

КОЛЛОИДНЫЕ И НАНОРАЗМЕРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ: XXV¹. ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ НИТРОАРЕНОВ СПИРТАМИ В ПРИСУТСТВИИ НАНЕСЕННОГО МЕДНОГО НАНОКАТАЛИЗАТОРА

© 2023 г. Д. Н. Небыков^{1,*}, А. В. Разваляева¹, А. О. Панов¹, С. Е. Латышова¹, В. М. Мохов¹

¹ Волгоградский государственный технический университет, пр. Ленина 28, Волгоград, 400005 Россия

*e-mail: nervwho@gmail.com

Поступило в редакцию 24 декабря 2022 г.

После доработки 27 января 2023 г.

Принято к печати 2 февраля 2023 г.

Модифицированным методом нанесения-осаждения с последующим восстановлением нанесенного на γ -Al₂O₃ предшественника боргидридом натрия получены медьсодержащие катализаторы, которые позволяют осуществлять непрерывный процесс восстановительного алкилирования нитроаренов алканами при 200–220°C и атмосферном давлении водорода с селективностью по моно-N-алкилированным продуктам до 100% при полной конверсии нитроаренов.

Ключевые слова: гетерогенный катализ, наночастицы, медь, восстановительное алкилирование, нитробензол, N-алкиланилин

DOI: 10.31857/S0044460X23030010, **EDN:** NVYFAI

Процесс восстановительного N-алкилирования нитроаренов спиртами занимает важное место в химической промышленности, позволяя проводить одnoreакторный синтез N-алкиланилинов, которые применяются для получения биологически активных веществ (пестицидов, лекарственных средств), красителей, а также электропроводящих полимеров [2–4]. Несмотря на простоту восстановления нитроаренов до соответствующих анилинов, разработка катализаторов восстановительного сочетания нитроаренов со спиртами, обеспечивающих высокую хемо- и региоселективность в мягких условиях, остается сложной задачей. Описаны многие эффективные катализаторы на основе переходных металлов для осуществления таких превращений в условиях периодиче-

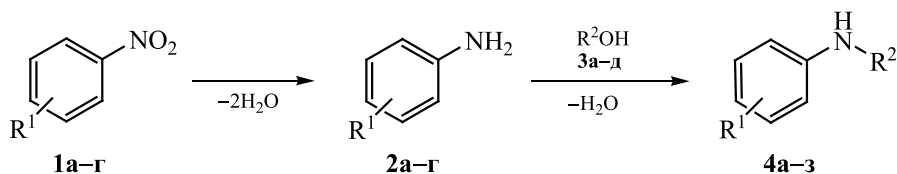
ского проведения процесса, но особое внимание привлекает разработка гетерогенных катализаторов, позволяющих проводить N-алкилирование нитроаренов спиртами в непрерывных проточных системах без образования отходов.

Например, авторами [5, 6] описан синтез N-алкиланилинов восстановительным алкилированием нитроаренов спиртами в присутствии рутениевых комплексов. При проведении процесса при 110–130°C в течение 24 ч выходы целевых продуктов составляли 73–100%. Также описан [7] способ восстановительного алкилирования нитроаренов бензиловым спиртом в присутствии нанесенного наночастиц золота, нанесенных на Fe₂O₃. Реакция проводилась в течение 8 ч при 160°C. Выход целевого продукта достигал 99%.

Авторами [8] описан процесс фотокаталитического N-алкилирования нитроаренов в присутствии наночастиц Au, нанесенных на TiO₂. Про-

¹ Сообщение XXIV см. [1].

Схема 1.



$\text{R}^1 = \text{H}$ (**1a**, **2a**, **4a-d**), *o*- CH_3 (**1b**, **2b**, **4e**), *m*- CH_3 (**1v**, **2v**, **4ж**), *p*- CH_3 (**1г**, **2г**, **4з**); $\text{R}^2 = i\text{-Bu}$ (**3a**, **4a**, **4e-z**), *Bu* (**3b**, **4b**), *Cy* (**3в**, **4в**), *Pr* (**3г**, **4г**), *i-Pr* (**3д**, **4д**).

цесс проводился в атмосфере аргона при 50°C в течение 24 ч. Выход N-алкиланилинов достигал 70%. Аналогичный процесс исследован авторами [9] в присутствии катализатора Pd/TiO₂. Процесс проводили при 25°C в среде азота в течение 4 ч. Выход целевых продуктов достигал 99%.

Одним из наиболее актуальных направлений исследований в данной области является разработка катализаторов на основе меди. Для медных катализаторов характерна высокая активность в восстановлении нитрогруппы водородом [10–12], низкая активность в побочных реакциях гидрирования ароматических колец и дезаминирования анилинов, что способствуют повышению селективности по целевому продукту. Так, например, авторами [13] разработан метод восстановительного N-алкилирования нитроаренов алканоллами в присутствии катализатора Cu₃₀Cr₅/γ-Al₂O₃. Процесс осуществлялся в непрерывном режиме при 200°C, давлении водорода 3 МПа и мольном соотношении спирт:нитроарен = 10:1. Выходы моноалкиланилинов достигали 95%, побочными продуктами являлись соответствующие имины.

