А. Р. Махмутов (к.х.н., доц.), С. М. Усманов (д.ф.-м.н., проф.)

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$ В СИНТЕЗЕ АЛКИЛХИНОЛИНОВ

Бирский филиал Башкирского государственного университета,
лаборатория экологического мониторинга физико-химических загрязнений окружающей среды
452453, г. Бирск, ул. Интернациональная, 10; тел. (34784)40455, e-mail: ainurmax@mail.ru

A. R. Makhmutov, S. M. Usmanov

SYNTHESIS OF ALKYLQUINOLINES UNDER THE ACTION OF PHOTOCATALYTIC SYSTEM $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$

Birsk branch of Bashkir state university,
10, Internatsyonalnaya Str., 452453, Birsk, Russia, tel. (34784)40455, e-mail: ainurmax@mail.ru

Методом фотохимического осаждения получены гетерогенные фотокаталитические системы: $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$ и его модифицированные формы $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{X}$ (где X – оксиды d-металлов или оксинитраты f-металлов), перспективные для процессов tandemного синтеза азотгетероциклических соединений из спиртов и ариламинов. В данной работе протестирована фотокаталитическая активность систем $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$ и $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{X}$ в синтезе алкилхинолинов. Максимальный выход целевых продуктов (до 69%) зафиксирован для $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{CuO}$.

Ключевые слова: алкилхинолины; анилин; гидрохлорид анилина; первичные алифатические спирты; фотокатализатор; фотохимический синтез; $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$; TiO_2 .

Перспективы фотоактивированного и фотокаталитического подхода к синтезу алкилзамещенных хинолинов представлены в работах ¹⁻³. Формирование хинолинового цикла происходит в результате комбинирования двух процессов: фотокаталитического (или фотоактивированного) окисления первичных спиртов до альдегидов ⁴⁻⁶ и последующая их конденсация с ариламинами. Эффективными катализаторами таких процессов являются соединения железа, например, сольватные комплексы трихлорида железа благодаря способности ионов железа Fe^{3+} к окислению спиртов до альдегидов под действием УФ-облучения ⁷. Однако в ходе фотоокисления спиртов происходит восстановление ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} . Для регенерации фотоактивной формы катализатора необходим подбор соответствующего окислителя. Наиболее подходящими окислителями оказа-

The heterogeneous photocatalytic systems $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$ and its modified forms $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{X}$ are obtained by the photochemical deposition method, promising for the processes of tandem synthesis of nitrogen-heterocyclic compounds by the reaction of arylamines with alcohols. In this work, the photocatalytic activity of $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$ and $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{X}$ in the synthesis of alkylquinolines were tested. The maximum yield efficiency of the target products (up to 69 %) was detected for $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{CuO}$.

Key words: alcohols; alkylquinolines; alkylaniline; aniline hydrochloride; $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$; photocatalyst; photochemical synthesis; primary aliphatic; TiO_2 .

лись гипохлориты, пероксид водорода и даже атмосферный воздух (в присутствии нитрита натрия NaNO_2) ¹⁻⁶.

Каталитическая конденсация альдегидов с ариламинами под действием солей d- и f-металлов известна из работ ^{8, 9}. Преимущество применения спиртов, в отличие от альдегидов, для синтеза алкилзамещенных хинолиновых оснований явное, т.к. спирты дешевы, легкодоступны и не требуют особых затрат на консервацию при длительном хранении. Следовательно, при синтезе алкилзамещенных хинолинов из спиртов и ариламинов альдегиды в реакционной системе должны генерироваться *in situ* под действием специфической каталитической системы.

Разработка каталитических tandemных процессов, основанных на безакцепторной де-гидрогенации спиртов до альдегидов, протекающих в отсутствие акцепторов водорода (например, кротононитрила) или неорганических

Дата поступления 28.03.18

окислителей (NaClO , H_2O_2 , $\text{NaNO}_2/\text{O}_{2(\text{возд.})}$ и т.д.) открывает возможность синтеза различных органических веществ из спиртов без образования токсичных и коррозионно-активных отходов ¹⁰. Следовательно, повышается экологическая безопасность и минимизируется техногенная нагрузка на окружающую среду.

