УДК 547.831.2, 547.26, 544.478, 54.05754.057

Synthesis of Alkylquinolines by the Reaction of Aniline with Photooxidation Alcohols in the Presence of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Aynur R. Makhmutov*

Bashkir State University

32 Z. Validi Str., Ufa, 450076, Russia

Received 22.01.2017, received in revised form 14.03.2017, accepted 12.05.2017

The paper presents experimental data on synthesis of the substituted 2,3-dialkylquinolines by the condensation reaction of aniline with photooxidation products of aliphatic alcohols ($\text{C}_2\text{-C}_5$). The synthesis is a 2-stage process. The first stage is the photo-oxidation of alcohols to aldehydes using $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ under UV irradiation. The second stage is the condensation of aniline with aldehydes photosynthesized under the effect of the catalyst $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The influence of nature of the solvent, pH and the ratio of initial components on the yield of alkylquinolines are investigated. A probable mechanism of photooxidation of alcohols by Fe^{3+} is proposed.

Keyword: 2,3-dialkylquinolines, 1,1-dialkoxyalkanes, iron trichloride, photooxidation, condensation.

DOI: 10.17516/1998-2836-0014.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: ainurmax@mail.ru

Синтез алкилхинолинов реакцией конденсации анилина с фотоокисленными спиртами под действием $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

А.Р. Махмутов

*Башикирский государственный университет
Россия, 450076, Уфа, ул. 3. Валиди, 32*

В статье приведены экспериментальные данные по синтезу замещенных 2,3-диалкилхинолинов реакцией конденсации анилина с продуктами фотоокисления первичных алифатических спиртов ($\text{C}_2\text{-C}_3$). Синтез представляет собой двухстадийный процесс. Первая стадия – фотоокисление спиртов до альдегидов с помощью трихлорида железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Вторая стадия – конденсация анилина с фотосинтезированными альдегидами под действием катализатора трихлорида железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Исследовано влияние природы растворителя, pH среды и соотношения исходных компонентов на выход алкилхинолинов. Предложен вероятный механизм фотоокисления спиртов ионом железа (III).

Ключевые слова: 2,3-диалкилхинолины, 1,1-диалкоксиалканы, трихлорид железа, фотоокисление, конденсация.

Введение

Хинолиновые основания относятся к практически важным азотгетероциклическим соединениям [1]. Существуют классические и современные – металлокомплексные – каталитические методы синтеза хинолиновых оснований [2, 3]. Каталитические способы получения востребованных хинолиновых производных с применением комплексов d- и f-металлов (Rh, Pd, Pt, Ru, Fe, Pr, Tb и др.) показали весьма хорошие результаты. Так, например, синтез алкилзамещенных хинолинов конденсацией ариламинов с альдегидами под действием каталитических систем на основе $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ протекает при комнатной температуре с высоким выходом целевых продуктов [4, 5]. Однако существенным недостатком данного способа синтеза замещенных хинолинов является применение в качестве исходных реагентов нестабильных карбонильных соединений, легко подвергающихся окислению и самоконденсации при хранении. В связи с этим, предприняты попытки включения в синтез хинолиновых оснований различных спиртов, генерирующих *in situ* в реакционной смеси продукты окисления – альдегиды. Данный подход впервые успешно реализован в работе [6]. В качестве окислителя спиртов применен четыреххлористый углерод. Высокая селективность по синтезу замещенных хинолинов (конверсия анилина до 100 % и выход хинолинов до 96 %) обнаружена для катализатора кристаллогидрата трихлорида железа при дробной загрузке реагентов. Условия реакции: автоклав, температура 140 °C, общее время 4 ч.

В данной работе представлены результаты по каталитическому синтезу алкилзамещенных хинолинов конденсацией анилина с фотоокисленными спиртами. В роли фотоокислите-

ля первичных алифатических спиртов, а также катализатора синтеза замещенных хинолинов применялся кристаллогидрат трихлорида железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Фотоокислительная способность кристаллогидрата $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ по отношению к спиртам обнаружена нами ранее в работе [7]. В нашей лаборатории протестирован ряд солей трехвалентного железа в качестве окислителей спиртов при УФ-облучении. Эффективным фотоокислителем оказался хорошо растворимый в спиртах кристаллогидрат $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Фотоокислительный эффект водного раствора низкомолекулярных соединений железа (III) связывают в первую очередь с образованием гидроксильных радикалов при УФ-облучении ($\lambda_{\text{max}} = 240 \text{ nm}$) гидратного комплекса: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})^{3+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{OH}^\cdot + \text{H}^+$ [8]. Такая фотогенерация окислителя носит название реакция фото-Фентона и широко применяется как дополнение к классической реакции Фентона для окислительного разрушения органических загрязнителей [9].

