

На правах рукописи

ФИЛИППОВА НАДЕЖДА АЛЕКСАНДРОВНА

**СИНТЕЗ ПИРИДИНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
И АМОРФНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ**

1.4.12. Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Уфа – 2022

Работа выполнена в лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа – обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской Академии наук

Научный руководитель

Григорьева Нелля Геннадьевна

доктор химических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Восмериков Александр Владимирович

доктор химических наук, профессор

Федеральное государственное бюджетное

учреждение науки Институт химии нефти

Сибирского отделения Российской Академии наук

/ исполняющий обязанности директора

Пономарева Ольга Александровна

кандидат химических наук, доцент

Федеральное государственное бюджетное

образовательное учреждение высшего

образования «Московский государственный

университет имени М.В. Ломоносова» / ведущий

научный сотрудник кафедры физической химии

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное

образовательное учреждение высшего

образования «Башкирский государственный

университет» г. Уфа

Защита диссертационной работы состоится «16» декабря 2022 г. в 12:30 на заседании диссертационного совета 24.2.428.01 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2022 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Удалова Елена Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Многие вещества с пиридиновым кольцом в структуре являются основой для получения лекарственных препаратов (73 препарата их 1500 жизненно важных), красителей, агрохимикатов, флокулянтов, эмульгаторов, латексов, ингибиторов кислотной коррозии, ионообменных смол и других полезных материалов. Объем производства пиридинов в мире к настоящему времени превышает 100 тыс. т/год, при этом более 90% пиридинов получают синтетическими способами. В России производство пиридинов отсутствует.

В основе зарубежных синтетических промышленных процессов получения пиридиновых оснований лежит каталитическая газофазная циклоконденсация карбонильных соединений (альдегидов и/или кетонов) с аммиаком в присутствии аморфных алюмосиликатов, промотированных соединениями Ni, Cr, Cd, Zn или Th. Выходы пиридинов составляют, как правило, 40–60 %.

Описанные в литературе катализаторы на основе широко используемых в различных промышленных процессах микропористых цеолитов в синтезе пиридинов недостаточно эффективны из-за быстрой дезактивации, обусловленной наличием сильнокислотных центров и микропористой структуры. Кроме того, такая структура ограничивает применение цеолитных катализаторов при синтезе молекул размером более 1 нм.

Перечисленные выше проблемы: большая потребность в пиридинах, отсутствие производства в России, несовершенство существующих способов их получения обуславливают актуальность и научную значимость исследований, направленных на разработку эффективных гетерогенно-каталитических способов синтеза пиридинов с использованием новых каталитических систем.

Степень разработанности темы

В большинстве исследований по синтезу N-гетероциклов, в том числе пиридинов, применяли в качестве катализатора цеолит ZSM-5. Использованию цеолитов других структурных типов посвящены единичные работы. Каталитические системы для синтеза пиридинов на основе цеолитов с иерархической пористой структурой (микро/мезо; микро/макро; микро/мезо/макро) на момент начала наших исследований были неизвестны. Отметим также, что синтез пиридинов в присутствии

цеолитов, в основном, осуществляли конденсацией карбонильных соединений с аммиаком. Результаты, полученные в работе, являются новыми.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствует пункту 2 «...Разработка научных основ процессов синтеза, изучение механизмов реакций, роли гетероатомных компонентов нефти в превращениях углеводородов. Разработка катализаторов» и пункту 3 «Получение функциональных производных углеводородов на основе соединений нефти окислением, гидратацией, дегидрированием, галогенированием, нитрованием, сульфированием, сульфатированием, сульфохлорированием и др.» паспорта специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Цель исследования – разработка эффективных гетерогенно-каталитических способов синтеза пиридина и алкилпиридинов циклоконденсацией: а) карбонильных соединений (C_2-C_4) с аммиаком, б) алифатических спиртов C_2-C_5 с карбонильными соединениями и аммиаком в присутствии неописанных ранее каталитических систем на основе цеолитов Y и ZSM-5 с иерархической пористой структурой, а также аморфных мезопористых алюмосиликатов.

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

1) исследование каталитических свойств цеолитов с микро- (H-Y, H-Mor, H-Beta, H-ZSM-5 и H-ZSM-12) и иерархической пористой структурой (Y_h , ZSM-5 $_h$), а также аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM в синтезах пиридина и алкилпиридинов циклоконденсацией: а) альдегидов C_2-C_4 /кетонов с аммиаком; б) спиртов C_2-C_5 , формальдегида/ ацетона и NH_3 ;

2) исследование влияния химического состава, природы, концентрации и силы активных центров, характеристик пористой структуры цеолитов и аморфных алюмосиликатов на их каталитические свойства в указанных реакциях;

3) изучение влияния реакционных параметров синтеза пиридинов в присутствии наиболее активных и селективных образцов катализаторов на состав и выход образующихся продуктов.

Научная новизна работы

Впервые изучены каталитические свойства (активность, селективность и стабильность) новых гетерогенных катализаторов на основе иерархических цеолитов H- Y_h , H-ZSM-5 $_h$ и аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM в синтезе ряда

практически важных пиридинов: пиридина, 3-метилпиридина, 3,5-диметил- и 3,5-диэтилпиридинов, 5-метил-2-этилпиридина, 2-этил-3,5-диметилпиридина, 2-пропил-3,5-диэтилпиридина и 2,4,6-триметилпиридина.

В результате изучения влияния химического состава, текстуры, природы, концентрации и силы активных центров исследованных катализаторов на их каталитические свойства в синтезе различных пиридинов показано: а) иерархические цеолиты $H-Y_h$, $H-ZSM-5_h$ проявляют более высокую активность, селективность и стабильность в синтезе пиридинов по сравнению с их микропористыми аналогами. Синтез 2,4,6-триметилпиридина удалось осуществить только на цеолите $H-Y_h$, в присутствии микропористого катализатора $H-Y$ образуются преимущественно продукты конденсации ацетона – диацетоновый спирт и мезитилен оксид; б) образцы иерархических цеолитов в катионной форме $Fe_2O_3-H-Y_h$, $PbO-H-Y_h$, $K/Na-Y_h$, $Li/Na-Y_h$ и $Cs/Na-Y_h$ гораздо менее активны в синтезе пиридинов, чем цеолит $H-Y_h$; в) активность и селективность иерархических цеолитных катализаторов и алюмосиликатов ASM в реакциях циклоконденсации возрастают с увеличением концентрации и силы кислотных центров.

Теоретическая значимость работы

Разработан новый подход к синтезу практически важных пиридинов, основанный на применении в качестве катализаторов цеолитов $H-Y_h$ и $H-ZSM-5_h$ с иерархической пористой структурой, а также аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM. Разработаны способы управления активностью и селективностью исследованных каталитических систем в синтезе различных пиридинов.

