

УДК 544.478+665.658.2
DOI 10.26456/vtchem2022.1.2

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АМИНИРОВАНИЯ

С.П. Михайлов, В.Ю. Долуда, М.Г. Сульман, В.Г. Матвеева

Тверской государственной технический университет, г. Тверь

Процесс восстановительного аминирования лежит в основе получения различных ценных химических веществ. Одним из важных классов таких химикатов являются N-содержащие функциональные соединения, которые можно применять в качестве исходного материала или растворителя для синтеза фармацевтических препаратов и агрохимикатов. В последние годы было проведено множество исследований по поиску наиболее активного и селективного гетерогенного катализатора реакции восстановительного аминирования. Настоящая обзорная статья посвящена изучению каталитического поведения различных гетерогенных катализаторов при восстановительном аминировании левулиновой кислоты и ее производного. Было проведено сравнение выходов пирролидона при аналогичных условиях реакции. В обзоре также рассматривалось проведение исследуемой реакции как в реакторах периодического действия, так и в проточных реакторах непрерывного действия.

Ключевые слова: восстановительное аминирование, катализатор, кислотные центры Льюиса, амин, каталитическая активность.

Превращение биомассы и ее производных в химические вещества с добавленной стоимостью стало важной областью исследований. Среди различных химикатов левулиновая кислота (ЛК), которая может быть получена путем кислотного гидролиза лигноцеллюлозной биомассы [1, 2], была определена как один из наиболее многообещающих химикатов из сырья биомассы. ЛК может быть преобразована в широкий спектр интересных производных, таких как γ -валеролактон [3–6], 1,4-пентандиол [7], малеиновый ангидрид [8], янтарная кислота [9] и N-алкил-5-метил-2-пирролидиноны [10–13]. N-алкил-5-метил-2-пирролидоны могут применяться в качестве альтернативы обычному растворителю N-метил-2-пирролидону (НМП) [14], поверхностно-активным веществам и важным строительным блокам для синтеза фармацевтических препаратов и агрохимикатов [15, 16]. Стоит отметить, что НМП следует заменить в связи с его опасностью [17]. В промышленности пирролидоны с выходом около 70 % получают жидкофазным способом, включающим реакцию лактонов, полученных из ископаемых с водными алкиламинами, с последующим гидрированием на катализаторах на основе Pd или Rh на

углеродном носителе при 100 °С. и 55 бар H₂. Однако лактон α-дудника довольно дорогой по сравнению с левулиновой кислотой, которую можно получить непосредственно из биомассы. Еще одним недостатком промышленного процесса является высокое давление H₂, которое необходимо снизить по экономическим причинам. Использование ЛК для получения N-содержащих гетероциклов стало важной темой в последние несколько лет [10, 18–20]. ЛК содержит в своей структуре одну карбонильную и одну карбоксильную группы, которые могут реагировать с аминами с образованием иминов и амидов соответственно. Таким образом, основным путем получения n-алкил-5-метил-2-пирролидонов является восстановительное аминирование левулиновой кислоты или ее производных сложных эфиров (например, этиллевулината) с аминами [10, 14, 21].

Существует несколько работ [10, 14, 22], посвященных восстановительному аминированию левулиновой кислоты и этиллевулината аминами. [10] Китайскими исследователями была описана серия процессов превращения ЛК в ценные химические вещества, в том числе его восстановительное аминирование. Работа посвящена использованию в указанном процессе гомогенных и гетерогенных каталитических систем, таких как катализаторы на основе Ir, Pd, Au, Ru, Ni. Из всех катализаторов авторы выбрали катализатор, который показывает самый высокий выход соответствующих n-алкил-5-метил-2-пирролидонов при заданных условиях реакции. Однако не проводилось сравнения каталитической активности различных материалов между собой при аналогичных условиях реакции [2, 10]. Так же были приведены данные по восстановительному аминированию ЛК аминами, полученным в реакторах периодического действия, широко используемых для анализа катализаторов в органическом синтезе. Однако данные, касающиеся синтеза n-гетероциклов путем каталитического превращения ЛК в проточных системах, опущены, несмотря на очевидные преимущества использования проточных реакторов для проведения газожидкостной реакции [23]. Спорный вопрос, обеспечивает ли синтез n-замещенных-5-метил-2-пирролидонов в потоке более высокую производительность, открывая путь к интенсификации процесса. Другая команда учёных [14] наблюдала методы устойчивого синтеза n-замещенных-5-метил-2-пирролидонов с акцентом на одnoreакторное восстановительное аминирование левулинов биологического происхождения амином как наиболее привлекательный подход. Группа авторов посвятила обзор [22] превращению левулиновой кислоты и алкиллевулинов в биотопливо и ценные химические вещества. Два механизма превращения ЛК в пирролидоны и каталитическое поведение некоторых гомогенных и гетерогенных катализаторов были кратко описаны в [1, 22]. Таким образом, в упомянутых обзорах отсутствуют данные о сравнении