Высокая каталитическая активность $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в синтезе хинолиновых производных была описана выше. Кроме этого, доступность и дешевизна кристаллогидрата $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ являются важными преимуществами.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты: этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ или EtOH), пропанол-1 ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$), бутанол-1 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$), изобутанол ($i\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$), амиловый спирт ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$), изоамиловый спирт ($i\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$), анилин, этилацетат, диэтиловый эфир, ДМФА, ДМСО – коммерческие реагенты. Перед экспериментами реагенты предварительно перегонялись согласно стандартным методикам [10, 11]. Кристаллогидрат трихлорида железа $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «Ч» является коммерческим и не подвергался дополнительной очистке.

Фотоокисление спиртов проведено в фотокаталитической установке *Photo Catalytic Reactor Lelesil Innovative Systems* с кварцевым реактором объемом на 500 мл (фотореактор типа Штрмейера с магнитной мешалкой). В реактор вносили навеску кристаллогидрата $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и растворяли в соответствующем спирте или водно-спиртовой смеси. Источником излучения служила ртутная лампа среднего давления мощностью 250 W. Спектральный состав излучения: 48 % – УФ-области, 43 % – видимой области и 9 % – ИК-области. Световой поток достигал реакционную систему, проходя через водный слой, термостатируемый при температуре 20 °C. Продолжительность фотоокисления спиртов составляет 60 мин. Время процесса установлено согласно кинетическим параметрам фотовосстановления иона железа (III), определенным спектрофотометрическим методом при $\lambda_{\text{max}} = 206 \text{ nm}$ [7]. Продукты фотоокисления спиртов (или водно-спиртовых смесей) отделялись от водного раствора с помощью экстракции этилацетатом на делительной воронке. Экстракт (верхний органический слой) подвергался хроматографическому анализу и после обработки 0,1 М раствором NaOH направлялся в реакцию конденсации.

Реакция конденсации анилина с фотоокисленными спиртами проводилась в конической колбе объемом 250 мл при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки в течение 10 мин. Для этого в колбе предварительно растворялась навеска кристаллогидрата $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в соответствующем растворителе (ДМФА, ДМСО, этанол, вода) и приливался анилин. К полученному гомогенному раствору вносили этилацетатный экстракт продуктов фотоокисления спиртов (или водно-спиртовых смесей).

Реакция конденсации экзотермична и завершается в течение 10 мин. После окончания реакции проведена экстракция диэтиловым эфиром. С помощью делительной воронки отделялась верхняя органическая фаза, сушилась безводным сульфатом магния и после отгонки экстрагентов (диэтилового эфира и этилацетата), остаток фракционировался в вакууме (10 мм рт. ст., 20 °C).

Для идентификации продуктов реакции применялся газовый хроматомасс-спектрометр GCMS-QP2010S Ultra фирмы SHIMADZU (Колонка Restek Rtx-5MS, 30 м x 0.25 мм ID, 0.25 мкм df). Анализ количественного содержания продуктов фотоокисления спиртов в этилацетатном экстракте осуществлен аппаратно-программным комплексом на базе хроматографов Хроматек-Кристалл 5000.1 и 5000.2 (Колонки Agilent Technologies 19091F-413 HP-FFAP, 30 м x 0.32 мм, 0.25 Микрон; Analytical Science 30 м x 0.32 мм ID-BPS, 0.5 мкм).

Обсуждение результатов

Разработанный каталитический синтез алкилзамещенных хинолинов конденсацией анилина с фотоокисленными спиртами разделен на две стадии. На первой стадии алифатические первичные спирты подвергаются фотоокислению с помощью кристаллогидрата трихлорида железа под действием УФ-излучения. На второй стадии осуществляется непосредственно синтез целевых продуктов – алкилзамещенных хинолинов каталитической циклизацией анилина с продуктами фотоокисления спиртов, содержащих альдегиды. Рассмотрим каждую стадию по отдельности.

