдегидом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и катализаторы. В работе использовали анилин (99.8 мас. %) и пропионовый альдегид (97 мас. %) производства фирмы Acros.

В качестве катализаторов изучены цеолиты структурного типа FAU (H-Y, H-Ymmm), BEA (H-Beta), MFI (H-ZSM-5), морденит (H-MOR) и аморфный мезопористый алюмосиликат ASM.

Цеолит Na-Y ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.0$) синтезирован по методике, описанной в [11], и переведен в H-форму трехкратным ионным обменом в растворе NH_4NO_3 при 70°C до степени декатионирования $\alpha_{\text{Na}} = 0.80$. Образцы цеолитов H-Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$) и H-ZSM-5 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$) приготовлены с помощью ионного обмена катионов Na^+ на катионы NH_4^+ в образцах Na-Beta и Na-ZSM-5 (фирма "Zeolyst") с последующей термообработкой полученной аммонийной формы. Цеолит Na-MOR ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10.0$) синтезирован по методике, описанной в [12], и переведен в H-форму с помощью ионного обмена катионов Na^+ на катионы NH_4^+ с последующей термообработкой полученной аммонийной формы.

Способ приготовления микро-мезо-макропористого цеолита Ymmm в H-форме ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.2$) описан в [13] и основан на селективной кристаллизации в растворах силиката натрия при $96\text{--}98^\circ\text{C}$ гранул, состоящих из высокодисперсного цеолита Na-Y и аморфного связующего материала (метакаолин). С помощью ионного обмена образца Na-Ymmm приготовлены образцы цеолитов H-Ymmm с α_{Na} , равной 0.5, 0.6, 0.75, 0.95, далее эти образцы обозначены 0.5H-Ymmm, 0.6H-Ymmm, 0.75H-Ymmm, 0.95H-Ymmm.

Аморфный мезопористый алюмосиликат ASM ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$) получали золь-гель синтезом по методике, описанной в [14, 15].

Перед каталитическими испытаниями катализаторы подвергали высокотемпературной обработке в атмосфере осушенного воздуха при 540°C в течение 3–4 ч.

Методы исследования катализаторов. Для исследования физико-химических свойств приготовленных образцов цеолитов и мезопористого алюмосиликата использовали рентгенофлуоресцентный, рентгенофазовый и рентгеноструктурный методы анализа, ВМУ ЯМР-спектроскопию ^{27}Al , сканирующую электронную микроскопию, низкотемпературную адсорбцию и десорбцию азота, термопрограммированную десорбцию аммиака (ТПД NH_3). Методы изучения физико-химических свойств исследованных цеолитных катализаторов описаны в работах [13, 16], мезопористого алюмосиликата – в работах [14, 15].

Синтез N-пропиланилина (1), 2-этил-3-метилхинолина (2), 2-этил-3-метил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амин (3). В металлический автоклав загружают анилин 0.25 мл (2.8 ммоль), затем 0.20–0.60 мл (2.8–8.4 ммоль) пропионового альдегида в зависимости от необходимого моль-

ного соотношения, 1 мл хлорбензола и 10–50 мас. % в расчете на исходную смесь исследуемого катализатора, автоклав герметично закрывают и помещают в термостатируемый шкаф. Реакцию проводят при температуре $25\text{--}200^\circ\text{C}$, в течение 6 ч при непрерывном вращении автоклава. После окончания реакции реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, отфильтровывают катализатор и хроматографируют на колонке (SiO_2 , элюент гексан → смесь гексан-этилацетат).

ГЖХ-анализ продуктов реакции проводили на хроматографе Shimadzu GC-9A, пламенно-ионизационный детектор, 3 м насадочная колонка, фаза SE-30, программированный нагрев $50\text{--}250^\circ\text{C}$, газ-носитель гелий.

Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C , гомо- и гетероядерные методики COSY, HSQC, HMBC регистрировали на приборах "Bruker Avance-400" (рабочая частота для ^1H – 400.13 МГц; для ^{13}C – 100.62 МГц) и "Bruker Avance III 500 HD Ascend" (рабочая частота для ^1H – 500.17 МГц; для ^{13}C – 125.78 МГц), растворитель – CDCl_3 .