различных катализаторов и использовании проточных реакторов для восстановительного аминирования [10, 14, 22].

Гетерогенные катализаторы предпочитают в промышленности из-за более легкого отделения катализатора от продуктов реакции, возможного повторного использования катализатора и интеграции в существующее реакторное оборудование. будет рассмотрено [24].

В таблице 1 представлены данные о каталитической активности различных катализаторов в восстановительном аминировании. Реакционная способность леволиновой кислоты выше, чем у леволиновых эфиров [25–27]. Таким образом, выход пирролидона должен быть выше при восстановительном аминировании ЛК анилином

Таблица 1
Восстановительное аминирование ЛК или ЭЛ анилином или октиламином при различных условиях реакции

| № | Кат. | $C_{\text{кат}}$, моль. % | T, °C | P(H ₂), бар | Время, ч | Субстрат | Амин | Растворитель | Выход, % |
|---|--|----------------------------|-------|-------------------------|----------|----------|------------|--------------|----------|
| 1 | C–Au ₆₆ Pd ₃₄ | 0,3 | 85 | 1 | 12 | ЛК | Октил-амин | | 91 |
| 2 | C–Au ₆₆ Pd ₃₄ | 0,3 | 85 | 1 | 12 | ЭЛ | Октил-амин | | 99 |
| 3 | Pd/ZrO ₂ | 0,1 | 90 | 5 | 12 | ЛК | Октил-амин | | 99 |
| 4 | Ru-PP/CNT | | 120 | 30 | 24 | ЭЛ | Октил-амин | ГХФ | 89 |
| 5 | Ir/SiO ₂ | | 100 | 34,5 | 8 | ЛК | Анилин | Этил-ацетат | 6 |
| 6 | Ir/SiO ₂ –SO ₃ H | | 100 | 34,5 | 8 | ЛК | Анилин | Этил-ацетат | 63 |

Катализаторы на основе Pd, Ru, Ir

Лишь несколько работ [28–31] посвящены использованию катализаторов с другими металлами, такими как Pd, Ru, Ir, в восстановительном аминировании леволиновой кислоты или этиллевулината амином. Их рассмотрение представлено ниже.

Авторы [28] исследовали серию наночастиц сплава AuPd (Au₂₄Pd₇₆, Au₄₀Pd₆₀, Au₆₆Pd₃₄ и Au₈₄Pd₁₆), а также одиночных металлических наночастиц, нанесенных на углерод с размером частиц ~4,0 нм, в восстановительном аминировании этиллевулината октиламином (соотношение 1:1) при температуре 85 °C и давлении H₂ 1 атм. Подробное описание приготовления катализаторов представлено в работе [28]. Было показано [28], что образец C–Au является неактивным, а C–Pd – умеренно активным катализатором, тогда как сплавы AuPd проявляют улучшенную каталитическую активность по

сравнению с монометаллическими катализаторами. Однако существует оптимальный состав AuPd для синтеза наиболее активного катализатора. Повышенная активность Au₆₆Pd₃₄ может быть связана с образованием «электрондефицитного» Pd, способствующего протеканию восстановительных реакций, и соответствующей степени Льюисовской кислотности Pd, присутствие которой имеет решающее значение для восстановительного аминирования ЛК или ЭЛ аминами, что было показано в работе [32]. Авторы [33] показали, что использование атмосферного давления H₂ и наночастиц сплава AuPd на углеродном носителе (обозначенном как C-Au₆₆Pd₃₄) позволяет получить 91% выхода пирролидона через 12 часов эксперимента (табл. 1). Реакция протекает долго, вероятно, из-за сохранения достаточно высокой вязкости реакционных сред без использования метанола. Замена субстрата на этиллевулинат вместо левулиновой кислоты приводит к увеличению выхода пирролидона до 99 % (табл. 1), хотя ЭЛ известен как менее реактивный субстрат. Объяснение этому явлению в работе не дается [28].