Фотоокисление первичных алифатических спиртов. В процессе фотоокисления первичных алифатических спиртов под действием растворенного в спирте трихлорида железа образуется смесь продуктов, содержащая альдегиды, карбоновые кислоты, сложные эфиры и 1,1-диалкоксиалканы. Функцию окислителя в спиртовой системе (условно $\text{FeCl}_3\text{-ROH}$) выполняет трихлорид железа – FeCl_3 , который активируется при УФ-облучении.

Из литературы известно, что на свету в этанольном растворе трихлорид железа окисляет спирт до ацетальдегида [12]. Однако в продуктах фотоокисления системы $\text{FeCl}_3\text{-EtOH}$, кроме ацетальдегида (1), нами обнаружено также наличие уксусной кислоты (2), этилацетата (3) и 1,1-диэтоксигетана (4). Таким образом, реакция фотоокисления этанола в системе $\text{FeCl}_3\text{-EtOH}$ при мольном соотношении компонентов системы $[\text{FeCl}_3]:[\text{EtOH}] = 1:4$ протекает по схеме, представленной на рис. 1. Соотношение продуктов фотоокисления составляет $[1]:[2]:[3]:[4] = 1:1:1:4$.

Исходный реакционный раствор имеет насыщенную темно-коричневую окраску благодаря ионам железа Fe^{3+} . В процессе фотоокисления этанола происходит восстановление ионов железа в возбужденном комплексе $[\text{FeCl}_3]^*$ до двухвалентного состояния и раствор становится прозрачным со светло-желтым оттенком. Кинетические исследования фотоокисления этанола трихлоридом железа (III) изложены в работе [7].

Рис. 1. Схема фотоокисления этанола в системе $\text{FeCl}_3\text{-EtOH}$

Проведено фотоокисления ряда первичных алифатических спиртов C_2-C_5 в системе $FeCl_3-ROH$. Состав и выход продуктов фотоокисления приведен в табл. 1.

Как видно из табл. 1, выход образующихся продуктов фотоокисления в системе $FeCl_3-ROH$ зависит от длины углеводородного радикала. Так, для этанола (табл. 1, п/п 1) наблюдается образование всех четырех продуктов – **1**, **2**, **3** и **4**. Однако уже начиная с пропанола-1 (табл. 1, п/п 2) состав смеси меняется и основным продуктом фотоокисления для остального ряда изученных спиртов являются ацетали – 1,1-диалкоксиалканы (табл. 1, п/п 3-6).

Влияние pH среды на фотоокисление первичных алифатических спиртов. На модельной системе $FeCl_3-EtOH$ изучено влияние добавок кислоты, воды и щелочи (т.е. изменения pH среды) на состав и выход продуктов фотоокисления (рис. 2).

Добавление в систему $FeCl_3-EtOH$ водного раствора H_2SO_4 с $pH = 2$ дает образование гомогенного раствора интенсивно-желтого цвета. В процессе фотоокисления в данной системе избирательно образуются продукты присоединения окисленных форм этанола – **3** и **4** в соотношении 2:5 (33 и 77 %) соответственно. При барботировании атмосферного воздуха через систему $FeCl_3-EtOH$, содержащую серную кислоту, процесс фотоокисления завершается в течение 20-30 мин.

При добавлении в систему $FeCl_3-EtOH$ дистиллированной воды ($pH = 7$) процесс фотоокисления протекает с образованием всех четырех продуктов окисления: **1**, **2**, **3** и **4** в соотношении 8:2:1:1 (65, 18, 7 и 10 %) соответственно. Как видно, в водно-спиртовой среде проис-

Таблица 1. Фотоокисление спиртов в системе $FeCl_3-ROH$

№ п/п	Спирт	Соотношение и выход (%) продуктов реакции				Примечание
		RCOH	RCOOH	RCOOR'	RCH(OR') ₂	
1	Этанол	1 (17 %)	1 (13 %)	1 (15 %)	4 (55 %)	R = CH ₃ , R' = C ₂ H ₅
2	Пропанол-1	1 (16 %)	–	1 (13 %)	5 (71 %)	R = C ₂ H ₅ , R' = C ₃ H ₇
3	Бутанол-1	1 (15 %)	–	–	7 (85 %)	R = C ₃ H ₇ , R' = C ₄ H ₉
4	<i>i</i> -Бутанол	1 (16 %)	–	–	7 (84 %)	R = <i>i</i> -C ₃ H ₇ , R' = <i>i</i> -C ₄ H ₉
5	Амиловый спирт	1 (13 %)	–	–	7 (87 %)	R = C ₄ H ₉ , R' = C ₅ H ₁₁
6	<i>i</i> -Амиловый спирт	1 (14 %)	–	–	7 (86 %)	R = <i>i</i> -C ₄ H ₉ , R' = <i>i</i> -C ₅ H ₁₁