Известными катализаторами таких тандемных процессов являются сложные комплексные соединения иридия и рутения ^{10,11}. Существенное условие для эффективной работы таких катализаторов — наличие безводной и анаэробной среды. Это обстоятельство, как и высокая стоимость каталитических систем, накладывает весомое ограничение на прикладное развитие данного подхода.

Имеется значительный объем данных по применению полупроводниковых фотокаталитических систем на основе диоксида титана для окислительного превращения этанола ¹². Установлено влияние различных факторов на селективность фотоокисления спиртов системами на основе диоксида титана. На наш взгляд, интересны наблюдения, связанные с влиянием водной среды на избирательность процесса окислительного дегидрирования спиртов ¹³.

Создание фотокаталитической системы на базе диоксида титана, способной одновременно катализировать как реакцию окисления спиртов до альдегидов, так и дальнейшую их конденсацию с ариламинами, возможно при особом сочетании TiO_2 или его модифицированных форм с соединениями железа. В данной работе протестирована гетерогенная фотокаталитическая система $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$ и модифицированные формы $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{X}$ (где X — модифицирующие оксиды d-металлов или оксинитраты f-металлов в количестве 1.0% мол. к диоксиду титана) в синтезе 2- и 2,3-алкилхинолинов из первичных алифатических спиртов (этанол, пропанол, бутанол-1) и анилина (или его гидрохлорида) под действием УФ-облучения в водной среде при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Материалы и методы исследования

Исходные реагенты: этанол, пропанол, бутанол-1 (марки «ХЧ», АО «ЭКОС-1») и анилин (марки «ЧДА», АО «Реахим») являются коммерческими реагентами. Перед экспериментами реагенты предварительно очищали согласно стандартным методикам ^{14, 15}.

Гидрохлорид анилина синтезировали по известной методике, основанной на реакции

анилина с концентрированной соляной кислотой ¹⁶.

Реагенты для синтеза фотокатализаторов: $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (марки «Ч», ОАО «Бром»), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (марки «ХЧ», ЗАО «Русский хром»), TiO_2 (марки «ОСЧ», ЗАО «Промхимперм»), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (марки «Ч», АО «ЛенРеактив»), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (марки «ЧДА», АО «ЛенРеактив»), $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar GmbH & Co KG, Reacton*, 99.9 % REO) не подвергали дополнительной очистке.

Синтез фотокатализаторов: $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$ и $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{X}$ (где X — модифицирующие оксиды d-металлов и оксинитраты f-металлов в количестве 1.0% мол. к диоксиду титана) проводили фотохимическим осаждением $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ на поверхность мелкодисперсной суспензии диоксида титана и его модифицированных форм TiO_2/X в водно-этанольном растворе $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Условия синтеза: мольное соотношение $[\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}] : [\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7] : [\text{TiO}_2/\text{X}] : [\text{EtOH}] : [\text{H}_2\text{O}] = 1:1:3:85:280$; ультразвуковое диспергирование суспензии (УЗ ванна «САПФИР» 55 W, 30 мин, 25 °C); облучение Hg-лампой (250 W) в течение 200 мин при температуре 25 °C.

Модифицированные формы TiO_2/X (где X — модифицирующие оксиды d-металлов и оксинитраты f-металлов) синтезировали путем пропитки порошка TiO_2 водным раствором нитрата соответствующего металла необходимой концентрации с последующим термическим разложением нитрата до оксида (или оксинитрата) при температуре 350–650 °C (муфельная печь «Тулячка-10П»).

Общая методика фотокаталитического синтеза 2- и 2,3-алкилхинолинов. Фотокаталитический синтез 2- и 2,3-алкилхинолинов из первичных алифатических спиртов (этанол, пропанол, бутанол-1) и анилина (или гидрохлорида анилина) проводили в фотокаталитической установке Photo Catalytic Reactor Lelesil Innovative Systems с кварцевым реактором объемом 250 мл (фотореактор типа Штрёмейера с магнитной мешалкой). В колбу реактора вносили 5.0 г пасты фотокатализатора, 37.2 г (0.4 моль) анилина и 1.0 моль соответствующего спирта. Загруженный реактор присоединяли к установке, снабжали обратным холодильником и барботером для пропускания атмосферного воздуха через реакционную среду. Источником излучения служила Hg-лампа среднего давления мощностью 250 W. Спектральный состав излучения по энергии: 48% —

УФ-области, 43% — видимой области и 9% — ИК-области. Спектральная область: 222–1368 нм. Световой поток достигал реакцию систему, проходя через водный слой, термостатируемый при 25 °С. Время облучения — 6–24 ч. После завершения реакции осадок фотокатализатора отделяли, раствор сушили безводным сульфатом магния и фракционировали в вакууме.