Кислотность катализаторов на основе Pd также можно регулировать подбором подходящего носителя. Использование немодифицированного TiO₂ в качестве носителя для катализатора на основе Pd (загрузка Pd 2 мас. %) приводит к низкому выходу пирролидона ~22 % в восстановительном аминировании октиламином (соотношение 1:1) при 90 °C и 5 бар. H₂ через 12 ч, что свидетельствует о низкой кислотности носителя [29]. Авторы модифицировали кислотность катализаторов на основе Pd, заменив носитель на Al₂O₃ или ZrO₂. По данным спектроскопии ЯМР ¹³C адсорбированного 2-¹³C-ацетона и ИК-спектроскопии ацетона, ZrO₂ имеет значительно более сильные кислотные центры Льюиса, чем оксид алюминия, что делает катализатор Pd/ZrO₂ высокоактивным и селективным (табл. 1). Кислотно-основное взаимодействие Льюиса увеличивает электрофильность группы C=O, что способствует образованию аминных интермедиатов и предотвращает гидрирование связи C=O до C–OH [29]. Таким образом, катализаторы на основе Pd являются многообещающими катализаторами для восстановительного аминирования из-за их активности, близкой к активности катализаторов на основе Pt в аналогичных условиях реакции, и их более низкой стоимости.

Обычно [34] гомогенные катализаторы на основе Ru используют при восстановительном аминировании левулиновой кислоты или эфиров левулиновой кислоты. Авторы [30] предприняли попытку достичь высокого выхода пирролидона при восстановительном аминировании ЭЛ октиламином (соотношение 1:1,2) на гетерогенных полимерных рутениево-порфириновых функционализированных углеродных нанотрубках Ru-PP/CNT (загрузка Ru 2 мас.%), при 120 °C и 30 бар в

течение 24 часов. Носитель PP/CNT готовили конденсацией терефталдегида и пиррола в присутствии углеродных нанотрубок (УНТ). Катализатор был синтезирован металлизацией PP/CNT $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Ru-PP/CNT эффективно способствовали восстановительному аминированию ЭЛ с выходом пирролидона 88,7 мас.%, что сравнимо со значениями, полученными на C-Au₆₆Pd₃₄ (табл. 1). Однако реакция проводилась в течение более длительного времени и при более высоких температуре и давлении реакции, что означает, что катализатор Ru-PP/CNT менее активен.

Другая группа авторов [31] пыталась получить высокий выход пирролидона в восстановительном аминировании ЛК анилином (соотношение 2:1) с использованием катализатора на основе Ir, нанесенного на чистый SiO_2 и SiO_2 , модифицированный сульфокислотной группой, $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ при температуре 100 °С, давление H_2 34,5 бар в течение 8 часов. Показано, что более высокий выход пирролидона получается на катализаторе Ir/ $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ (табл. 1) из-за наличия на его поверхности брэнстедовских кислотных центров, что является важной особенностью, показанной в работе [35]. Стабильность катализатора [36] Ir/ $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ исследовали в реакции в 4 циклах. Для этого катализатор извлекали и повторно использовали без регенерации. Выход пирролидона значительно снижается до 23 % после 4 циклов, предположительно из-за адсорбции амина на $\text{-SO}_3\text{H}$ -группах. Согласно результатам [31], катализатор Ir/ $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ недостаточно активен для использования в восстановительном аминировании ЛК аминами.

Таким образом, наиболее активными являются катализаторы на основе Pt, поскольку аналогичный или более высокий выход пирролидона может быть достигнут на этих материалах при более низком давлении H_2 , более низкой температуре и более коротком времени реакции по сравнению с катализаторами на основе Pd, Ru и Ir. Среди катализаторов на основе Pt катализатор, содержащий более низкое содержание Pt, является предпочтительным для проведения восстановительного аминирования по экономическим причинам. В связи с высокой стоимостью упомянутых выше катализаторов на основе благородных металлов катализаторы на основе неблагородных металлов также привлекли значительное внимание для восстановительного аминирования.

Катализаторы на основе никеля

Имеется лишь несколько работ [37, 38], посвященных использованию катализаторов на основе никеля в восстановительном аминировании левулиновой кислоты аминами. Не существует какого-либо общего описания процесса, который позволил бы сравнить каталитическую активность двух различных систем: Ni Ренея [37] и

никелевых катализаторов с пористым углеродным покрытием [38]. Для проведения восстановительного аминирования левулиновой кислоты авторы использовали совершенно другие амины и условия реакции.