Рис. 2. Влияние pH среды на процесс фотоокисления этанола в системе $FeCl_3-EtOH$

ходит преимущественно образование альдегида. Барботирование атмосферного воздуха через водно-спиртовую систему $\text{FeCl}_3\text{-EtOH/H}_2\text{O}$, содержащую до 50 % воды, заметного влияния на соотношение продуктов и время фотоокисления не оказывает.

В случае добавления в систему $\text{FeCl}_3\text{-EtOH}$ водного раствора NaOH с $\text{pH} = 12$ нарушается гомогенность системы, выпадает красно-коричневый осадок гидроксидов железа. В этих условиях процесс фотоокисления не наблюдается даже при барботировании атмосферного воздуха через реакционный раствор. Основная причина отсутствия процесса фотоокисления в щелочной среде связана с инактивацией фотоокислителя – FeCl_3 .

Синтез алкилзамещенных хинолинов конденсацией анилина с продуктами фотоокисления спиртов. Высокоэффективным способом получения алкилзамещенных хинолинов является каталитическая реакция конденсации ариламинов с алифатическими альдегидами [13]. Как было показано выше, фотоокисление спиртов и водно-спиртовых смесей в системе $\text{FeCl}_3\text{-ROH}$ приводит к образованию продуктов окисления, содержащих альдегиды. Поэтому проведена каталитическая конденсация анилина со смесью продуктов фотоокисления спиртов и водно-спиртовых смесей. Экспериментальные данные показали положительный результат.

В качестве катализатора синтеза алкилхинолинов применялся кристаллогидрат $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворенный в полярных растворителях (ДМФА, ДМСО, этанол, вода). Влияние природы растворителя и состава продуктов фотоокисленного спирта на выход алкилхинолина изучено на примере модельной реакции конденсации анилина (**5**) с фотоокисленным пропанолом-1 – $[\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}_{\text{photoox}}]$. Общая схема конденсации имеет следующий вид (рис. 3).

Конденсация протекает при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 10 мин. В качестве продуктов конденсации идентифицированы 2-этил-3-метилхинолин (**6**) и N-пропиланилин (**7**).

Обнаружено влияние природы растворителя на конверсию **5** и выход целевого продукта **6**. В качестве реакционной среды протестированы следующие полярные растворители: ДМФА, ДМСО, этанол и вода. Результаты представлены в табл. 2.

Влияние природы растворителя на эффективность конденсации понижается в следующем ряду: ДМФА > ДМСО > этанол > вода. Наилучший результат наблюдается для растворителя – ДМФА (табл. 2, п/п 1 и 7). Понижение показателей конверсии **5** и выхода **6** в случае растворителей этанола и воды (табл. 2, п/п 5 и 6) связано, в первую очередь, с гидролизом катализатора и выпадением осадка гидроксидов железа, проявляющих малую активность в реакции конденсации.

В среде ДМФА исследовано влияние соотношения исходных компонентов на конверсию **5** и выход целевого продукта **6**. Так, в случае конденсации фотоокисленного «безводного» пропанола-1 оптимальное мольное соотношение компонентов составляет $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$:

Рис. 3. Схема конденсации анилина с продуктами фотоокисления пропанола-1 под действием $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Таблица 2. Влияние природы растворителя и соотношения исходных компонентов на выход 2-этил-3-метилхинолина