N-Пропиланилин (1). Выход 2–11% в зависимости от типа катализатора; маслянистая желтая жидкость, т. кип. $96^\circ\text{C}/10$ мм рт. ст. Спектр ЯМР ^1H (500.17 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 1.04 (т, $J = 7.3$ Гц, 3H), 1.69 (м, 2H), 3.12 (т, $J = 7.0$ Гц, 1H), 6.70 (д, $J = 7.5$ Гц, 2H), 6.73 (т, $J = 7.3$ Гц, 1H), 7.21 (т, $J = 7.8$ Гц, 2H). Спектр ЯМР ^{13}C (125.78 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 11.67, 22.75, 45.83, 112.73, 117.11, 129.24, 129.41, 148.52. Полученные данные соответствуют литературным [17].

2-Этил-3-метилхинолин (2). Выход 23–62% в зависимости от типа катализатора, маслянистая желтая жидкость, т. кип. $97\text{--}99^\circ\text{C}/2$ мм. рт. ст. Спектр ЯМР ^1H (500.17 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 1.41 (т, $J = 7.5$ Гц, 3H), 2.48 (с, 3H), 3.01 (к, $J = 7.5$ Гц, 2H), 7.46 (т, $J = 7.5$ Гц, 1H), 7.62 (т, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.70 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 7.81 (с, 1H), 8.06 (д, $J = 8.5$ Гц, 1H). Спектр ЯМР ^{13}C (125.78 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 12.86, 19.11, 29.51, 125.61, 126.71, 127.34, 128.30, 128.54, 129.41, 135.75, 146.67, 163.28. Полученные данные соответствуют литературным [18].

2-Этил-3-метил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амин (3). Выход 5–34% в зависимости от типа катализатора, прозрачные кристаллы, т. пл. $104\text{--}106^\circ\text{C}$. Спектр ЯМР ^1H (500.17 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 1.01 (т, $J = 9.5$ Гц, 3H), 1.11 (д, $J = 8.5$ Гц, 3H), 1.61–1.67 (м, 2H), 1.88–1.94 (м, 1H), 3.14–3.18 (м, 1H), 3.85 (уш. с, 2H), 4.34 (д, $J = 11.5$ Гц, 1H), 6.55 (д, $J = 10.0$ Гц, 2H), 6.62–6.77 (м, 2H), 7.06 (т, $J = 8.8$ Гц, 1H), 7.19–7.27 (м, 4H). Спектр ЯМР ^{13}C (125.78 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 9.12, 15.76, 26.49, 37.39, 56.44, 57.86, 112.50, 113.25, 113.86, 116.85, 117.36, 123.38, 128.05, 128.31, 129.40, 129.45, 144.37, 148.76.

Таблица 1. Физико-химические характеристики катализаторов

| Катализатор | Степень кристалличности, отн. % | $S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г | Равновесная адсорбционная емкость (20°C и $P/P_s = 0.8$), см ³ /г, по парам: | | Кислотные свойства | | |
|-------------|---------------------------------|--------------------------------------|--|-------------------------------|--------------------|-----------------|------|
| | | | концентрация кислотных центров/мкмоль г ⁻¹ * | | | | |
| | | | H ₂ O | C ₆ H ₆ | C _I | C _{II} | C |
| H-Y | 100 | 870 | 0.30 | 0.30 | 610 | 520 | 1130 |
| H-Beta | 100 | 625 | 0.12 | 0.32 | 520 | 310 | 830 |
| H-MOR | 100 | 393 | 0.18 | 0.16 | 651 | 349 | 1000 |
| H-ZSM-5 | 100 | 360 | 0.14 | 0.15 | 270 | 190 | 460 |
| 0.5H-Ymmm | 93 | — | 0.30 | 0.30 | 450 | 340 | 790 |
| 0.6H-Ymmm | 93 | — | 0.29 | 0.30 | 460 | 390 | 850 |
| 0.75H-Ymmm | 93 | — | 0.29 | 0.31 | 480 | 410 | 890 |
| 0.95H-Ymmm | 93 | 741 | 0.25 | 0.30 | 515 | 460 | 975 |
| ASM | 0 | 640 | — | — | 350 | 120 | 470 |

* C_I, C_{II} и C – концентрация “слабых”, “сильных” кислотных центров и суммарная, соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики катализаторов. Физико-химические свойства исследованных цеолитов H-Y, H-Beta, H-ZSM-5, H-MOR, H-Ymmm с различной α_{Na} и мезопористого алюмосиликата ASM представлены в табл. 1.