Чтобы избежать большого избытка газообразного водорода, авторы [37] предложили использовать формиат аммония (АФ) в качестве источника водорода и азота для синтеза 5-метил-2-пирролидона. Известно [39], что 5-метил-2-пирролидон (МПД) является важным компонентом чистящих средств, смазочных материалов для кондиционирования воздуха, красок и т. д. Полученные результаты показывают, что конверсия левулиновой кислоты, а также выход МПД зависят от мольного соотношения левулиновой кислоты и формиата аммония в реакционных средах. Полная конверсия может быть достигнута только при соотношении 1:4 и температуре 160 °С при сосуществовании 5-метил-2-пирролидона и побочного γ -валеролактона (ГВЛ), которые можно подавить повышением температуры реакции до 180 °С.

Выход 5-метил-2-пирролидона увеличивается до 94 %. Таким образом, можно избежать использования высокого давления H_2 . Однако для завершения реакции необходима более высокая температура реакции. Как указывалось ранее [38], для катализаторов на никелевом носителе характерен другой механизм восстановительного аминирования ЛК. При этом [37] формиат аммония разлагается до газовой смеси H_2 , NH_3 и CO_2 . Аммиак реагирует с ЛК с образованием соли аммония, дегидрирование которой приводит к образованию амида с последующей циклизацией. Аналогичный механизм был предложен Г. Гао для восстановительного аминирования МА бензиламином на покрытых пористым углеродом никелевых катализаторах [38]. Образование амида и других промежуточных соединений было подтверждено с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР), инфракрасной спектроскопии (ИК) и масс-спектрометрии высокого разрешения (МСВР) [37]. Следует отметить, что кислотность катализатора отрицательно влияет на выход пирролидона в случае Ni-содержащих катализаторов, т. е. кислые носители замедляют превращение амида в пирролидон и способствуют образованию побочных продуктов [38]. Недостатком использования формиата аммония и муравьиной кислоты является их разложение с образованием CO_2 , концентрация которого должна быть снижена по экологическим требованиям [40, 41]. Кроме того, может происходить совместное образование угарного газа, отравляющего металлы.

Г. Гао с соавторами [38] изучали восстановительное аминирование ЛК бензиламином (соотношение 1 : 1) на никелевых катализаторах, покрытых пористым углеродом, что способствует стабильности катализатора без выщелачивания никеля из катализатора в реакционную среду, что наблюдалось для катализатора Pt/TiO_{2D}, в

котором грани кристалла Pt покрыты TiO_x . В случае Ni-содержащих катализаторов в качестве носителя используется углерод, так как TiO_2 имеет некоторую кислотность, что отрицательно сказывается на выходе пирролидона. Катализаторы $CNF_x@Ni@CNTs$ были приготовлены методом атомно-слоевого осаждения (АСО), где x – количество циклов покрытия полиимидной пленкой. Каталитическую реакцию проводили при $130\text{ }^\circ\text{C}$, давлении H_2 30 бар в течение 6 ч. в присутствии γ -валеролактона в качестве растворителя [38]. Было показано, что существует предел в циклах АСО для получения активных катализаторов (табл. 2). Реальной разницы в каталитической активности катализаторов $CNF_x@Ni@CNTs$ ($x=0-3$) и Ni/C с выходом пирролидина 99% нет (табл. 2). При увеличении толщины покрытия углеродных нановолокон никелевых катализаторов ($x=50$ и 80) выход пирролидина снижается до 70–72% через 6 ч. эксперимента (табл. 2). Таким образом, важно понять, какой катализатор более стабилен среди катализаторов с выходом пирролидина 99 %.