№ п/п	Растворитель	Соотношение компонентов [FeCl ₃ ·6H ₂ O]:[Растворитель]:[5]:[C ₃ H ₇ OH]	Конверсия 5, %	Выход 6, %
<i>Конденсация анилина (5) с продуктами фотоокисления пропанола-1</i>				
1	ДМФА	1:200:50:1400	58	9
2	ДМФА	1:200:50:900	31	8
3	ДМФА	1:200:50:400	14	9
4	ДМСО	1:200:50:1400	55	10
5	Этанол	1:200:50:1400	29	6
6	Вода	1:200:50:1400	18	4
<i>Конденсация анилина (5) с продуктами фотоокисления водно-спиртовой смеси с соотношением компонентов [FeCl₃·6H₂O]:[ДМФА]:[5]:[C₃H₇OH]:[H₂O]</i>				
7	ДМФА	1:200:150:1400:2500	100	65
8	ДМФА	1:200:150:900:1500	78	62
9	ДМФА	1:200:150:400:670	54	57

[ДМФА]:[5]:[C₃H₇OH] = 1:200:50:1400 (табл. 2, п/п 1-3), для конденсации фотоокисленной водно-спиртовой смеси – [FeCl₃·6H₂O]:[ДМФА]:[5]:[C₃H₇OH]:[H₂O] = 1:200:150:1400:2500 (табл. 2, п/п 7-9).

Как было указано ранее, фотоокисление водно-спиртовой смеси (рис. 2) протекает с образованием большого количества альдегида по сравнению с фотоокислением чистых спиртов. Следовательно, конденсация **5** с фотоокисленным в водной среде пропанолом-1 значительно повышает выход целевого продукта **6** (до 65 %) при полной конверсии исходного **5** (табл. 2, п/п 7).

Влияние природы фотоокисленных водно-спиртовых смесей на общий выход продуктов фотоокисления-конденсации изучено в среде ДМФА при мольном соотношении исходных компонентов [FeCl₃·6H₂O]:[ДМФА]:[5]:[RON]:[H₂O] = 1:200:150:1400:2500. Обобщенная схема фотоокисления-конденсации представлена на рис. 4.

На первой стадии, в процессе стехиометрического фотоокисления водно-спиртовой смеси с помощью трихлорида железа, происходит образование соответствующего альдегида и продуктов, указанных в квадратных скобках на рис. 4 (соответствующая карбоновая кислота, сложный эфир и 1,1-диалкоксиялкан). На второй стадии происходит конденсация анилина с альдегидом, образовавшимся на первой стадии, в присутствии катализатора FeCl₃·6H₂O в среде ДМФА. Продукты, указанные в квадратных скобках – сложные эфиры (**3**, **11**, **16** и **21**) и 1,1-диалкоксиялканы (**4**, **12**, **17** и **22**), в процессе конденсации не участвуют. Для устранения нежелательных побочных реакций (например, взаимодействие анилина или алкилхинолинов с карбоновыми кислотами – **2**, **10**, **15** и **20**) после первой стадии этилацетатный экстракт смеси продуктов фотоокисления спиртов обрабатывается 0,1 М раствором NaOH.

Выход основных продуктов конденсации – алкилхинолинов (**6**, **8**, **13** и **18**) – незначительно снижается с увеличением углеводородного радикала исходных спиртов, т.к. понижается выход соответствующих альдегидов на стадии фотоокисления. Содержание побочных продуктов конденсации – N-алкиланилинов (**7**, **9**, **14** и **19**) – находится в пределах 2-3 %.

Рис. 4. Общая схема двухстадийной реакции фотоокисления-конденсации

Некоторые аспекты механизма фотоокисления спиртов и каталитической конденсации. Детальное описание постадийного механизма реакции фотоокисления спиртов и конденсации его продуктов с ариламинами будет предметом наших дальнейших исследований. Однако, опираясь на литературные данные, возможно осветить некоторые аспекты механизма действия трихлорида железа как фотоокислителя и катализатора конденсации.

УФ-облучение водно-спиртового раствора трихлорида железа (поглощение излучения в области 200–240 нм для модельной системы $FeCl_3 \cdot EtOH$) приводит к фотогенерации гидроксильных радикалов (рис. 5 стадия 1) [7, 8].

Образующиеся гидроксильные радикалы дегидрируют (окисляют) молекулы спирта до альдегида (рис. 5 стадия 2). Среди продуктов окисления наблюдается образование карбоновой кислоты (для модельной системы $FeCl_3 \cdot EtOH$ содержание уксусной кислоты достигает 18 %) по реакции дегидрирования (окисления) альдегида гидроксильными радикалами (рис. 5 стадия 3). Формирование 1,1-диалкоксиалканов и сложных эфиров происходит в результате реакции альдегидов и кислот с молекулами спирта (рис. 5 стадии 4 и 5).