Практическая значимость работы

Выявлены наиболее перспективные каталитические системы ($H-Y_h$, ASM-10) и определены условия получения с максимальными выходами 3-метилпиридина, 3,5-диметил- и 3,5-диэтилпиридинов, 2-метил-5-этилпиридина, 2-этил-3,5-диметилпиридина, 2-пропил-3,5-диэтилпиридина и 2,4,6-триметилпиридина. Разработанные способы защищены патентами РФ №№2555843, 2555844, 2599573, 2608734, 2644164, 2644166, 2688162, 2759567, 2767452.

Полученные результаты могут использоваться при прогнозировании каталитических свойств цеолитсодержащих каталитических систем и создании новых

катализаторов для разработки перспективных для практической реализации методов синтеза востребованных азотгетероциклов – пиридина и алкилпиридинов, производство которых в России полностью отсутствует.

Методология и методы исследования

Методология работы построена на использовании для синтеза пиридинов реакций алифатических спиртов и/или карбонильных соединений с аммиаком на новых катализаторах, созданных с использованием иерархических цеолитов и мезопористых алюмосиликатов. Для решения поставленных задач в работе были использованы современные физико-химические методы исследований: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, ИК- и ЯМР-спектроскопия, электронная сканирующая микроскопия (СЭМ), низкотемпературная адсорбция азота, термопрограммированная десорбция аммиака (ТПД NH_3), газожидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия и другие методы анализа.

Положения, выносимые на защиту:

- физико-химические свойства новых каталитических систем на основе цеолитов с иерархической пористой структурой H-Y_h, H-ZSM-5_h и аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM;
- каталитические свойства цеолитов с иерархической пористой структурой (H-Y_h, H-ZSM-5_h) и аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM в синтезе различных пиридинов реакциями циклоконденсации алифатических спиртов и/или карбонильных соединений с аммиаком;
- зависимость каталитических свойств исследованных цеолитов и аморфных мезопористых алюмосиликатов в синтезе пиридинов от химсостава катализаторов; природы, концентрации и силы активных центров; текстуры образцов;
- условия синтеза пиридинов, позволяющие получать их с максимальным выходом.

Степень достоверности и апробация результатов

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

Основные результаты докладывались и обсуждались на 17th International zeolite conference (Москва, 2013); Российских конгрессах по катализу «Роскатализ» (Самара, 2014; Новосибирск, 2017); XI Международной конференции молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 2014); Всероссийских цеолитных конференциях с международным участием «Цеолиты и мезопористые материалы: достижения и перспективы» (Звенигород, 2015; Уфа, 2018, Грозный, 2021); V Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, 2016); Научной конференции грантодержателей РНФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века» (Москва, 2016); Международных научно-практических конференциях «Актуальные проблемы науки и техники» (Уфа, 2012, 2014, 2015, 2022); Всероссийских молодежных конференциях «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений» (Уфа, 2020, 2021) и др.

Публикации

Основное содержание диссертационной работы отражено в 63 научных трудах, в том числе: 8 статей в рецензируемых журналах, включенных в базы данных Scopus и WoS, из них 3 статьи опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ; 1 монография; 45 работ в материалах международных и всероссийских конференций и в сборниках научных трудов; получено 9 патентов Российской Федерации.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы. Общий объем работы 132 страницы, включая список литературы (220 наименований), 39 рисунков, 38 схем и 28 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) приведены сведения об областях применения пиридинов и способах их получения, в том числе с использованием цеолитов. Во **2-ой главе** описаны методы исследования физико-химических свойств, условия синтеза и постсинтетических обработок цеолитов и алюмосиликатов ASM, методики синтеза пиридинов. В **3-ей главе** приведены физико-химические характеристики катализаторов, результаты изучения их каталитических свойств в синтезе пиридинов.

1 Физико-химические характеристики катализаторов

Цеолиты H-Y, Na-Y_h и мезопористые алюмосиликаты ASM синтезировали в лаборатории приготовления катализаторов ИНК УФИЦ РАН. Цеолит NH₄-ZSM-5 (Si/Al = 25) приобретали у фирмы Clariant International, в H-форму образец переводили термообработкой в воздухе при 540 °С в течение 3 ч.

Цеолит H-ZSM-5_h-2 получали пост-синтетической обработкой цеолита H-ZSM-5 (Si/Al = 25) в водном растворе 0,3н лимонной кислоты (85–90 °С, 6 ч) с последующей термообработкой (600 °С, 3 ч).

Образцы цеолита H-Y_h с различной степенью декатионирования α_{Na} (0,70; 0,87; 0,95) получали из цеолита Na-Y_h ионным обменом катионов Na⁺ на NH₄⁺ из раствора NH₄NO₃ при 80 °С с последующей термообработкой в воздухе (540 °С, 3 ч). Цеолиты 1,5%Fe₂O₃-H-Y_h и 5%PbO-H-Y_h готовили пропиткой образца 0,95H-Y_h по водопоглощению растворами Fe(NO₃)₃*9H₂O и Pb(CH₃COO)₂*3H₂O, с последующей термообработкой (120 °С, 8 ч и 540 °С, 3 ч) в атмосфере воздуха. Образцы K/Na-Y_h, Li/Na-Y_h, Cs/Na-Y_h получали из цеолита Na-Y_h ионным обменом катионов Na⁺ на K⁺, Li⁺ и Cs⁺, с последующей термообработкой (120 °С, 8 ч, 540 °С, 3 ч).

Перед каталитическими испытаниями все образцы катализаторов прокаливали в атмосфере воздуха при 350 °С в течение 3–4 ч.

В Таблице 1 приведены характеристики изученных катализаторов. Цеолиты H-Y и H-ZSM-5 – высокодисперсные материалы с микропористой структурой, степень кристалличности которых составляет 90 и 97 %, соответственно. Концентрация

кислотных центров максимальна в образце цеолита H-Y и уменьшается при переходе к цеолиту H-ZSM-5 (Таблица 1).

Таблица 1 – Характеристики исследованных катализаторов

Катализатор	Si/Al	β , %	$S_{БЭТ}^*$, м ² /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	$V_{\text{макро}}$, см ³ /г	T_{max} / °С		Конц-я кислотных центров, мкмоль·г ⁻¹		
							I	II	C_I	C_{II}	C
0,95H-Y	2,5	90	609	0,28	0,03	-	260	405	717	455	1172
H-ZSM-5	25,0	97	370	0,16	0,01	-	270	415	336	240	576
0,70H-Y _h	2,8	95	685	0,29	0,12	0,14	250	350	480	360	840
0,87H-Y _h	3,6	92	650	0,28	0,13	0,15	280	420	505	410	915
0,95H-Y _h	3,6	90	635	0,28	0,15	0,15	310	445	611	382	993
H-ZSM-5 _h -2	29,0	96	330	0,11	0,06	-	250	380	267	183	450
ASM-10	10,0	-	632	0,05	0,67	-	350	400	280	135	415
ASM-20	20,0	-	640	0,05	0,70	-	230	380	271	127	398
ASM-40	40,0	-	713	0,06	0,78	-	200	350	129	62	191

*Примечания: β – степень кристалличности; * – удельная поверхность по методу БЭТ; C_I , C_{II} , C – концентрации «слабых» (I), сильных (II) кислотных центров и их суммарная концентрация*

Цеолит H-Y_h – гранулированный с иерархической пористой структурой, которая состоит из микропор отдельных кристаллов цеолита Y, а также из мезо- и макропор, формирующихся при синтезе между сростками кристаллов. По данным СЭМ в цеолите H-Y_h, помимо исходных кристаллов цеолита H-Y, наблюдаются нанокристаллы с размером от 15 до 100 нм.