Таблица 2

Восстановительное аминирование ЛК бензиламином (БА) на различных катализаторах [38]. Условия реакции: 10 ммоль ЛК, 10 ммоль БА, 0,03 г. катализатора, растворитель ГВЛ, $130\text{ }^\circ\text{C}$, 30 бар H_2 , 6 ч

| Номер | Катализатор | Выход пирролидона, % |
|-------|---------------|----------------------|
| 1 | Ni@CNTs | 99 |
| 2 | CNF10@Ni@CNTs | 99 |
| 3 | CNF30@Ni@CNTs | 99 |
| 4 | CNF50@Ni@CNTs | 72 |
| 5 | CNF80@Ni@CNTs | 70 |
| 6 | Ni/C | 99 |

Для проверки возможности повторного использования Ni-содержащих катализаторов реакцию проводили в течение 4 ч. с получением умеренного выхода пирролидона. Катализаторы Ni@CNT без покрытия и Ni/C могут быть повторно использованы только 7 и 4 раза соответственно из-за их дезактивации, вызванной выщелачиванием Ni. Выход пирролидона падает с ~65% до ~40%. Наиболее стабильным катализатором является CNF30@Ni@CNTs, который сохраняет свою активность в течение 20 опытов (выход пирролидона ~65%) без выщелачивания Ni в реакционную среду, что подтверждено изображениями ИСП-АЭС и ПЭМ, показывающими одинаковое содержание Ni и средний размер частиц Ni для отработанных и свежих катализаторов [38]. Таким образом, покрытие Ni углеродной оболочкой улучшает стабильность катализатора и, как следствие, его активность в восстановительном аминировании, что означает, что углеродное

«покрытие» предотвращает выщелачивание активных частиц Ni в раствор.

Таким образом, катализаторы на основе никеля являются перспективными катализаторами восстановительного аминирования, поскольку выходы пирролидона сравнимы с выходами, полученными при помощи катализаторов на основе Pt. Однако реакцию проводили при более жёстких условиях. Показано, что никелевые катализаторы, покрытые пористым углеродом, синтезированные методом АСО, обладают высокой активностью и стабильностью, что важно для проведения реакции в промышленных масштабах. Однако метод АСО имеет некоторые недостатки, такие как длительное время, необходимое для синтеза катализатора, экономическая целесообразность и химические ограничения.

Выводы

В этой обзорной статье обсуждалось разнообразие гетерогенных катализаторов, которые могут осуществлять восстановительное аминирование. Большинство гетерогенных катализаторов, используемых в реакции, представляют собой катализаторы на основе Pt, нанесенные на различные носители. Модификация носителей, в частности TiO₂, может улучшить каталитические свойства материала за счет изменения его кислотности, что является важным параметром, поскольку имин, промежуточный продукт восстановительного аминирования, образуется при кислотно-катализируемом аминировании карбонильной группы с первичным амин. Pt, компонент катализатора с функцией гидрирования, отвечает за превращение имиона во вторичный амин. Таким образом, TiO₂ необходимо модифицировать для получения оптимальной кислотности для проведения реакции. Была сделана попытка сравнить результаты, полученные для восстановительного аминирования левулиновой кислоты с тем же амином и в том же растворителе, но при разных температуре и давлении H₂. Можно сделать вывод, что, изменяя параметры реакции, можно получить выход пирролидона, близкий к 100%. Согласно полученным результатам, льюисовские кислотные центры улучшают каталитические свойства при восстановительном аминировании левулиновой кислоты или этиллевулината аминами.

Другие благородные металлы, такие как Pd, Ru и Ir, могут быть использованы в качестве компонента с функцией гидрирования. Однако все же необходимо использовать носитель с оптимальным количеством и силой кислотных центров. Из представленных результатов видно, что большинство катализаторов на основе Pd, Ru, Ir менее активны, чем на основе Pt. Биметаллические катализаторы, т.е. сплавы AuPd могут быть многообещающими кандидатами для восстановительного аминирования левулиновой кислоты или этиллевулината с аминами из-за кислотности

Pd по Льюису, которая появляется при образовании «электронодефицитного» Pd.

В связи с высокой стоимостью упомянутых выше катализаторов на основе благородных металлов катализаторы на основе неблагородных металлов также привлекли значительное внимание для синтеза пирролидонов. Катализаторами на основе неблагородных металлов, которые можно использовать в восстановительном аминировании левулиновой кислоты, являются катализаторы на основе никеля. По механизму реакции процесс синтеза пирролидонов протекает через образование амида, что не требует наличия кислотных центров на носителе, что позволяет использовать в качестве носителя углеродные нанотрубки. Можно синтезировать активные и стабильные катализаторы на основе никеля, удешевляя процесс. Что касается разработки катализаторов, необходимо провести дальнейшее исследование других неблагородных металлов в восстановительном аминировании, чтобы найти катализаторы с активностью, сравнимой с катализаторами на основе благородных металлов, для их замены. Влияние размера частиц не следует упускать из виду, поскольку ранее сообщалось об увеличении каталитической активности с уменьшением размера частиц. Было проведено лишь несколько исследований восстановительного аминирования. В настоящее время лучшие результаты каталитической активности получают при проведении реакции в реакторах периодического действия. Однако выполнение восстановительного аминирования в проточных условиях может обеспечить более короткое время реакции, быстрое смешивание реагентов, лучшую теплопередачу, более простую последующую обработку, более легкое увеличение масштаба, повышенную объемную производительность реактора и снижение ингибирования активных центров. Чтобы получить более глубокое представление в этой области, необходимо провести дополнительные исследования восстановительного аминирования в реакторах непрерывного действия.