Авторами [14] было исследовано восстановительное аминирование нитроаренов альдегидами в присутствии катализатора Cu/Al₂O₃. Процесс осуществлялся при 110–125°C и давлении водорода 5 МПа в среде растворителя – толуола. Выходы моноалкилированных анилинов составляли до 97%.

Ранее было установлено, что нанесенные металлические катализаторы, полученные восстановлением предшественника боргидридом натрия или гидразингидратом, проявляют высокую активность в процессах гидрирования нитроаренов

[Мохов В.М. и др. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 8. С. 1151] и восстановительного аминирования карбонильных соединений [Мохов В.М. и др. // ЖОХ. 2019. Т. 89. Вып. 12. С. 1807] и нитрилов [Попов Ю.В. и др. // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 11. С. 1804]. Поэтому целью данного исследования являлось изучение активности и селективности нанесенных на γ-Al₂O₃ металлических катализаторов на основе меди, полученных восстановлением предшественника боргидридом натрия, в непрерывном процессе восстановительного N-алкилирования нитроаренов спиртами при атмосферном давлении водорода. Процесс осуществляли в соответствии со схемой 1.

Исследование проводили на лабораторной проточной микрокаталитической установке Part 5400 Tubular Reactor System. Для сравнительного анализа изучаемых катализаторов все эксперименты проводили в идентичных условиях: температура 200–220°C, атмосферное давление, 5-кратный мольный избыток спирта, загрузка катализатора – 5 г, расход жидкой смеси реагентов 1.8 мл/ч, расход водорода 2 л/ч. Состав реакционной массы анализировали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Строение продуктов реакции подтверждали методом хромато-масс-спектрометрии, содержание меди в образцах катализатора – методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА).

Катализаторы получали путем пропитки носителя γ-Al₂O₃ водным раствором хлорида меди (образец Cu/Al₂O₃) или модифицированным методом нанесения-осаждения [образец Cu(м)/Al₂O₃] с применением в качестве осадителя карбамида, а в качестве модификаторов – борной кислоты и тетранатриевой соли этилендиаминтетрауксусной

кислоты (4Na-ЭДТА). Полученные предшественники катализаторов восстанавливали тетрагидроборатом натрия в воде при 90°C. По данным РФА, катализатор Cu/Al₂O₃ содержит 2.53% меди, Cu(м)/Al₂O₃ – 3.13%. Таким образом, модифицированный метод нанесения-осаждения позволяет более эффективно осаждать металл на поверхности γ -Al₂O₃ по сравнению с пропиточным методом.

На начальном этапе было проведено сравнение эффективности катализаторов, приготовленных методом пропитки и модифицированным методом нанесения-осаждения в реакции восстановительного алкилирования нитробензола **1a** изобутанолом **3a**. Было установлено, что процесс протекает селективно с получением моноалкиланилинов, несмотря на значительный мольный избыток алканол. Показано, что применение катализатора Cu/Al₂O₃ при 200°C, мольном соотношении **1a:3a** = 1:5 и расходе смеси 1.8 мл/ч и водорода 2 л/ч обеспечивает полную конверсию нитробензола **1a**, однако селективность по целевому продукту **4a** при этом составила 52%, а селективность по промежуточному продукту – анилину **2a** – достигала 48%. В присутствии катализатора Cu(м)/Al₂O₃ в аналогичных условиях была достигнута селективность по целевому продукту **4a** 100% при полной конверсии нитробензола **1a**. При снижении температуры до 180°C в составе катализата наблюдается присутствие значительного количества промежуточного анилина. При повышении температуры до 220°C оба образца катализатора показали количественный выход целевого продукта.

Высокая каталитическая активность и стабильность катализатора Cu(м)/Al₂O₃ может быть связана с влиянием модификаторов. Модификация борной кислотой может замедлять поверхностную миграцию наночастиц меди, что описано в работе [18], а добавление солей ЭДТА способствует равномерному распределению нанесенной активной фазы [19, 20].

С целью изучения влияния строения спирта на выход продукта и конверсию нитробензола в присутствии Cu(м)/Al₂O₃ был проведен ряд синтезов с применением в качестве алкилирующих агентов *n*-бутанола, циклогексанола, *n*-пропанола и *изо*-пропанола. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Установлено, что при восстановительном алкилировании нитробензола *n*-пропанолом и *изо*-пропанолом при 200°C в катализате присутствует значительное количество анилина до 50%. При повышении температуры процесса до 220°C достигалась 100% селективность по алкилированным продуктам для всех исследуемых спиртов.