Согласно данным РФА, исходный образец Na-Y_h характеризуется высокой степенью кристалличности. При декатионировании относительная степень кристалличности несколько уменьшается вследствие частичной аморфизации кристаллической решетки при термообработке после ионного обмена и для образца 0,95H-Y_h составляет 90%.

Декатионированные образцы (0,70H-Y_h; 0,87H-Y_h; 0,95H-Y_h) характеризуются меньшей удельной поверхностью (620–535 м²/г), чем исходный цеолит NaY_h (741 м²/г). Объем мезо- и макропор в образцах цеолита Y_h примерно равен объему микропор.

Концентрация «сильных» кислотных центров в цеолите H-Y_h возрастает с повышением α_{Na} от 0,70 до 0,87; а затем снижается (Таблица 1). Уменьшение концентрации «сильных» кислотных центров вызвано процессами dealюминирования и частичного разрушения кристаллической решетки цеолита, происходящими в ходе высокотемпературных обработок образцов после декатионирования. Сила кислотных центров (как «слабых», так и «сильных») в цеолитах Y_h , судя по смещению максимума высокотемпературного пика в область более высоких температур, возрастает с увеличением степени декатионирования: $0,70\text{H-Y}_h < 0,87\text{H-Y}_h < 0,95\text{H-Y}_h$.

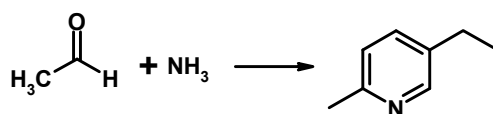
Постобработка микропористого цеолита H-ZSM-5 приводит к увеличению соотношения Si/Al с 25 до 29 (H-ZSM-5_h -2), в микропористой структуре возрастает объем мезопор. В исходном образце H-ZSM-5 суммарная концентрация кислотных центров и их сила выше, чем в иерархическом образце H-ZSM-5_h -2, что объясняется происходящим при постобработке частичным dealюминированием кристаллической решетки цеолита, которое приводит к снижению концентрации и силы кислотных центров.

По данным низкотемпературной адсорбции и десорбции азота для всех образцов алюмосиликатов ASM характерно узкое распределение размера пор от 4–6 нм. Объем мезопор в образцах ASM составляет 92–93 % от общего объема пор. С ростом соотношения Si/Al от 10 до 40 наблюдается увеличение объема мезопор и удельной поверхности алюмосиликатов. Концентрация кислотных центров («слабых» и «сильных») максимальна в образце ASM-10 и уменьшается с повышением соотношения каркасных атомов Si/Al .

2 Реакции карбонильных соединений с аммиаком

Синтез 2-метил-5-этилпиридина (МЭП, 1) осуществляли реакцией ацетальдегида с аммиаком в автоклаве при 130–160 °С, мольном соотношении $\text{CH}_3\text{CHO}:\text{NH}_3 = 1:3$, в присутствии – 1–20 % мас. катализатора, 3 ч (Схема 1).

Схема 1



На образце с микро-мезопористой структурой (№2, Таблица 2) выход МЭП выше в 1,5 раза по сравнению с исходным микропористым образцом H-ZSM-5 (№1,

Таблица 2), что свидетельствует о положительном влиянии появления мезопористости на каталитические свойства.

Образцы иерархического цеолита H-Y_h (№5 и №6) обеспечивают более высокий выход МЭП по сравнению с микропористым цеолитом H-Y (№3).

Таблица 2 – Синтез МЭП в присутствии цеолитных катализаторов

№	Катализатор	Выход МЭП, %	Селективность, %			
			МЭП	2-Метилпиридин	Паральдегид	«Тяжелые»
1	H-ZSM-5	43	81	3	2	14
2	H-ZSM-5 _h -2	65	90	8	0	2
3	0,95H-Y	58	91	7	1	1
4	0,70H-Y _h	58	91	5	2	2
5	0,87H-Y _h	61	91	4	2	3
6	0,95H-Y _h	63	93	4	0	3

Условия реакции: 10% мас. катализатора, 150 °С, 3 ч, мольное соотношение CH₃CHO:NH₃ = 1:3

Поскольку каталитические свойства цеолитов связаны с присутствием в них кислотных центров, то представляло интерес изучить влияние концентрации и силы кислотных центров на активность и селективность катализаторов. На примере образцов микро-мезо-макропористого цеолита H-Y_h с различной α_{Na} (0,70; 0,87; 0,95) (№4–6) установлено, что селективность по МЭП несколько возрастает с повышением α_{Na} и достигает 93% на образце 0,95H-Y_h. Аналогично изменяется выход МЭП: повышается с 58% (0,70H-Y_h) до 63% (0,95H-Y_h). Увеличение глубины декатионирования цеолита H-Y_h сопровождается незначительным ростом количества «тяжелых» соединений.

Найдены условия получения МЭП с выходом 63% в присутствии 10% мас. цеолита 0,95H-Y_h: 150 °С, 3 ч, мольное соотношение CH₃CHO:NH₃ = 1:3.

Каталитические свойства **аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM** в синтезе МЭП изучали на примере трех образцов ASM с различным соотношением Si/Al = 10, 20, 40 (Таблица 3).

Наиболее активны в реакции образцы ASM с соотношением каркасных атомов Si/Al = 10 и 20, на которых выход МЭП составляет 53 и 42 %, соответственно.

Таблица 3 – Синтез МЭП на мезопористых алюмосиликатах

М	Выход МЭП, %	Селективность, %			
		МЭП	2-Метилпиридин	Паральдегид	«Тяжелые»
10	53	88	3	-	9
20	42	90	6	-	4
40	9	92	2	-	6

Условия реакции: 10% мас. катализатора, 150 °С, 3 ч, мольное соотношение $CH_3CHO:NH_3 = 1:3$

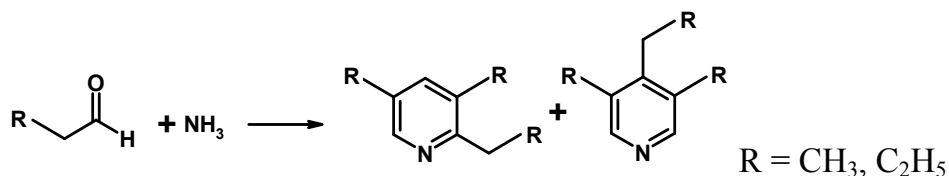
С повышением величины Si/Al до 40 выход МЭП резко снижается до 9%, что связано с уменьшением количества кислотных центров за счет понижения концентрации атомов Al в каркасе алюмосиликата.