Хотя природа растворителя оказывает большое влияние на распределение продуктов восстановительного аминирования, исследований, посвященных влиянию растворителя, не так много. Показано, что протонные полярные растворители (т.е. метанол, этанол и изопропанол) обладают способностью ускорять как конденсацию карбонильных и аминных функциональных групп, так и последующую циклизацию. Таким образом, важно найти оптимальный растворитель для проведения реакции в мягких условиях. При этом растворитель должен быть дешевым и экологически чистым.

Поиск оптимального состава катализатора и оптимальных условий реакции восстановительного аминирования является актуальной задачей в настоящее время.

Работа выполнена при финансовой поддержке АС «Фонд-М» (договор 16436ГУ/2021 от 28.05.2021).

Список литературы

- 1 Wang K. et al. Direct Conversion of Cellulose to Levulinic Acid over Multifunctional Sulfonated Humins in Sulfolane-Water Solution // *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. American Chemical Society, 2018. V. 6, № 11. P. 15092–15099.
- 2 Kang S., Fu J., Zhang G. From lignocellulosic biomass to levulinic acid: A review on acid-catalyzed hydrolysis // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier Ltd, 2018. V. 94. P. 340–362.
- 3 Omoruyi U. et al. Homogeneous catalyzed reactions of levulinic acid: To Γ -valerolactone and beyond // *ChemSusChem*. Wiley-VCH Verlag, 2016. V. 9, № 16. P. 2037–2047.
- 4 Orłowski I. et al. The hydrogenation of levulinic acid to Γ -valerolactone over Cu–ZrO₂ catalysts prepared by a pH-gradient methodology // *Journal of Energy Chemistry*. Elsevier B.V., 2019. V. 36. P. 15–24.
- 5 Piskun A.S. et al. Hydrogenation of levulinic acid to Γ -valerolactone over anatase-supported Ru catalysts: Effect of catalyst synthesis protocols on activity // *Applied Catalysis A: General*. Elsevier B.V., 2018. V. 549. P. 197–206.
- 6 Dutta S. et al. Green synthesis of gamma-valerolactone (GVL) through hydrogenation of biomass-derived levulinic acid using non-noble metal catalysts: A critical review // *Chemical Engineering Journal*. Elsevier B.V., 2019. V. 372. P. 992–1006.
- 7 Mizugaki T. et al. Selective hydrogenation of levulinic acid to 1,4-pentanediol in water using a hydroxyapatite-supported Pt–Mo bimetallic catalyst // *Green Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2015. V. 17, № 12. P. 5136–5139.
- 8 Chatzidimitriou A., Bond J.Q. Oxidation of levulinic acid for the production of maleic anhydride: breathing new life into biochemicals // *Green Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2015. V. 17, № 8. P. 4367–4376.
- 9 Kawasumi R., Takeda K. Approximate method of variational Bayesian matrix factorization with sparse prior // *IEEE International Workshop on Machine Learning for Signal Processing, MLSP*. IEEE Computer Society, 2017. V. 2017-September. P. 1–6.
- 10 Xue Z. et al. Upgrading of levulinic acid into diverse N-containing functional chemicals // *Green Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2019. V. 21, № 20. P. 5449–5468.
- 11 Ma T. et al. Catalyst-free reductive amination of levulinic acid to N-substituted pyrrolidinones with formic acid in continuous-flow microreactor // *Journal of Flow Chemistry*. Akademiai Kiado Rt., 2018. V. 8, № 1. P. 35–43.
- 12 Raut A.B. et al. Reductive amination of levulinic acid to N-substituted pyrrolidinones over RuCl₃ metal ion anchored in ionic liquid immobilized on graphene oxide // *Journal of Catalysis*. Academic Press Inc., 2020. V. 383. P. 206–214.