Согласно данным РФА и значениям адсорбционных емкостей по парам H₂O и C₆H₆, для цеолитов H-Y, H-Beta, H-MOR, H-ZSM-5 характерна степень кристалличности, близкая к 100%, а для образцов цеолита H-Ymmm – 93%, что объясняется неполной кристаллизацией его аморфной составляющей.

По данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, “кажущаяся” удельная поверхность цеолитов по БЭТ составляет 870 м²/г (H-Y), 625 м²/г (H-Beta), 360 м²/г (H-ZSM-5), 393 м²/г (H-MOR) и 741 м²/г (H-Ymmm) (табл. 1). Удельная поверхность макропор цеолита H-Ymmm, определенная с помощью ртутной порометрии, составляет 12.1 м²/г. Объемы микро-, мезо- и макропор составляют 0.28, 0.15 и 0.15 см³/г, соответственно.

Детальная информация о текстуре и кислотных свойствах алюмосиликата ASM изложена в работе [15]. Отметим, что образец ASM характеризуется узким распределением мезопор от 2 до 5 нм с объемом 0.70 см³/г.

Кислотные свойства образцов цеолитов и мезопористого алюмосиликата изучали методом ТПД NH₃. В спектрах ТПД NH₃ микропористых цеолитов наблюдаются два пика: низкотемпературный, имеющий максимум в области 250–300°C, и высокотемпературный пик с максимумом в интервале 410–480°C. Это свидетельствует

о присутствии в исследуемых образцах кислотных центров двух типов: “слабых”, которые характеризуются низкотемпературным пиком, и “сильных”, характеризующихся высокотемпературным пиком [19]. В ряду микропористых цеолитов концентрация наиболее важных для каталитических превращений “сильных” кислотных центров уменьшается следующим образом: H-Y > H-MOR > H-Beta > H-ZSM-5. Аналогично изменяется и суммарная концентрация кислотных центров.

В спектрах кислотности образцов цеолита H-Ymmm присутствуют два пика, характеризующие слабые кислотные центры с температурным максимумом в области температур 250–280°C и сильнокислотные центры в области температур 350–420°C. Концентрация “сильных” кислотных центров в цеолите H-Ymmm возрастает с увеличением степени декатионирования.

Мезопористый алюмосиликат ASM, согласно данным, приведенным в табл. 1, обладает самой низкой кислотностью среди исследованных катализаторов, поскольку: а) в нем содержится наименьшее количество сильных кислотных центров (они, как правило, ответственны за протекание реакций); б) сила указанных кислотных центров ниже, чем в цеолитах, о чем свидетельствует смещение высокотемпературного пика в область более низких температур.

Каталитические свойства цеолитов и мезопористого алюмосиликата в реакции анилина с пропионовым альдегидом. Установлено, что основными продуктами реакции анилина с пропионовым альдегидом в присутствии исследованных катализаторов являются 2-этил-3-метилхинолин (2) и 2-этил-3-метил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохи-

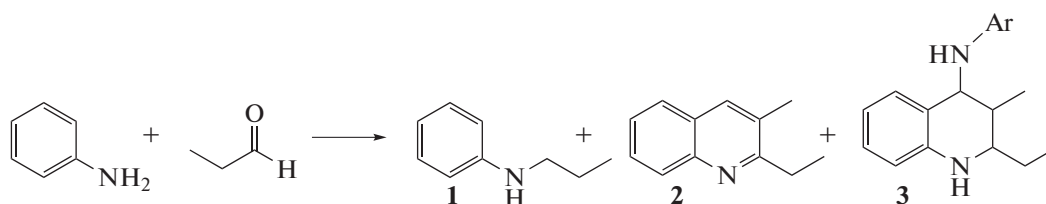
Таблица 2. Взаимодействие анилина с пропионовым альдегидом в присутствии цеолитов и мезопористого алюмосиликата

Условия синтеза: мольное соотношение анилин : альдегид = 1 : 2; 20 мас. % катализатора; 160°C; растворитель – хлорбензол, 6 ч

| Катализатор | Конверсия анилина, % | Селективность образования, % | | | |
|-------------|----------------------|------------------------------|-----|-----|--------|
| | | (1) | (2) | (3) | Другие |
| H-Y | 97 | 5 | 64 | 15 | 16 |
| H-Beta | 99 | 2 | 46 | 20 | 32 |
| H-MOR | 99 | 1 | 32 | 34 | 33 |
| H-ZSM-5 | 90 | 7 | 39 | 28 | 26 |
| 0.95H-Ymmm | 95 | 4 | 59 | 14 | 23 |
| ASM | 71 | 15 | 50 | 7 | 28 |