В экспериментах с гидрохлоридом анилина реакцию проводили в водно-этанольном растворе. Мольное соотношение реагентов $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}]:[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]:[\text{H}_2\text{O}] = 1:4:50$. По завершению процесса фотокаталитического синтеза реакционный раствор обрабатывали карбонатом натрия, после чего его экстрагировали диэтиловым эфиром, экстракт сушили безводным сульфатом магния и после отгонки растворителя остаток фракционировали в вакууме.

Для идентификации продуктов реакции применялся газовый хроматомасс-спектрометр GCMS-QP2010S Ultra фирмы SHIMADZU (Колонка Restek Rtx-5MS, 30 м × 0.25 мм ID, 0.25 μm).

Обсуждение результатов

Фотокаталитическая система $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$ и его модифицированные формы $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{X}$ относятся к гетерогенным катализаторам широкого спектра действия, применимым для получения различных органических веществ (гетероциклических веществ, амидов и др.). В основе синтеза $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$ лежит фотохимическая реакция получения хромита железа, описанная в работе ³. Хромит $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, образующийся в результате фотохимической реакции в водно-этанольном растворе между $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, представляет собой кристаллический порошок темно-коричневого цвета (рис. 1а) и проявляет каталитические свойства в синтезе замещенных хинолинов из ариламинов и спиртов. Однако, хромит $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ эффективно работает в качестве фотокатализатора синтеза хинолинов только в присутствии сильных окислителей, например, водного раствора пероксида водорода ³.

Применение агрессивных окислителей является небезопасным, значительно усложняет технологию синтеза и очистки продуктов реакции, повышает риск аварийных ситуаций. В этом отношении фотокаталитическая система $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$ лишена такого недостатка, т.к. не требует участия активных окислителей. Благодаря наличию в системе диоксида титана

TiO_2 возможна фотогенерация различных радикальных частиц непосредственно в реакционной среде с формированием продуктов неполного окисления спиртов. Наличие в системе хромита железа $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ позволяет катализировать конденсацию полученных продуктов окисления, как правило, альдегидов с аминами в конечные целевые продукты.

Рис. 1. Микрофотографии, полученные с помощью цифрового микроскопа Levenhuk D320L: а — $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$; б — $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$

Система $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$ представляет собой высокодисперсный порошок светло-желтого цвета (рис. 1 б), формирующийся в процессе фотохимического (мягкого) осаждения хромита $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ на поверхности суспензии диоксида титана в водно-этанольном растворе $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ при облучении Hg-лампой в течение 200 мин при температуре 25 °С и атмосферном давлении. Для фотокатализа система $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$ применялась в виде влажной пасты, т.к. в сухом состоянии в ней образуются крупные частицы, требующие механического раздробления.

Известной особенностью композитов диоксида титана с оксидами железа, полученных термическим спеканием или разложением нитрата железа на диоксиде титана, является наличие реакции «короткого замыкания», возникающего при фотоактивации. Цепная реакция «короткого замыкания» препятствует эффективному разделению зарядов и существенно понижает фотокаталитическую активность TiO_2 ¹⁷. Тем не менее, в литературе имеются данные, указывающие на совершенно противоположный, благоприятный эффект допирования ионами железа диоксида титана для фотокаталитических процессов ^{18, 19}. Данный феномен объясняется тем, что ионы железа способны к захвату и трансферу фотогенерированных электронов и дырок.

Полученные фотохимическим способом системы $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$ и модифицированные формы $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{X}$ протестированы в качестве фотокатализаторов для синтеза 2- и 2,3-алкилхинолинов реакцией первичных али-

фатических спиртов с анилином при облучении Hg-лампой (250 W, температура 25 °C и атмосферное давление). Основные закономерности фотокатализа под действием системы $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{X}$ изучены на модельной реакции анилина **1** с этанолом **2** (рис. 2, табл. 1).