Уменьшение кислотности образцов ASM приводит к повышению селективности по МЭП до 92%, а селективность по 2-метилпиридину и «тяжелым» снижается. Полученные данные показывают, что хорошая доступность даже небольшого количества кислотных центров, присутствующих в мезопористой структуре ASM, позволяет этим катализаторам проявлять высокую активность в синтезе МЭП.

Синтез триалкилпиридинов реакцией альдегидов C_3-C_4 с NH_3 проводили на установке с проточным реактором, при 150–350 °С, объемной скорости подачи сырья w 3-14 ч⁻¹, мольном соотношении альдегид: $NH_3 = 1:1,5-5,0$.

При взаимодействии пропионового/масляного альдегидов с NH_3 в присутствии цеолитных катализаторов образуются, соответственно, 2-этил-3,5-диметилпиридин или 2-пропил-3,5-диэтилпиридин (**2a-b**) (Схема 2).

Схема 2



Кроме того, образуются 4-этил-3,5-диметилпиридин **3a** (в реакции с пропаналем), 4-пропил-3,5-диэтилпиридин **3b** (с бутаналем), «легкие» – имины и амины, «другие» пиридины (3,5- и 3,4-диалкилпиридины) и более «тяжелые», чем триалкилпиридины, соединения (Таблица 4).

Таблица 4 – Синтез алкилпиридинов на цеолитах и алюмосиликате ASM

Катализатор	Альдегид	Конверсия альдегида, %	Селективность, %				
			Пиридины			«Легкие»	«Тяжелые»
			2a-b	3a-b	«другие»		
0,95H-Y	C3	85	40	11	8	26	15
	C4	80	23	12	31	21	13
0,95H-Y _h	C3	100	58	16	22	2	2
	C4	100	41	18	22	10	9
H-ZSM-5 _h -2	C3	95	51	7	30	4	8
	C4	90	38	10	29	11	12
ASM-10	C3	91	41	16	9	24	10
	C4	100	39	13	24	16	8

Условия реакции: 300 °С, 7 ч⁻¹, мольное соотношение альдегид:NH₃ = 1:3

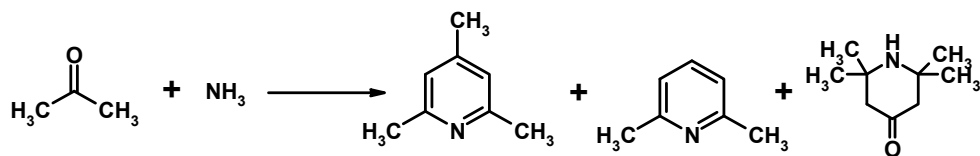
Суммарная селективность по пиридинам достигает максимальных значений в реакциях альдегидов C₃–C₄ с NH₃ в присутствии иерархического цеолита 0,95H-Y_h (96 и 81 %).

В составе пиридинов преобладают соединения **2a-b**. На микропористом цеолите 0,95H-Y реакция проходит менее селективно, с образованием большего количества «тяжелых» соединений, что связано, по-видимому, с его более высокой кислотностью. В присутствии микро-мезопористого цеолита H-ZSM-5_h-2 селективность образования целевых продуктов составляет 51 (**2a**) и 38 % (**2b**).

Под действием мезопористого алюмосиликата ASM-10 селективность образования целевых продуктов составляет 41 (**2a**) и 39 % (**2b**), суммарная селективность по пиридинам составляет 66 и 76 %, соответственно.

Синтез 2,4,6-триметилпиридина реакцией ацетона с аммиаком (Схема 3) проводили на установке с проточным реактором, при 200–350 °С, мольном соотношении альдегид: NH₃ = 1: 0–2, $w = 2–14$ ч⁻¹.

В реакционной массе идентифицированы алкилпиридины (**4** и **5**), алкилпиперидон (**6**), а также продукты побочных превращений ацетона – окись мезитила (**7**), диацетоновый спирт (**8**), форон (**9**), изофорон (**10**), алкилтетрагидрофуранон (**10**), три- и тетраметилбензолы и «другие» соединения с молекулярной массой выше 156 г/моль («тяжелые»).



В присутствии микропористого цеолита 0,95Н-У конверсия ацетона составляет 45%, а основными продуктами реакции являются диацетоновый спирт (50%) и мезитилен оксид (24%), 2,4,6-триметилпиридин образуется в незначительном количестве (Таблица 5).

Таблица 5 – Реакция ацетона с аммиаком в присутствии цеолитов У

Катализатор	Конверсия ацетона, %	Селективность, %								
		Пиридины			Продукты конденсации ацетона					
		4	5	6	7	8	9	10	11	«тяжелые»
0,95Н-У	45	8	2	4	24	50	3	8	1	-
0,95Н-У _h	86	54	-	2	2	10	15	16	-	1

Условия реакции: 250°C, 2 ч⁻¹, мольное соотношение $(\text{CH}_3)_2\text{CO}:\text{NH}_3 = 1,0:1,5$

Наиболее селективно 2,4,6-триметилпиридин образуется на цеолите 0,95Н-У_h (54%), при этом конверсия ацетона была вдвое выше, чем на цеолите 0,95Н-У. Следует отметить, что высокая активность цеолита 0,95Н-У_h обеспечивается гораздо меньшим количеством активных центров, чем в микропористых цеолитах (Таблицы 1, 5).

Таким образом, благодаря присутствию в структуре 0,95Н-У_h мезо- и макропор, способствующих увеличению доступности кислотных центров, снижению диффузионных ограничений для перемещения молекул реагентов и продуктов реакции, уменьшению возможности блокирования пор, а также присутствию наноразмерных кристаллов, этот катализатор обеспечивает получение пиридинов с более высокими выходами, чем микропористый цеолит 0,95Н-У.

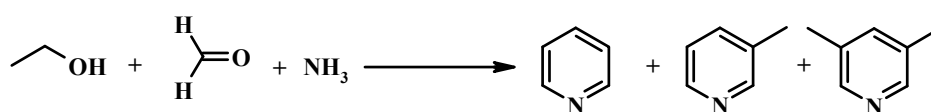
3 Реакции спиртов с карбонильными соединениями и аммиаком

Карбонильные соединения (альдегиды, кетоны) – это высоко реакционноспособные вещества, использование их в качестве сырья при синтезе пиридинов приводит к образованию продуктов конденсации, смол, кокса. Альдегиды нестабильны при нормальных условиях, что создает сложности при их хранении и

использовании. Гораздо привлекательнее с точки зрения экономики и экологии выглядит замена карбонильных соединений на более доступные, дешевые и стабильные спирты.

Синтез пиридинов реакцией этанола с формальдегидом и аммиаком (Схема 4) проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора, при 200–400 °С, $w = 2-7 \text{ ч}^{-1}$, мольном соотношении $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{CH}_2\text{O}:\text{NH}_3 = 1,0:(0,5\div 1,1):(1,5\div 5,0)$. Основными продуктами реакции являются пиридин (**12**), пиколины (в основном 3-метилпиридин) (**13a-c**) и лутидины (в основном 3,5-диметилпиридин) (**14**).