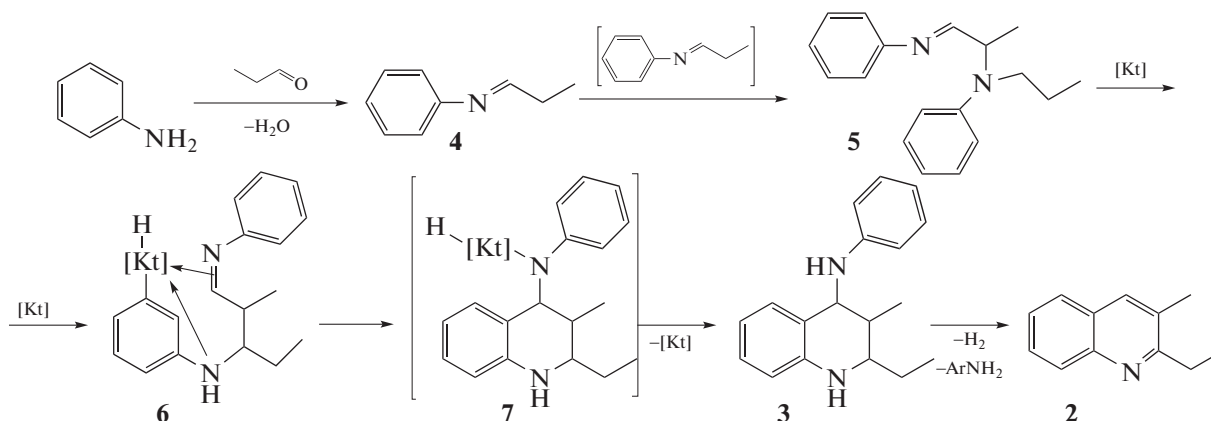
нолин-4-амин (3) (схема 1). Кроме них, в реакционной массе идентифицированы N-пропиламин (1), продукты конденсации пропинового альдегида, 2,3-диалкилдигидрохиолин. В табл. 2,

где приведены результаты изучения каталитических свойств цеолитов и мезопористого алюмосиликата, все продукты реакции, кроме соединений 1–3, суммированы и обозначены “другие”.

**Схема 1.** Взаимодействие анилина с пропионовым альдегидом.

Состав продуктов реакции свидетельствует, что при взаимодействии анилина с пропионовым альдегидом одновременно протекают реакции линейной гомо- и гетероконденсации, циклоконденсации, димеризации, перегруппировки и др. Присутствие в продуктах реакции тетрагидрохиолина (3) подтверждает предложенный в работе [20] механизм образования 2-этил-3-метилхиолина (2), изображенный на схеме 2. Согласно указанному механизму взаимодействие анилина с

альдегидом проходит через основание Шиффа (4), которое далее превращается в N-пропиламин (1) и димер (5). Последний формирует комплекс с катализатором (6), из которого в результате внутримолекулярной циклизации образуется соединение (7). Дальнейшее восстановительное элиминирование катализатора в соединении (7) приводит к тетрагидрохиолину (3), который в результате отщепления анилина превращается в целевой диалкилхиолин (2).