Механизм действия катализатора $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в реакции конденсации альдегидов с анилином, вероятно, аналогичен механизму действия $LnCl_3 \cdot 6H_2O$, изученному с применением хемилюминесцентного метода в работе [14]. Образование алкилхинолинов происходит через каталитическую циклизацию интермедиатов – оснований Шиффа, продуктов взаимодействия альдегидов с анилином. Некоторая часть азометинов гидрируется (восстанавливаются) в ходе реакции до N-алкиланилинов.

Рис. 5. Вероятный механизм реакции фотоокисления спиртов на примере модельной системы $\text{FeCl}_3\text{-EtOH}$ в водной среде

Ацетали 1,1-диалкоксиалканы – сопутствующие продукты синтеза алкилхинолинов.

Следует отдельно отметить, что в ходе двухстадийного процесса синтеза алкилхинолинов (рис. 4) образуются сопутствующие продукты фотоокисления спиртов – 1,1-диалкоксиалканы **4**, **12**, **17** и **22**, являющиеся перспективными оксигенатными присадками для моторных топлив [15]. Применение 1,1-диалкоксиалканов повышает детонационную стойкость топлив и снижает содержание вредных продуктов сгорания [16].

Помимо перспективных топливных присадок, ацетали являются также растворителями и ароматизаторами в парфюмерии и пищевой промышленности, в медицине – добавками к лекарственным препаратам. Известно применение 1,1-диалкоксиалканов в органическом синтезе [17].

Заключение

Таким образом, в работе приведены результаты экспериментальных исследований каталитического синтеза алкилзамещенных хинолинов конденсацией анилина с фотоокисленными спиртами под действием $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Синтез состоит из двух стадий: фотоокисления первичного алифатического спирта и конденсации продуктов фотоокисления с анилином. Основными продуктами синтеза являются практически важные соединения – алкилзамещенные хинолины и 1,1-диалкоксиалканы.

Список литературы

1. Makhmutov A.R., Mustafin A.G., Usmanov S.M. Catalytic photocyclisation arylamines with α -olefins in the synthesis of 2-alkylquinolines. *International Journal of Environmental and Science Education* 2016. Vol. 11. № 18, P. 11831-11838.
2. Vollhardt K. Peter C. and Neil E. Schore. Organic Chemistry: Structure and Function. New York: W.E. Freeman and Company. 2007, P. 754.
3. Махмутов А.Р., Усманов С.М. Фотосинтез замещенных хинолинов в водной среде. *Башкирский химический журнал* 2016. Т. 23. № 3, С. 77-79. [Makhmutov A.R., Usmanov S.M.

Photosynthesis of the substituted quinolones in the water environment. *Baskirskii khimicheskii zhurnal* 2016. Vol. 23. № 3, P. 77-79 (in Russ.)]

4. Булгаков Р.Г., Кулешов С.П., Махмутов А.Р., Джемилев У.М. Кристаллогидраты $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – высокоэффективные катализаторы синтеза алкилзамещенных хинолинов и фенантролинов. *ЖОрХ* 2006. Т. 42. № 10, С. 1583-1584. [Bulgakov R.G., Kuleshov S.P., Makhmutov A.R., Dzhemilev U.M. $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystal hydrates as highly effective catalysts in the synthesis of alkyl-substituted quinolines and phenanthrolines. *Russian Journal of Organic Chemistry* 2006. Vol. 42. № 10, P. 1573-1575 (in Russ.)]

5. Булгаков Р.Г., Кулешов С.П., Вафин Р.Р., Джемилев У.М. Каталитическая активность кристаллогидратов хлоридов Fe, Al, Co, Mg в реакции конденсации анилина с масляным альдегидом. *ЖОрХ* 2009. Т. 45. № 6, С. 956-957. [Bulgakov R.G., Kuleshov S.P., Vafin R.R., Dzhemilev U.M. Catalytic activity of iron (III), aluminum (III), cobalt (II) and magnesium (II) chloride crystal hydrates in the condensation of aniline with butyraldehyde. *Russian Journal of Organic Chemistry* 2009. Vol. 45. № 6, P. 944-945 (in Russ.)]