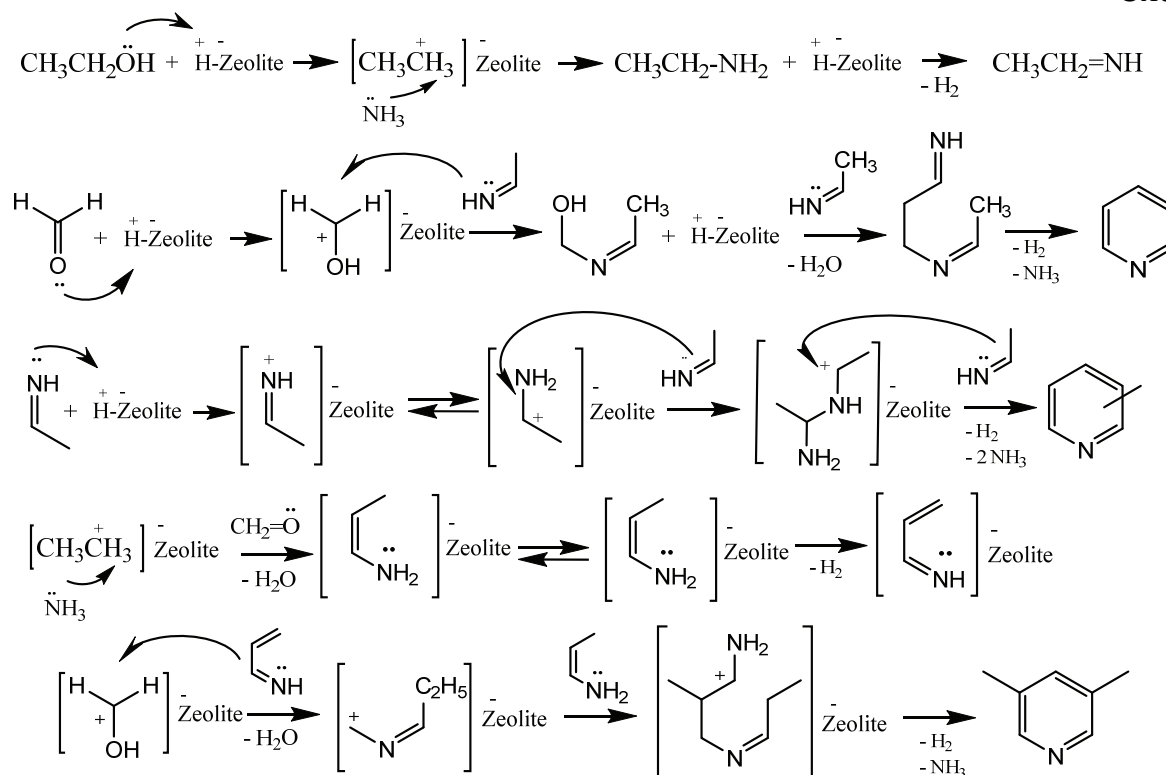
Схема 4



Кроме того, образуются более «тяжелые», чем лутидины, соединения. Согласно данным хромато-масс-спектрометрии, это триметилпиридины, метил-этилпиридины и другие алкилпиридины, молекулярная масса которых выше 173 (молекулярная масса лутидинов).

Реакция этанола с формальдегидом и аммиаком идет через промежуточное образование имида (Схема 5).

Схема 5



Конденсация имина с формальдегидом с последующей циклизацией и ароматизацией приводит к получению пиридина и лутидинов. Конденсация трех молекул имина без формальдегида приводит к пиколинам.

При сравнении каталитических свойств образцов цеолита Y с микро- и иерархической пористой структурой видно (Таблица 6), что максимальную активность в реакции проявляет иерархический цеолит 0,95H-Y_h, на котором конверсия этанола в 1,3 раза выше, чем на цеолите 0,95H-Y.

Таблица 6 – Синтез пиридинов в присутствии цеолитных катализаторов

№	Катализатор	Конверсия этанола, %	Селективность образования, %			
			Пиридин	Пиколины	Лутидины	«Тяжелые»
1	0,95H-Y	60	15	45	25	15
2	H-ZSM-5	34	50	31	11	8
3	H-ZSM-5 _h -2	61	35	52	9	4
4	0,95H-Y _h	80	12	56	24	8

Условия реакции: 400 °C, 7 ч⁻¹, мольное соотношение C₂H₅OH:CH₂O:NH₃ = 1,0:0,8:1,5

Катализатор 0,95H-Y_h позволяет максимально селективно получать пиколины (56%), а суммарная селективность по метил- и диметилпиридинам на нем достигает 80%.

На микро-мезопористом образце H-ZSM-5_h-2 конверсия этанола в 1,6 раза выше, чем на микропористом цеолите H-ZSM-5. Составы продуктов на образцах H-ZSM-5 и H-ZSM-5_h-2 близки: преобладают пиколины (52–53 %), присутствует 35% пиридина и незначительное количество «тяжелых» соединений (Таблица 6). Более высокую активность цеолита 0,95H-Y_h по сравнению с цеолитом H-ZSM-5_h-2 мы связываем с более высокой концентрацией кислотных центров в нем.

Селективность образования пиридинов определяется структурными и текстурными характеристиками цеолитных катализаторов. Пиридин наиболее селективно (50%) образуется на цеолите H-ZSM-5, диаметр каналов которого близок к размерам молекулы пиридина. Иерархические цеолиты H-Y_h, H-ZSM-5_h позволяют получать значительное количество пиколинов – 52–56 %.

Взаимосвязь активности и селективности катализатора H-Y_h в реакции этанола, формальдегида и аммиака с его кислотными свойствами была изучена на примере

образцов с различной α_{Na} . С увеличением α_{Na} конверсия этанола повышается до 90% (образец 0,87Н-У_h), а затем снижается до 70% на образце 0,95Н-У_h. Аналогично изменяется концентрация сильных кислотных центров с повышением степени декатионирования (Таблица 1). С увеличением α_{Na} селективность образования пиридина возрастает, а лутидинов и «тяжелых» соединений – снижается. Содержание пиколинов изменяется в пределах 49–54 %.

Таблица 7 – Влияние α_{Na} цеолита Н-У_h на конверсию этанола и селективность образования пиридинов

α_{Na}	Конверсия этанола, %	Селективность образования, %			
		Пиридин	Пиколины	Лутидины	«Тяжелые»
0,70	88	19	53	15	13
0,87	90	26	49	13	12
0,95	70	27	54	12	7

Условия реакции: 300 °С, 7 ч⁻¹, мольное соотношение C₂H₅OH:CH₂O:NH₃ = 1,0:0,8:1,5

В присутствии цеолита 0,95Н-У_h изучено влияние условий реакции на конверсию этанола и состав пиридинов (Рисунок 1). С повышением температуры от 200 до 400 °С конверсия этанола возрастает с 49 до 80 % (Рисунок 1а). При этом в составе продуктов уменьшается содержание пиридина (с 48 до 15 %), содержание пиколинов проходит через максимум при 300 °С, а количество лутидинов и «тяжелых» соединений возрастает в 2-3 раза. Увеличение значения w с 2 до 10 ч⁻¹ приводит к уменьшению конверсии спирта с 80 до 65 % (Рисунок 1б). Содержание пиридина и пиколинов возрастает, а количество лутидинов и «тяжелых» соединений уменьшается. С увеличением содержания СН₂О в исходной смеси (от 0,5 до 1,1 моль) конверсия этанола уменьшается (Рисунок 1в), а селективность образования пиридина, лутидинов и «тяжелых» продуктов возрастает. Содержание пиколинов при этом снижается ≈ на 20%.