Рис. 2. Модельный фотокаталитический синтез 2-метилхинолина **3** в реакции **1** с **2** под действием системы $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{X}$

В качестве основного продукта фотокаталитической реакции **1** с **2** под действием системы $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{X}$ образуется 2-метилхинолин **3**. Влияние условий реакции на конверсию **1** и выход **3** представлен в табл. 1.

Фотокаталитический эффект системы $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$ (п. 2, табл. 1) по сравнению с его модифицированными формами незначителен. Максимальная конверсия **1**, и соответственно, высокий выход **3** наблюдается для двух систем $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{NiO}$ (п. 4, табл. 1) и $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{CuO}$ (п. 5, табл. 1). Вероятно, это связано с возможностью восстановления модифицирующих оксидов NiO и CuO до металлического состояния (Ni^0 и Cu^0), в условиях фотокатализа, что имеет положительный эффект для всего процесса в целом. Так, например, металлическая форма никеля в роли сокатализатора в составе диоксида титана повышает скорость окисления изопропилового спирта с выделением газообразного водорода¹⁷. Присутствие оксидов ZnO (п. 6, табл. 1), Cr_2O_3 (п. 7, табл. 1) и Fe_2O_3 (п. 8, табл. 1) в роли модификаторов не привело к заметному повышению эффективности. В этом случае показатели

конверсии **1** и выхода целевого продукта **3** сопоставимы с показателями исходной системы $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$. Следовательно, влияния ранее описанной реакции "короткого замыкания" для модификатора Fe_2O_3 не было обнаружено.

Уменьшение времени облучения реакционной среды до 6 ч (пп. 1 и 3, табл. 1) понижает контролируемые показатели эффективности процесса. Кинетические исследования фотокатализа являются предметом дальнейших работ.

В роли модификаторов системы $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$ были протестированы оксинитраты лантанидов (пп. 9–12, табл. 1). Впервые влияние природы допированного иона лантанида на фотокаталитическую активность диоксида титана было обнаружено в реакции окисления нитрит-иона²⁰. Как выяснилось, эффективность лантанидных модификаторов в условиях наших опытов уступает оксидам d-металлов и понижается в ряду: $\text{Pr}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+} \rightarrow \text{La}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Вероятно, это связано с особенностью электронного строения атомов лантанидов, дифференцированно влияющих на фотокаталитическую активность диоксида титана.

Наиболее эффективная система $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{CuO}$, выявленная в процессе моделирования, апробирована также в реакциях анилина **1** с пропанолом **4** и бутанолом-1 (**5**). Общая схема фотокаталитического процесса синтеза 2,3-диалкилхинолинов – 2-этил-3-метилхинолина (**6**) и 2-пропил-3-этилхинолина (**7**) представлена на рис. 3.

Выход продуктов фотокаталитической реакции **6** и **7** составляет 65 и 67 % соответственно при полной конверсии исходного **1**. Таким образом, природа спиртов в пределах длины углеводородного радикала $\text{C}_2\text{--C}_4$ не влияет на выход целевых продуктов.

Таблица 1

Фотокаталитический синтез 2-метилхинолина **3** в реакции **1** с **2** под действием системы $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{X}$

№ п/п	Фотокаталитическая система*	Время, ч	Конверсия 1 , %	Выход 3 , %
1	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$	6	14	8
2	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$	24	29	17
3	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{NiO}$	6	51	43
4	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{NiO}$	24	~99	65
5	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{CuO}$	24	~99	69
6	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{ZnO}$	24	31	21
7	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$	24	33	24
8	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$	24	31	18
9	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{O}$	24	35	23
10	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{Pr}(\text{NO}_3)_3\text{O}$	24	47	35
11	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{Eu}(\text{NO}_3)_3\text{O}$	24	32	16
12	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\text{O}$	24	43	30

*- содержание модификаторов X составляет 1.0 мол.% от TiO_2 .

Рис. 3. Фотокаталитический синтез 2,3-диалкилхинолинов под действием системы $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{CuO}$

Фотокаталитическая реакция гидрохлорида анилина с водно-этанольным раствором под действием системы $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{CuO}$ при облучении Hg-лампой в течение 24 ч приводит к 2-метилхинолину с выходом до 62%. Следовательно, применение более доступных водно-спиртовых смесей для синтеза алкилхинолинов описанным методом вполне возможно.