**Схема 2.** Предполагаемый механизм образования 2-этил-3-метилхиолина (2).

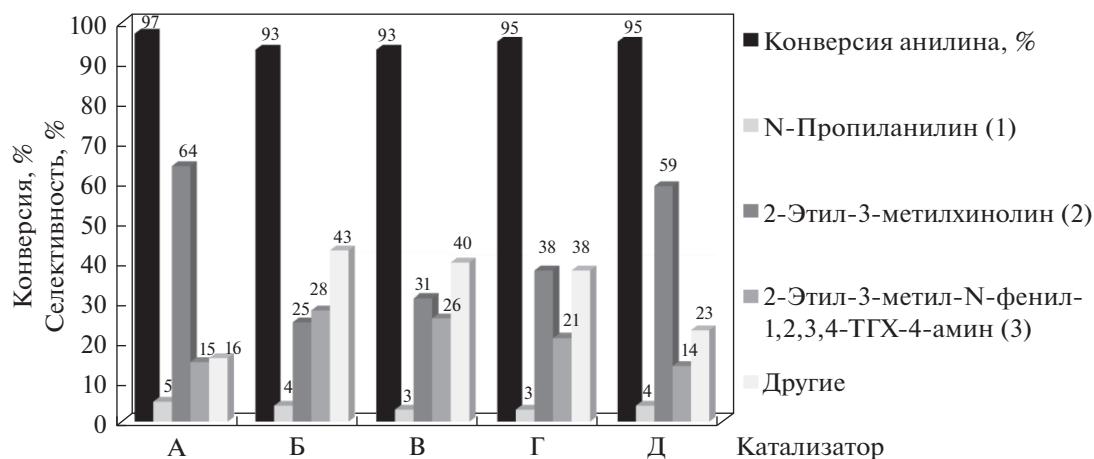


Рис. 1. Влияние степени декатионирования α_{Na} цеолита H-Ymm на конверсию анилина и состав продуктов реакции. А – Катализатор H-Y; Б – 0.5H-Ymm; В – 0.6H-Ymm; Г – 0.75H-Ymm; Д – 0.95H-Ymm. Условия синтеза: мольное соотношение анилин : альдегид = 1 : 2, 20 мас. % катализатора, 160°C, растворитель – хлорбензол, 6 ч.

Реакция анилина с пропионовым альдегидом в присутствии всех исследованных цеолитных катализаторов идет с высокой конверсией анилина (табл. 2): практически полной на цеолитах H-Y, H-Beta и H-MOR и несколько меньшей – 90–95% на цеолитах H-ZSM-5 и H-Ymm. Самую низкую конверсию анилина (71%) наблюдали на мезопористом алюмосиликате ASM, что обусловлено, по-видимому, низкой кислотностью данного катализатора.

Диалкилхинолин (2) наиболее селективно образуется на цеолитах H-Y и H-Ymm (64% и 59%, соответственно). Близкой к указанным цеолитам селективностью действия обладает мезопористый алюмосиликат ASM (50%). Остальные катализаторы были менее селективны в отношении образования диалкилхинолина (2). На цеолите H-MOR, проявившем самую низкую селективность по диалкилхинолину (2), получали смесь диалкилхинолина (2) и тетрагидрохинолина (3) в соотношении $\approx 1 : 1$.

Разница в значениях селективности образования хинолина (2), обусловлена, как мы полагаем, различиями пористой структуры катализаторов. Наиболее селективно хинолин (2) образуется на широкопористых катализаторах: цеолите H-Y, имеющем самый большой диаметр входных окон в ряду протестированных цеолитных катализаторов; цеолите H-Ymm, микропористая структура которого сочетается с мезо- и макропорами; аморфном мезопористом алюмосиликате ASM. Низкая селективность образования хинолина (2), которую демонстрируют цеолиты H-MOR и H-ZSM-5, также, по-видимому, связана со структурными характеристиками их кристаллической решетки. Цеолит H-MOR имеет одномерную канальную структуру, а не трехмерную, как осталь-

ные исследованные катализаторы. Эта особенность цеолита H-MOR, также как и наличие узких извилистых каналов в решетке цеолита H-ZSM-5, может привести к затруднению диффузии молекул реагентов и продуктов реакции внутри цеолитного кристаллического каркаса.

Поскольку каталитические свойства цеолитов в H-форме связывают с присутствием в их полостях и каналах кислотных центров, то представляло интерес изучить влияние концентрации кислотных центров образцов на их активность и селективность в реакции анилина с пропионовым альдегидом (рис. 1). На примере 4-х образцов цеолита H-Ymm, отличающихся степенью обмена ионов Na^+ на H^+ ($\alpha_{\text{Na}} = 0.5, 0.6, 0.75$ и 0.95), показано, что в изученных условиях конверсия анилина мало зависит от α_{Na} и на всех образцах была высокой – 93–95%. В составе продуктов реакции с повышением α_{Na} возрастает содержание хинолина (2) (с 25 до 59%), а содержание тетрагидрохинолина (3) уменьшается. Такой характер изменения концентрации соединения (3) подтверждает, что оно является промежуточным в ходе образования хинолина (2). С повышением α_{Na} концентрация кислотных центров, присутствующих в цеолите H-Ymm, возрастает (табл. 1), следовательно, для более полного превращения тетрагидрохинолина (3) в хинолин (2) необходима более высокая концентрация кислотных центров.