Увеличение доли NH₃ в сырье от 1,5 до 2,5 не приводит к заметным изменениям в конверсии этанола (Рисунок 1в). В составе продуктов реакции снижается содержание пиридинов, а пиколинов и лутидинов – возрастает.

Дальнейшее увеличение доли NH_3 до 5,0 позволяет повысить конверсию этанола и селективность образования лутидинов.

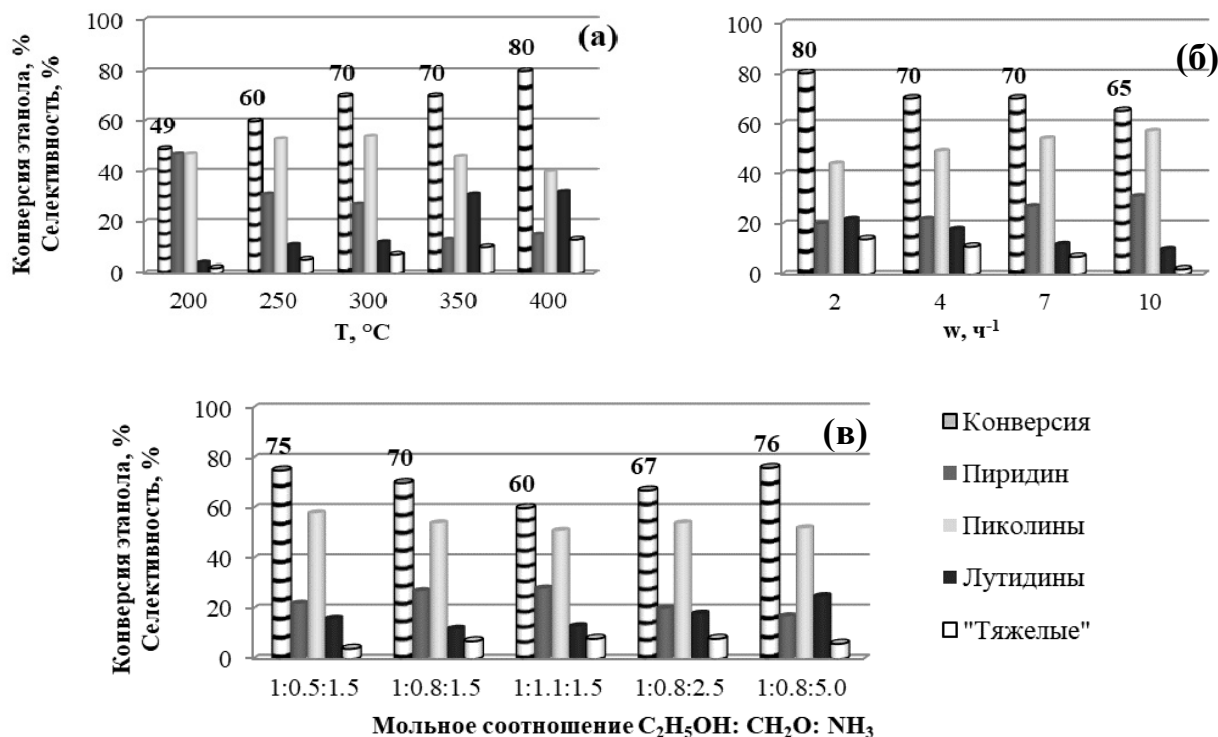


Рисунок 1 – Конверсия этанола (значения приведены) и селективность образования пиридинов в зависимости от: а – T (7 ч^{-1} , мольное соотношение $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{CH}_2\text{O}:\text{NH}_3 = 1,0: 0,8: 1,5$); б – w ($300 \text{ }^\circ\text{C}$, мольное соотношение $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{CH}_2\text{O}:\text{NH}_3 = 1,0: 0,8: 1,5$); в – мольного соотношения реагентов ($300 \text{ }^\circ\text{C}$, 7 ч^{-1})

Исследование стабильности микропористого и иерархического цеолитов H-Y показывает (Рисунок 2), что на образце $0,95\text{H-Y}_h$ конверсия этанола через 8 ч снижается только на 20%, в то время как микропористый цеолит $0,95\text{H-Y}$ полностью теряет активность через 4 ч. В составе продуктов, полученных на цеолите $0,95\text{H-Y}_h$ за 8 ч, уменьшается содержание пиридина и 3-пиколина, возрастает содержание лутидинов и «тяжелых» соединений.

Для изучения влияния природы активных центров на каталитические свойства цеолита Y_h в реакции этанола с CH_2O и NH_3 в опытах использовали образцы, модифицированные оксидами и катионами металлов (Таблица 8).

Установлено, что среди изученных образцов самую высокую активность проявляет цеолит $0,95\text{H-Y}_h$, на котором конверсия этанола при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ составляет 70%.

Образцы в катионной форме $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H-Y}_h$, PbO-H-Y_h , K/Na-Y_h , Li/Na-Y_h и Cs/Na-Y_h гораздо менее активны в синтезе пиридинов, чем $0,95\text{H-Y}_h$. Это связано со снижением концентрации кислотных центров и уменьшением объема пор после промотирования.

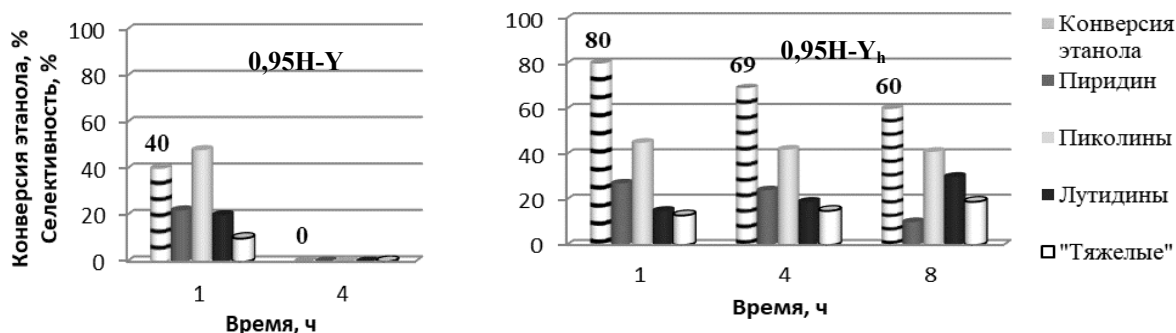


Рисунок 2 – Влияние продолжительности синтеза на конверсию этанола (значения приведены) и селективности образования пиридинов на образцах $0,95\text{H-Y}$ и $0,95\text{H-Y}_h$ (Условия: $350\text{ }^\circ\text{C}$, 7 ч^{-1} , мольное соотношение $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{CH}_2\text{O}:\text{NH}_3 = 1,0:0,8:1,5$)