Литература

1. Махмутов А.Р. Синтез алкилхинолинов реакцией конденсации анилина с фотоокисленными спиртами под действием $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. — 2017. — Т. 10, № 2. — С. 154–164.
2. Махмутов А.Р., Усманов С.М. Фотоокисленные первичные спирты в каталитическом синтезе алкилхинолинов // Баш. хим. ж. — 2017. — Т. 24, № 3. — С. 45–49.
3. Makhmutov A.R. $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ -catalyzed oxidative synthesis of substituted quinolines from alcohols and arylamines // Chem. Heterocycl. Compd. — 2018. — V. 54, № 2. — Pp. 369–374. DOI: 10.1007/s10593-018-2275-1.
4. Махмутов А.Р., Усманов С.М. Фотоокислительные превращения алифатических спиртов в системе $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{ROH}$ // Баш. хим. ж. — 2017. — Т. 24, № 1. — С. 18–22.
5. Махмутов А.Р., Усманов С.М. Аэробное фотокаталитическое окисление спиртов в системе $\text{FeCl}_3 \cdot \text{ROH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NaNO}_2/\text{O}_2(\text{возд.})$ // Баш. хим. ж. — 2017. — Т. 24, № 4. — С. 33–37.
6. Махмутов А.Р. Фотокаталитическая конверсия системы $\text{FeCl}_3 \cdot \text{CCl}_4 \cdot \text{ROH}$ // Кинетика и катализ. — 2017. — Т. 58, № 6. — С. 1–6.
7. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. — М.: Химия, 1974. — С. 108.
8. 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.
9. 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.
10. Gunanathan C., Milstein D. Applications of acceptorless dehydrogenation and related transformations in chemical synthesis // Science. — 2013. — V. 341. — P. 249.
11. Watson A.J.A., Maxwell A.C., Williams J.M.J. Ruthenium-catalysed oxidative synthesis of heterocycles from alcohols // Org. Biomol. Chem. — 2012. — № 10. — P. 240.
12. Gibert Merle Magpantay. Photocatalytic oxidation of ethanol using macroporous titania. — Louisiana State University, 2008. — 135 p.
13. Zhang H., Zhang W., Zhao M., Yang P., Zhu Z. Site-holding effect of TiO_2 surface hydroxyl in the photocatalytic direct synthesis of 1,1-diethoxyethane from ethanol // Chem. Commun. — 2017. — Is. 9, № 53. — Pp. 1518–1521.

References

1. Makhmutov A.R. *Sintez alkilkhinolinov reaktsiyey kondensatsii anilina s fotookislennymi spirtami pod deystviyem $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$* [Synthesis of alkylquinolines by the reaction of aniline with photooxidation alcohols in the presence of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya* [Journal of Siberian Federal University. Chemistry], 2017, vol. 10, no. 2, pp. 154–164. DOI: 10.17516/1998-2836-0014.
2. Makhmutov A.R., Usmanov S.M. *Fotookislennyye pervichnyye spirty v kataliticheskom sinteze alkilkhinolinov* [The photo-oxidized alcohols in the catalytic synthesis of alkylquinolines]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2017, vol. 24, no. , pp. 45–49.
3. Makhmutov A.R. [$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ -catalyzed oxidative synthesis of substituted quinolines from alcohols and arylamines]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2018, vol. 54, no. 2, pp. 369–374. DOI: 10.1007/s10593-018-2275-1.
4. Makhmutov A.R., Usmanov S.M. Fotookislitel'nyye prevrashcheniya alifaticheskikh spirtov v sisteme $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{ROH}$ [Photooxidative conversion of aliphatic alcohols in the system $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{ROH}$]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2017, vol. 24, no. 1, pp. 18–22.
5. Makhmutov A.R., Usmanov S.M. *Aerobnoye fotokataliticheskoye okisleniye spirtov v sisteme $\text{FeCl}_3 \cdot \text{ROH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NaNO}_2/\text{O}_2(\text{voz.d.})$* [Aerobic photocatalytic oxidation of alcohols in the system $\text{FeCl}_3 \cdot \text{ROH} \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NaNO}_2/\text{O}_2(\text{air})$]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2017, vol. 24, no. 4, pp. 33–37.
6. Makhmutov A.R. Fotokataliticheskaya konverziya sistemy $\text{FeCl}_3 \cdot \text{CCl}_4 \cdot \text{ROH}$ [Photocatalytic Conversion of a $\text{FeCl}_3 \cdot \text{CCl}_4 \cdot \text{ROH}$ System]. *Kinetika i kataliz* [Kinetics and Catalysis], 2017, vol. 58, no. 6, pp. 695–700. DOI: 10/7868/S0453881117060077.
7. Karyakin Yu.V., Angelov I.I. *Chistye khimicheskie veshstva* [Clean chemicals]. Moscow, Khimiya Publ., 1974, p. 108.
8. 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, no. 10, pp. 1573–1575. DOI: 10.1134/S1070428006100307.
9. 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