Исходя из этого, низкую селективность образования хинолина (2) в присутствии цеолита H-MOR, обладающего достаточно высокой концентрацией кислотных центров, можно объяснить недоступностью активных центров внутри каналов для объемных молекул тетрагидрохино-

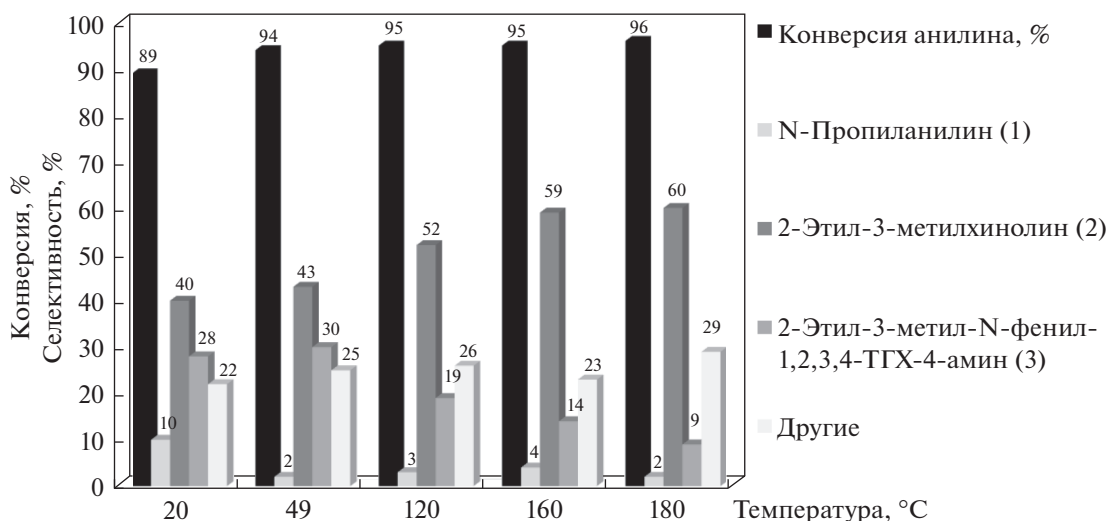


Рис. 2. Влияние температуры реакции на выход и состав продуктов. Условия синтеза: мольное соотношение анилин : альдегид = 1 : 2, 20 мас. % катализатора, растворитель – хлорбензол, 6 ч.

лина (3) и протеканием реакции, в основном, на более слабых поверхностных активных центрах.

На примере цеолита 0.95Н-Уmmm изучено влияние температуры, мольного соотношения реагентов, концентрации катализатора на конверсию анилина и селективность образования продуктов.

Взаимодействие анилина с пропионовым альдегидом активно проходит уже при 20°C (рис. 2). При этом селективность образования хинолина (2) составляет 40% и в реакционной массе содержится значительное количество тетрагидрохинолина (3) – 28%. Повышение температуры от 20°C до 180°C приводит к повышению конверсии анилина и росту селективности образования хинолина (2), при этом содержание тетрагидрохинолина (3) снижается до 9%.

При изучении влияния концентрации катализатора показано, что наиболее селективно хинолин (2) образуется в присутствии 20% цеолита Н-Уmmm (рис. 3). Как понижение количества катализатора до 10%, так и повышение до 50% приводит к уменьшению селективности образования хинолина (2). Конверсия анилина в изученном интервале концентраций катализатора составляла 92–97%.

Увеличение мольного соотношения анилин:альдегид от эквимольного до 1 : 3 приводит к повышению конверсии анилина (89–97%), однако большой избыток альдегида способствует образованию продуктов конденсации пропионового альдегида, в результате чего селективность образования целевых хинолинов уменьшается. Оптимальное соотношение анилин : альдегид = 1 : 2 (рис. 4).