Таблица 8 – Синтез пиридинов на цеолитах Y_h , модифицированных катионами и оксидами металлов

Катализатор	Конц-я кислотных/основных центров		Конверсия этанола, %	Селективность образования, %			
	мкмоль/г	мкмоль $\text{CO}_2/\text{г}$		Пиридин	Пиколины	Лутидины	«Тяжелые»
$0,95\text{H-Y}_h$	993	-	70	27	54	12	7
$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H-Y}_h$	716	-	25	21	35	37	7
PbO-H-Y_h	465	-	15	25	33	35	7
Li/Na-Y_h	-	527	8	32	49	15	4
Cs/Na-Y_h	-	498	8	15	55	27	3
K/Na-Y_h	-	389	5	14	59	23	4

Условия: мольное соотношение $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{CH}_2\text{O}:\text{NH}_3 = 1,0:0,8:1,5$; $300\text{ }^\circ\text{C}$, 7 ч^{-1}

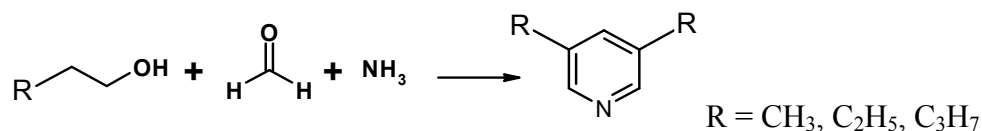
Значения суммарной селективности образования пиридина и метилпиридинов на модифицированных образцах близки к полученным на цеолите $0,95\text{H-Y}_h$ (65–70 %).

Кроме этанола, в реакции спиртов с формальдегидом и аммиаком использовали *n*-пропанол, *n*-бутанол и *n*-пентанол (Схема 5).

В случае *n*-пропанола основным продуктом реакции является 3,5-лутидин (**15a**), в случае *n*-бутанола – 3,5-диэтилпиридин (**15b**), *n*-пентанола – 3,5-дипропилпиридин

(15с). Кроме того, в продуктах реакции присутствуют продукты линейной конденсации: спирта и аммиака (имины, алкиламины), спирта и формальдегида (ацеталь) – «легкие», 3,4-диалкил- и 2,3,5-триалкилпиридины («другие») и более «тяжелые», чем триалкилпиридины соединения.

Схема 5



С увеличением длины цепи конверсия спирта снижается с 50% (при использовании пропанола) до 8% (пентанол), что связано с возникновением стерических затруднений, а также со снижением растворимости спирта в воде (Таблица 9). С ростом длины цепи спирта снижается селективность образования целевых продуктов **15а-с**, возрастает количество других алкилпиридинов и «легких» соединений.

Таблица 9 – Влияние длины цепи спирта на его конверсию и селективность образования пиридинов

Спирт	Конверсия спирта, %	Селективность образования, %			
		Пиридины		«Легкие»	«Тяжелые»
		15 а-с	«Другие»		
C3	50	69	14	8	9
C4	32	46	27	20	7
C5	8	30	30	37	3

Условия: 0,95Н-У_{lv}, 400 °С, 7 ч⁻¹,

мольное соотношение спирт : СН₂О : NH₃ = 1,0: 0,8: 3,0

Для выяснения влияния кислотности мезопористых материалов на их каталитические свойства были изучены активность и селективность трех образцов **аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM** с различным соотношением каркасных атомов (Si/Al = 10, 20 и 40) в циклоконденсации этанола с формальдегидом и аммиаком (Таблица 10).

С увеличением соотношения Si/Al конверсия этанола снижается от 50 до 10 %. Очевидно, это связано с понижением концентрации кислотных центров при повышении соотношения Si/Al, происходящему в результате уменьшения количества атомов Al в каркасе алюмосиликата.

Таблица 10 – Синтез пиридинов на образцах ASM

Образец	Конверсия этанола, %	Селективность, %			
		Пиридин	Пиколины	Лутидины	«Тяжелые»
ASM-10	50	19	57	18	6
ASM-20	30	20	56	22	2
ASM-40	10	24	49	25	2

Условия синтеза: мольное соотношение $C_2H_5OH:CH_2O:NH_3 = 1,0:0,8:1,5$; $300\text{ }^\circ\text{C}$; 7 ч^{-1}

Повышение соотношения Si/Al от 10 до 40 образцов алюмосиликатов приводит к небольшому повышению селективности образования пиридина и лутидинов за счет снижения селективности образования пиколинов и «тяжелых». Наиболее селективно пиколины (преимущественно 3-метилпиридин) образуются на образцах ASM-10 и ASM-20.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Впервые изучены закономерности синтеза пиридинов реакциями: а) карбонильных соединений C_2-C_4 с аммиаком, б) алифатических спиртов C_2-C_5 с карбонильными соединениями и аммиаком в присутствии новых каталитических систем на основе цеолитов Y и ZSM-5 с иерархической пористой структурой и аморфных мезопористых алюмосиликатов. Установлено, что иерархические цеолиты H-Y_h и H-ZSM-5_{h-2} во всех изученных реакциях проявили более высокую активность, селективность и стабильность по сравнению с микропористыми цеолитами того же структурного типа.
2. Разработаны эффективные способы синтеза базовых пиридинов на гранулированном иерархическом цеолите 0,95H-Y_h с селективностью, близкой или превышающей известные: 2-метил-5-этилпиридин – 93%; 3-пиколин – 56% (суммарная селективность по пиридинам = 92%); 2-этил-3,5-диметилпиридин – 58% (суммарная селективность по алкилпиридинам = 96%); 2-пропил-3,5-диэтилпиридин – 41% (суммарная S = 81%); 2,4,6-триметилпиридин – 54%.
3. Впервые реакциями: а) ацетона с аммиаком и б) ацетона, этанола и аммиака в присутствии иерархического цеолита 0,95H-Y_h – синтезирован 2,4,6-триметилпиридин, селективность образования которого в реакции а) составляет 54% при конверсии ацетона 96%; в реакции б) – 67% при конверсии кетона 70%.