- 13 Wang S. et al. Selective and Efficient Iridium Catalyst for the Reductive Amination of Levulinic Acid into Pyrrolidones // *ChemSusChem*. Wiley-VCH Verlag, 2017. V. 10, № 21. P. 4150–4154.
- 14 Moreno-Marrodan C., Liguori F., Barbaro P. Sustainable processes for the catalytic synthesis of safer chemical substitutes of N-methyl-2-pyrrolidone // *Molecular Catalysis*. Elsevier B.V., 2019. V. 466. P. 60–69.
- 15 Jiang R. et al. Direct alkylation of indoles and amines by tert-enamides: Facile access to pharmaceutically active 2-охо-1-pyrrolidine analogues // *Organic and Biomolecular Chemistry*. 2011. V. 9, № 16. P. 5659–5669.
- 16 Михайлов С.П. et al. N-METHYLGLUCOSEIMINE SYNTHESIS STUDY // *Вестник Тверского государственного университета. Серия: ХИМИЯ*. Tver State University, 2020. № 1(39). P. 40–46.
- 17 Periodic Reporting for period 3 – ReSolve (REnewable SOLVENTs with high performance in application and improved toxicity profile) | H2020 | CORDIS | European Commission [Electronic resource]. URL: <https://cordis.europa.eu/project/id/745450/reporting/es> (accessed: 26.01.2022).
- 18 Li H. et al. Cycloamination strategies for renewable N-heterocycles // *Green Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2020. V. 22, № 3. P. 582–611.
- 19 Ortiz-Cervantes C., Flores-Alamo M., García J.J. Synthesis of pyrrolidones and quinolines from the known biomass feedstock levulinic acid and amines // *Tetrahedron Letters*. Elsevier Ltd, 2016. V. 57, № 7. P. 766–771.
- 20 Lambruschini C. et al. Bicyclic Heterocycles from Levulinic Acid through a Fast and Operationally Simple Diversity-Oriented Multicomponent Approach // *European Journal of Organic Chemistry*. Wiley-VCH Verlag, 2018. V. 2018, № 39. P. 5445–5455.
- 21 Xue Z. et al. Valorization of levulinic acid over non-noble metal catalysts: Challenges and opportunities // *Green Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2018. V. 20, № 19. P. 4391–4408.
- 22 Yan L., Yao Q., Fu Y. Conversion of levulinic acid and alkyl levulinates into biofuels and high-value chemicals // *Green Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2017. V. 19, № 23. P. 5527–5547.
- 23 Yu T. et al. Recent Progress in Continuous-Flow Hydrogenation // *ChemSusChem*. Wiley-VCH Verlag, 2020. V. 13, № 11. P. 2876–2893.
- 24 Catalyst Separation, Recovery and Recycling: Chemistry and Process Design – Google Книги [Electronic resource]. URL: https://books.google.ru/books?hl=ru&lr=&id=bwqx8qVbjyEC&oi=fnd&pg=PA9&ots=9hRfEg3Cq&sig=ckSjGj_qVfm9_9g7HG2XR8CbkCE&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false (accessed: 26.01.2022).
- 25 Xie C. et al. Ambient Reductive Amination of Levulinic Acid to Pyrrolidones over Pt Nanocatalysts on Porous TiO₂ Nanosheets // *Journal of the American Chemical Society*. American Chemical Society, 2019. V. 141, № 9. P. 4002–4009.
- 26 Pinter B. et al. On the origin of the steric effect // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012. V. 14, № 28. P. 9846–9854.
- 27 Alipour M., Safari Z. From information theory to quantitative description of steric effects // *Physical Chemistry Chemical Physics*. Royal Society of Chemistry, 2016. V. 18, № 27. P. 17917–17929.