6. Хуснутдинов Р.И., Байгузина А.Р., Аминов Р.И. Синтез замещенных хинолинов реакцией анилинов со спиртами и CCl_4 под действием Fe-содержащих катализаторов. *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2013. № 1, С. 134. [Khusnutdinov R.I., Bayguzina A.R., Aminov R.I. Synthesis of substituted quinolines by the reaction of anilines with alcohols and CCl_4 in the presence of Fe-containing catalysts. *Russian Chemical Bulletin* 2013. Vol. 62. № 1, P. 133-137 (in Russ.)]

7. Махмутов А.Р., Усманов С.М. Фотоокислительные превращения алифатических спиртов в системе $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{ROH}$. *Башкирский химический журнал* 2017. Т. 24. № 1, С. 18. [Makhmutov A.R., Usmanov S.M. Photooxidative conversion of aliphatic alcohols in the systems $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{ROH}$. *Baskirskii khimicheskii zhurnal* 2017. Vol. 24. № 1 (in Russ.)]

8. Feng W., Nansheng D. Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview. *Chemosphere* 2000. 41, P. 1137-1147.

9. Ruppert G., Bauer R. The photo-Fenton reaction – an effective photochemical wastewater treatment process. *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemical* 1993. 73, P. 75-78.

10. Беккер Х., Беккерт Р., Бергер В., Гевальд К. и др. Органикум. М.: Мир, 2008. Т. 2. 488 с. [Becker H., Beckert R., Berger V., Geval'd K. *Organikum*. Moscow: Mir, 2008. Vol. 2. 488 p. (in Russ.)]

11. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: Ин. лит-ра, 1958. 518 с. [Weissberger A., Proskauer E., Riddick J., Tups J. *Organic Solvents*. Moscow: Inostrannaya literatura, 1958. 518 p. (in Russ.)].

12. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. С. 108. [Karyakin Y.V., Angelov I.I. *Pure Chemicals*. Moscow: Khimiya, 1974. P. 108. (in Russ.)]

13. Патент 2309952 РФ. Булгаков Р.Г., Кулешов С.П., Махмутов А.Р., Джемилев У.М. Способ получения 2,3-диалкилхинолинов. Оpubл. 04.05.2006. [Patent 2309952 RU. Bulgakov R.G., Kuleshov S.P., Makhmutov A.R., Dzhemilev U.M. *Method of producing 2,3-dialkylquinolines*. Publ. Date 04.05.2006 (in Russ.)]

14. Булгаков Р.Г., Кулешов С.П., Махмутов А.Р., Джемилев У.М. О механизме хемилюминесцентной реакции конденсации анилина с масляным альдегидом, катализируемой $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Кинетика и катализ* 2010. Т. 51. № 4, С. 558-565. [Bulgakov R.G., Kuleshov S.P.,

Makhmutov A.R., Dzhemilev U.M. On the mechanism of the chemiluminescent condensation of aniline with butyraldehyde catalyzed by $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Kinetics and Catalysis* 2010. Vol. 51. № 4, P. 534-541 (in Russ.)]

15. Вильданов Ф.Ш., Латыпова Ф.Н., Чанышев Р.Р., Даминев Р.Р., Каримов О.Х., Мамлиева А.В. Производство этилтретбутилового эфира – перспективное направление использования биоэтанола в России. *Башкирский химический журнал* 2013. Т. 20. № 3, С. 145-149. [Vil'danov F.Sh., Latypova F.N., Chanyshiev R.R., Daminev R.R., Karimov O.H., Mamlieva A.V. Manufacture of ethyl-*tret*-butyl ether – a perspective direction of use of bioethanol in Russia. *Baskirskii khimicheskii zhurnal* 2013. Vol. 45. № 6, P. 145-149 (in Russ.)]

16. Патент 2535373 РФ. Брей В.В., Шаранда М.Е., Щуцкий И.В. *Одностадийный способ получения 1,1-диэтоксэтана*. Оpubл. 26.02.2013. [Patent 2535373 RU. Brej V.V., Sharanda M.E., Shchutskij I.V. *Single-Step method of producing 1,1-Diethoxyethane*. Publ. Date 26.02.2013 (in Russ.)]

17. Zhang H., Wu Y., Li L., Zhu Z. Photocatalytic direct conversion of ethanol to 1,1-diethoxyethane over noble-metal-loaded TiO_2 nanotubes and nanorods. *ChemSusChem*. 2015. № 8. P. 1226-1231 (doi: 10.1002/cssc.201403305).