Таким образом, в результате проведенного исследования выявлена взаимосвязь кислотных свойств и характеристик пористой структуры различных цеолитных катализаторов с микропористой (Н-У, Н-Beta, Н-MOR, Н-ZSM-5) и иерархической (Н-Уmmm) структурой, а также аморфного мезопористого алюмосиликата ASM с их активностью и селективностью в реакции циклоконденсации анилина с пропионовым альдегидом. Установлено, что основными продуктами реакции в присутствии исследованных катализаторов являются 2-этил-3-метилхинолин (2) и 2-этил-3-метил-N-фенил-1,2,3,4-тетрагидрохинолин-4-амин (3). Наиболее селективно 2-этил-3-метилхинолин (2) образуется на широкопористых катализаторах: цеолите Н-У (64% при 97%-ной конверсии анилина), микро-мезо-макропористом цеолите Н-Уmmm (59% при 95%-ной конверсии анилина), на мезопористом алюмосиликате ASM (50% при 71%-ной конверсии анилина). Образовавшийся тетрагидрохинолин-4-амин (3) в ходе реакции превращается в хинолин (2). Протеканию этого процесса на цеолитных катализаторах способствуют открытая трехмерная система широкопористых каналов или полостей, наличие мезо- и макропор, повышение концентрации кислотных центров. Найдены условия получения 2-этил-3-метилхинолина (2) на цеолите Н-Уmmm с максимальным выходом: мольное соотношение анилин : альдегид = 1 : 2, 20 мас. % катализатора, 160°C, растворитель – хлорбензол, 6 ч.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ-DST 16-43-02010 и государственного

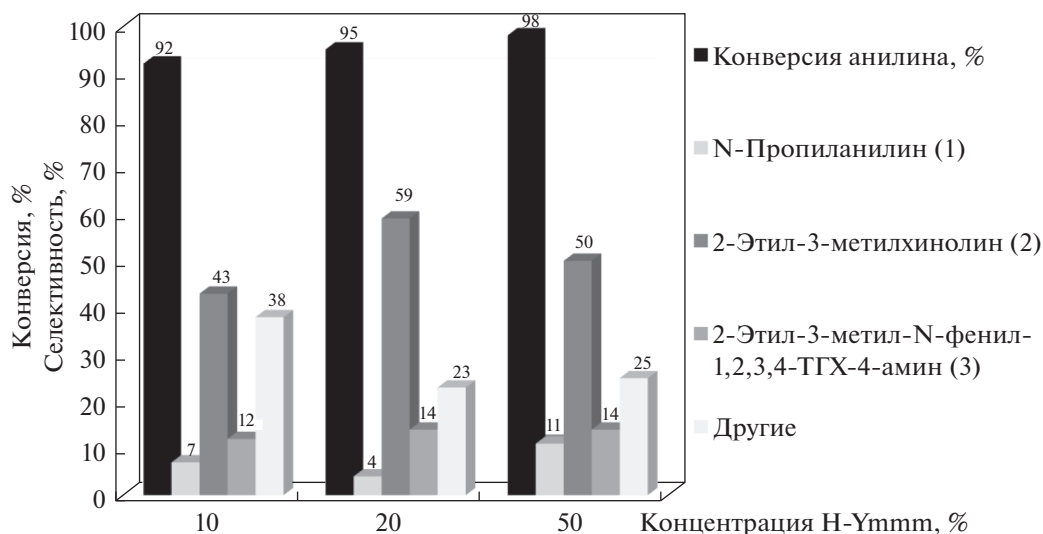


Рис. 3. Влияние концентрации катализатора на выход и состав продуктов. Условия синтеза: мольное соотношение анилин : альдегид = 1 : 2, 160°C, растворитель – хлорбензол, 6 ч.