- 28 Muzzio M. et al. Reductive amination of ethyl levulinate to pyrrolidones over AuPd nanoparticles at ambient hydrogen pressure // *Green Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2019. V. 21, № 8. P. 1895–1899.
- 29 Zhang J. et al. Zirconium Oxide Supported Palladium Nanoparticles as a Highly Efficient Catalyst in the Hydrogenation–Amination of Levulinic Acid to Pyrrolidones // *ChemCatChem*. Wiley Blackwell, 2017. V. 9, № 14. P. 2661–2667.
- 30 Zhang T. et al. Polymeric Ruthenium Porphyrin-Functionalized Carbon Nanotubes and Graphene for Levulinic Ester Transformations into γ -Valerolactone and Pyrrolidone Derivatives // *ACS Omega*. American Chemical Society, 2017. V. 2, № 7. P. 3228–3240.
- 31 Martínez J.J. et al. Reductive amination of levulinic acid to different pyrrolidones on Ir/SiO₂-SO₃H: Elucidation of reaction mechanism // *Catalysis Today*. Elsevier B.V., 2017. V. 296. P. 118–126.
- 32 Saxena R.C., Adhikari D.K., Goyal H.B. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2009. V. 13, № 1. P. 167–178.
- 33 Vidal J.D. et al. Chemicals from Biomass: Chemoselective Reductive Amination of Ethyl Levulinate with Amines // *ACS Catalysis*. American Chemical Society, 2015. V. 5, № 10. P. 5812–5821.
- 34 Huang Y.B. et al. Ruthenium-catalyzed conversion of levulinic acid to pyrrolidines by reductive amination // *ChemSusChem*. Wiley-VCH Verlag, 2011. V. 4, № 11. P. 1578–1581.
- 35 Gallezot P. Conversion of biomass to selected chemical products // *Chemical Society Reviews*. 2012. V. 41, № 4. P. 1538–1558.
- 36 Barbaro P. et al. Sustainable Catalytic Synthesis for a Bio-Based Alternative to the Reach-Restricted N-Methyl-2-Pyrrolidone // *Advanced Sustainable Systems*. Wiley-VCH Verlag, 2020. V. 4, № 5.
- 37 Amarasekara A.S., Lawrence Y.M. Raney-Ni catalyzed conversion of levulinic acid to 5-methyl-2-pyrrolidone using ammonium formate as the H and N source // *Tetrahedron Letters*. Elsevier Ltd, 2018. V. 59, № 19. P. 1832–1835.
- 38 Gao G. et al. Highly Stable Porous-Carbon-Coated Ni Catalysts for the Reductive Amination of Levulinic Acid via an Unconventional Pathway // *ACS Catalysis*. American Chemical Society, 2017. V. 7, № 8. P. 4927–4935.
- 39 Du X.-L. et al. Hydrogen-Independent Reductive Transformation of Carbohydrate Biomass into γ -Valerolactone and Pyrrolidone Derivatives with Supported Gold Catalysts // *Angewandte Chemie*. Wiley, 2011. V. 123, № 34. P. 7961–7965.
- 40 Bukhtiyarova M. et al. Methanol Synthesis from Industrial CO₂ Sources: A Contribution to Chemical Energy Conversion // *Catalysis Letters*. Springer Science and Business Media, LLC, 2017. V. 147, № 2. P. 416–427.
- 41 Sternberg A., Jens C.M., Bardow A. Life cycle assessment of CO₂-based C1-chemicals // *Green Chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2017. V. 19, № 9. P. 2244–2259.

Об авторах:

МИХАЙЛОВ Степан Петрович – специалист по учебно-методической работе кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, e-mail: stefan.oblivion@mail.ru

ДОЛУДА Валентин Юрьевич – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, e-mail: doludav@yandex.ru

СУЛЬМАН Михаил Геннадьевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, e-mail: sulmanmikhail@yandex.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна – доктор химических наук, профессор, профессор кафедры биотехнологии, химии и стандартизации, Тверской государственный технический университет, e-mail: matveeva@science.tver.ru

CURRENT STATES OF REGENERATIVE AMINATION

S.P. Mikhailov, V.Yu. Doluda, M.G. Sulman, V.G. Matveeva

Tver State Technical University, Tver

The process of reductive amination underlies the production of various valuable chemicals. One important class of such chemicals are N-containing functional compounds that can be used as a starting material or solvent for the synthesis of pharmaceuticals and agrochemicals. In recent years, many studies have been carried out to find the most active and selective heterogeneous catalyst for the reductive amination reaction. This review article is devoted to the study of the catalytic behavior of various heterogeneous catalysts in the reductive amination of levulinic acid and its derivative. The yields of pyrrolidone were compared under similar reaction conditions. The review also considered the performance of the reaction under study both in batch reactors and in continuous flow reactors.

Keywords: *reductive amination, catalyst, Lewis acid sites, amine, catalytic activity.*