4. На примере синтеза 2-метил-5-этилпиридина и пиридинов (реакция этанола с CH_2O и NH_3) показано, что активность и селективность иерархического цеолита H-Y_h возрастает с ростом количества и силы кислотных центров.
5. Наиболее высокую активность в синтезе пиридинов реакцией этанола с CH_2O и NH_3 проявил катализатор Y_h в H-форме. Другие кислотные ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H-Y}_h$, PbO-H-Y_h) и основные (Cs-Na-Y_h , K-Na-Y_h , Li-Na-Y_h) образцы на его основе показали более низкую активность в реакции.
6. Впервые показана активность и селективность иерархического цеолита H-ZSM-5_h в синтезе 2-метил-5-этилпиридина (селективность 90%); пиридина и метилпиридинов (суммарная селективность 96%); 2-этил-3,5-диметилпиридина (селективность 51%).
7. Впервые изучены каталитические свойства аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM в синтезе пиридинов реакциями: а) карбонильных соединений $\text{C}_2\text{-C}_4$ с аммиаком, б) алифатических спиртов $\text{C}_2\text{-C}_5$ с карбонильными соединениями и аммиаком. Показано, что алюмосиликат ASM с соотношением $\text{Si/Al} = 10$, несмотря на более низкую по сравнению с цеолитами кислотность, обеспечивает получение пиридинов (12–14) с суммарной селективностью 94% при конверсии спирта 50%.
8. Установлено, что активность и селективность алюмосиликатов ASM в реакциях синтеза пиридинов уменьшается с повышением мольного отношения Si/Al , приводящего к снижению концентрации кислотных центров.

Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 63 научных трудах, в том числе:

8 статей в рецензируемых журналах, включенных в базы данных Scopus и WoS, из них 3 статьи опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ:

1. Grigor'eva N.G., Filippova N.A., Bubenov S.V., Khazipova A.N., Kutepov B.I., Dyakonov V.A. Microporous and micro-meso-macroporous Y zeolites in the synthesis of 2-methyl-5-ethylpyridine // Petroleum Chemistry.– 2021.– Т.61, №3.– С.364-369.
2. Григорьева Н.Г. Мезопористые алюмосиликаты в синтезе N-гетероциклических соединений / Н.Г. Григорьева, М.Р. Аглиуллин, С.А. Костылева, С.В. Бубеннов,

В.Р. Бикбаева, Н.А. Филиппова, Б.И. Кутепов, N. Narender // Кинетика и Катализ.– 2019.– Т.60, №1.– С.81-92.

3. Grigorieva N.G. A hierarchically zeolite Y for the N-heterocyclic compounds synthesis / N.G. Grigorieva, S.A. Kostyleva, S.V. Bubennov, V.R. Bikbaeva, A.R. Gataulin, N.A. Filippova, A.N. Khazipova, T.R. Prosochkina, B.I. Kutepov, N. Narender // J. Saudi Chem. Soc.– 2019.– V.23, №4.– Pp.452-460.
4. Agliullin M.R. Two-step sol-gel synthesis of mesoporous aluminosilicates: highly efficient catalysts for the preparation of 3,5-dialkylpyridines / M.R. Agliullin, V.P. Talzi, N.A. Filippova, V.R. Bikbaeva, S.V. Bubennov, T.R. Prosochkina, N.G. Grigorieva, N. Narender, B.I. Kutepov // Appl. Petrochem. Res.– 2018.– V.8, №3.– Pp.141-151.
5. Travkina O.S. Template-free synthesis of high degree crystallinity zeolite Y with micro-meso-macroporous structure / O.S. Travkina, M.R. Agliullin, N.A. Filippova, A.N. Khazipova, I.G. Danilova, N.G. Grigor'eva, N. Narender, M.L. Pavlov and B.I. Kutepov // RSC Advances.– 2017.– №7.– Pp.32581-32590.
6. Grigor'eva N.G. Crystalline and amorphous aluminosilicates with different pore structure for the synthesis of pyridines / N.G. Grigor'eva, N.A. Filippova, M.R. Agliullin, B.I. Kutepov, N. Narender // J. Chem. Res.– 2017.– V.41, №5.– Pp.253-261.
7. Григорьева Н.Г. Микро- и микро-мезопористые цеолитные катализаторы в синтезе пиридинов / Н.Г. Григорьева, Н.А. Филиппова, А.Н. Хазипова, О.С. Травкина, Б.И. Кутепов // Катализ в промышленности.– 2015.– Т.15, №4.– С.42-48.
8. Grigor'eva N.G. Synthesis of pyridine and methylpyridines over zeolite catalysts / N.G. Grigor'eva, N.A. Filippova, M.I. Tselyutina, B.I. Kutepov // Appl. Petrochem. Res.– 2015.– V5.– Pp.99-104.

9 патентов РФ:

- 9 Патент РФ №2767452. Способ получения 2,4,6-триметилпиридина в присутствии иерархического цеолитного катализатора H-Ymmmm / Дьяконов В.А., Пармон В.Н., Анаников В.П., Филиппова Н.А., Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., Бубеннов С.В., Травкина О.С., Куватова Р.З. // 2022.– Бюл. №8.
- 10 Патент РФ №2759567. Способ получения 2,4,6-триметилпиридина в присутствии иерархического цеолитного катализатора H-Ymmmm / Дьяконов В.А., Пармон В.Н., Анаников В.П., Филиппова Н.А., Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., Бубеннов С.В., Травкина О.С., Куватова Р. З. // 2021.– Бюл. №32.
- 11 Патент РФ №2688162. Способ получения пиридинов / Джемилев У.М., Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., Бубеннов С.В., Филиппова Н.А., Бикбаева В.Р., Костылева С.А., Хазипова А.Н. // 2019.– Бюл. №14.
- 12 Патент РФ № 2644164. Способ получения 2-этил-3,5-диметилпиридина / Джемилев У.М., Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., Филиппова Н.А., Хазипова А.Н. // 2018.– Бюл. №4.

- 13 Патент РФ №2644166. Способ получения 2-этил-3,5-диметилпиридина. / Джемилев У.М., Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., Филиппова Н.А., Аглиуллин М.Р., Бикбаева В.Р. // 2018.– Бюл. №4.
- 14 Патент РФ №2608734. Способ получения 3,5-диметилпиридина / Джемилев У.М., Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., Филиппова Н.А., Павлов М.Л. // Заявл. 2017. Бюл. №3.
- 15 Патент РФ №2599573. Способ получения пиридина и метилпиридинов / Джемилев У.М., Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., Филиппова Н.А., Аглиуллин М.Р. // 2016.– Бюл. №28.
- 16 Патент РФ №2555844. Способ получения пиридина и метилпиридинов / Джемилев У.М., Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., Филиппова Н.А., Целютина М.И. // 2015.– Бюл. №19.
- 17 Патент РФ №2555843. Способ получения пиридина и метилпиридинов / Джемилев У.М., Кутепов Б.И., Григорьева Н.Г., Филиппова Н.А., Павлов М.Л. // 2015.– Бюл. №19.

глава в книге:

- 18 Grigorieva N.G. An introduction to aluminosilicates. Amorphous Mesoporous Aluminosilicates in the Synthesis of N-heterocyclic Compounds / N.G. Grigorieva, M.R. Agliullin, S.V. Bubenov, S.A. Kostyleva, N.A. Filippova, V.R. Bikbaeva and B.I. Kutepov // Nova Science Publishers.– 2020.– Pp.187-217. Edited by Nero Regina Blevins. ISBN 978-1-53617-250-8.

45 работ в материалах международных и всероссийских конференций и в сборниках научных трудов.

Работа выполнена в рамках государственного задания по темам № АААА-А17-117012610058-4 и № FMRS-2022-0080; при финансовой поддержке Российского научного фонда (Российско-Индийский грант № 16-43-02010).