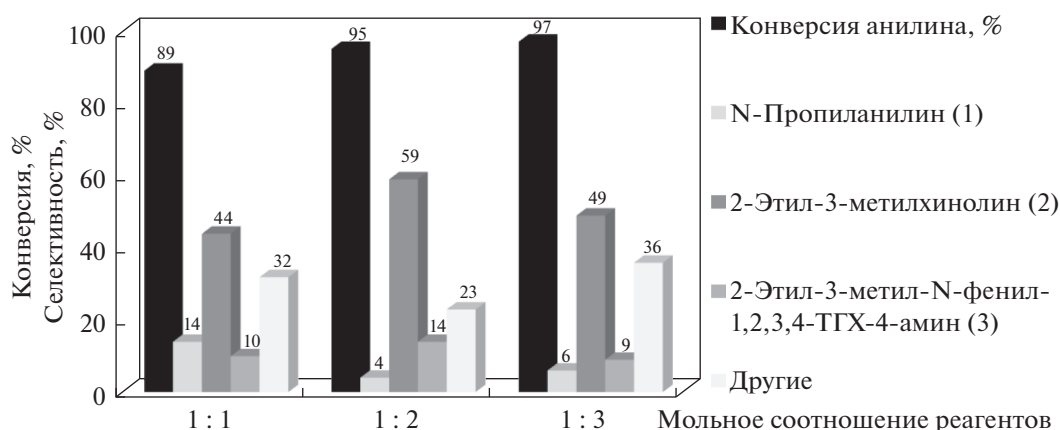


Рис. 4. Влияние мольного соотношения реагентов на выход и состав продуктов. Условия синтеза: 20 мас. % катализатора Н-Уммм, 160°C, растворитель – хлорбензол, 6 ч.

задания № АААА-А17-117012610058-4. Структурные исследования соединений (1–3) проведены в Центре коллективного пользования “Агидель” при Институте нефтехимии и катализа УФИЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Desai U., Mitragotri S., Thopate T., Pore D., Wadgaonkar P. // *Arkivoc*. 2006. P. 198.
- Bawa S., Kumar S., Drabu S., Kumar R. // *J. Pharm. BioAllied Sci*. 2010. № 2. P. 64.
- Jain S., Chandra V., Jain P.K., Pathak K., Pathak D., Vaidya A. // *Arab. J. Chem*. 2016. P. 1878.
- Ebenso E.E., Obot I.B., Murulana L.C. // *Int. J. Electrochem. Sci*. 2010. № 5. P. 1574.
- Calus S., Gondek E., Danel A., Jarosz B., Pokladko M., Kityk A.V. // *Mater. Lett*. 2007. V. 61. P. 3292.
- Kouznetsov V.V., Mendez L.Y., Gomez C.M. // *Curr. Org. Chem*. 2005. № 9. P. 141.
- Watanabe Y., Yamamoto M., Shim S.C., Mitsudo T., Takegami Y. // *Chem. Lett*. 1979. P. 1025.
- Lopez-Sanz J., Perez-Mayoral E., Prochazkova D., Martin-Aranda R.M., Lopez-Peinado A.J. // *Top Catal*. 2010. V. 53. P. 1430.
- Brosius R., Gammon D., Van Laar F., van Steen E., Sels B., Jacobs P. // *J. Cat*. 2006. V. 239. P. 362.
- Guo Q., Liao L., Teng W., Ren S., Wang X., Lin Y., Meng F. // *Catal. Today*. 2016. V. 263. P. 117.
- Хазипова А.Н., Павлова И.Н., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И., Павлов М.Л., Басимова Р.А. // *Химические технологии*. 2012. № 1. С. 5.

12. *Горишнова К.К., Ахмед Канаан Рамадан, Травкина О.С., Павлова И.Н., Григорьева Н.Г., Павлов М.Л., Кутепов Б.И.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 2. С. 136.
13. *Кутепов Б.И., Травкина О.С., Павлова И.Н., Хазипова А.Н., Григорьева Н.Г., Павлов М.Л.* // Журн. прикладной химии. 2015. Т. 88. № 1. С. 70.
14. *Аглиуллин М.Р., Григорьева Н.Г., Данилова И.Г., Магаев О.В., Водянкина О.В.* // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 4. С. 507.
15. *Agliullin M.R., Danilova I.G., Faizullin A.V., Amarantov S.V., Bubennov S.V., Prosochkina T.R., Grigor'eva N.G., Paukshtis E.A., Kutepov B.I.* // Micropor. Mesopor. Mat. 2016. V. 230. P. 118.
16. *Павлов М.Л., Травкина О.С., Хазипова А.Н., Басимова Р.А., Шавалеева Н.Н., Кутепов Б.И.* // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 5. С. 406.
17. *Rice R.G., Kohn E.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 4052.
18. *Watanabe Y., Shim S.C., Mitsudo T.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1981. V. 54. P. 3460.
19. *Григорьева Н.Г., Паукштис Е.А., Кутепов Б.И., Галютдинова Р.Р., Джемилев У.М.* // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 6. С. 453.
20. *Khusnutdinov R.I., Bayguzina A.R., Dzhemilev U.M.* // J. Organometallic Chem. 2014. V. 768. P. 75.