14. Беккер Х., Беккерт Р., Бергер В., Гевальд К. и др. Органикум.— М.: Мир, 2008.— Т. 2.— 488 с.
15. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители.— М.: Ин. лит-ра, 1958.— 518 с.
16. Аграномов А.Е. Лабораторные работы в органическом практикуме.— М.: Химия, 1974.— С. 104.
17. Родионов И.А., Мечтаева Е.В., Зверева И.А. Фотокаталитическая активность композитов $\text{TiO}_2\text{-MO}_x$ в реакции выделения водорода из водного раствора изопропилового спирта // ЖОХ.— 2014.— Т.84, №4.— С.529-934.
18. Choi W.Y., Termin A., Hoffmann M.R. The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics // Journal of Physical Chemistry.— 1994.— V.98, №51.— Pp.13669-13679.
19. Litter M.I. Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems // Applied Catalysis B: Environmental.— 1999.— V.23, Is.2-3.— Pp.89-114.
20. Xu A.-W., Gao Y., Liu H.-Q. The Preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO_2 nanoparticles // Journal of Catalysis.— 2002.— V.207, №2.— Pp.151-157.
- aniline with butyraldehyde]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2009, vol.45, no.6, pp.944-945. DOI: 10.1134/S1070428009060268.
10. Gunanathan C., Milstein D. [Applications of acceptorless dehydrogenation and related transformations in chemical synthesis]. *Science*, 2013, vol.341, pp.249. DOI: 10.1126/science.1229712.
11. Watson A.J.A., Maxwell A.C., Williams J.M.J. [Ruthenium-catalysed oxidative synthesis of heterocycles from alcohols]. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 2012, no.10, pp.240-243. DOI: 10.1039/c1ob06516e.
12. Gibert Merle Magpantay. [Photocatalytic oxidation of ethanol using macroporous titania]. Louisiana State University, 2008, 135 p.
13. Zhang H., Zhang W., Zhao M., Yang P., Zhu Z. [Site-holding effect of TiO_2 surface hydroxyl in the photocatalytic direct synthesis of 1,1-diethoxyethane from ethanol]. *Chemical Communications*, 2017, issue 9, no.53, pp.1518-1521. DOI: 10.1039/C6CC09050H.
14. Becker H. Organikum [Organicum]. Moscow, Mir Publ., 2008, vol.2, 488 p.
15. Weisberger A., Proskauer E., Riddick J., Toops E. *Organicheskie rastvoriteli* [Organic solvents]. Moscow, Inostrannaya literatura Publ., 1958, 518 p.
16. Agronomov A.Ye. *Laboratornyye raboty v organicheskom praktikume* [Laboratory work in the organic workshop]. Moscow, Khimiya Publ., 1974, pp.104.
17. Rodionov I.A., Mechtaeva E.V., Zvereva I.A. [Photocatalytic activity of $\text{TiO}_2\text{-MO}_x$ composites in the reaction of hydrogen generation from aqueous isopropanol solution]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2014, vol.84, no.4, pp.611-616. DOI: 10.1134/S107036321404001X.
18. Choi W.Y., Termin A., Hoffmann M.R. [The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO_2 : correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics]. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, vol.98, no.51, pp.13669-13679. DOI: 10.1021/j100102a038.
19. Litter M.I. [Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, vol.23, pp.89-114. DOI: 10.1016/S0926-3373(99)00069-7.
20. Xu A.-W., Gao Y., Liu H.-Q. [The Preparation, characterization, and their photocatalytic activities of rare-earth-doped TiO_2 nanoparticles]. [Journal of Catalysis], 2002, vol.207, no.2, pp.151-157. DOI: 10.1006/jcat.2002.3539.