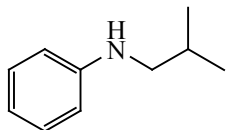
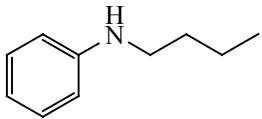
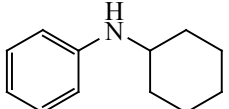
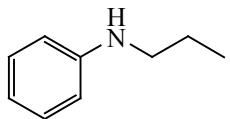
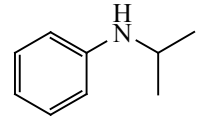
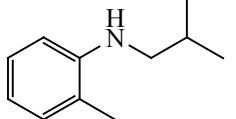
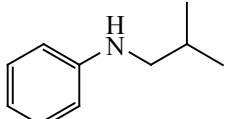
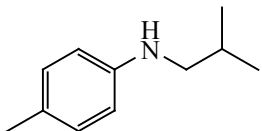
С целью изучения влияния строения нитроарена на выход и конверсию было проведено восстановительное алкилирование изомерных нитротолуолов изобутиловым спиртом. Установлено, что положение метильной группы в кольце не оказывает влияния на выход продукта и конверсию сырья в изучаемых условиях. Выходы соединений **4e–z** также достигали 100% (табл. 1). Разработанный катализатор продемонстрировал высокую активность, селективность и стабильность для восстановительного алкилирования как нитробензола, так и его алкилзамещенных производных как первичными, так и вторичными алканами с количественным выходом. Катализатор Cu(м)/Al₂O₃ не проявлял снижения активности в течение 30 ч непрерывной работы.

Таким образом, применение нанесенного медного катализатора, полученного модифицированным методом нанесения-осаждения с последующим восстановлением предшественника боргидридом натрия, позволяет осуществлять непрерывный процесс восстановительного алкилирования нитроаренов спиртами с получением моноалкилированных продуктов с селективностью 100% при полной конверсии нитроаренов при 200–220°C и атмосферном давлении водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ катализата осуществляли хромато-масс-спектрометрическим методом на приборе Saturn 2100 T/GC3900 (ЭУ, 70 эВ). Количественный ГЖХ-анализ реакционной массы проводили на хроматографе Кристаллюкс-4000М (*t*_н 100–210°C, *t*_{исп} 250°C, полярная колонка НР-5, *l*_{кол} 50 м, *d*_{кол} 0.52 мкм, газ-носитель – азот, детектор – ПИД, *t*_{ПИД} 250°C, растворитель – этанол). Определение содержания меди в образцах катализатора выполняли методом рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) на приборе Shimadzu EDX-8000 [рентгеновская трубка с родиевым анодом (Rh-K α)]. Количе-

Таблица 1. Выходы продуктов и селективность реакции восстановительного алкилирования нитробензолов **1а–г** в присутствии $\text{Cu(м)/Al}_2\text{O}_3$ ^а

№	Продукт	$x_1, \%$ ^б	$\Phi_4, \%$ ^в	$\Phi_2, \%$ ^г
4а		100	100	0
4б		100	100	0
4в		100	100	0
4г		100	81	19
4д		100	50	50
4е		100	100	0
4ж		100	100	0
4з		100	100	0

^а Отношение **1а:3б–е** = 1:5 (мол.), **1е–з:3а** = 1:5 (мол.), расход водорода 2 л/ч, расход смеси нитроарен–алканол 1.8 мл/ч, 200°C.^б Степень превращения нитробензола **1а–г**.^в Селективность по продукту реакции **4а–з**.^г Селективность по спирту **2а–г**.

ственный анализ проводили в вакууме, материал дна кюветы – полипропилен.

Методика получения катализаторов. Катализатор $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$. Катализатор готовили путем пропитки носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ГОСТ 8136-85, фракция 1.0–1.5 мм, 5 г) водным раствором, содержа-

щий 0.3 г дигидрата хлорида меди(II) в течение 24 ч.

Катализатор $\text{Cu(м)/Al}_2\text{O}_3$. К навеске носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, фракция 1.0–1.5 мм, 5 г) добавляли 40 мл водного раствора, содержащего 3 г карбамида и 0.1 г борной кислоты. Полученный раствор

выдерживали при 90°C в течение 30 мин. Отдельно подготавливали 10 мл водный раствор, содержащий 0.3 г дигидрата хлорида меди(II) и 0.1 г 4Na-ЭДТА. Полученный раствор добавляли к носителю и выдерживали при 90°C до исчезновения окраски раствора.

Восстановление полученных катализаторов проводили водным раствором NaBH_4 (3 порции по 0.3 г в 10 мл воды) при 90°C в течение 1 ч.

Методика проведения экспериментов. Для проведения процесса восстановительного алкилирования нитроаренов использовали лабораторную установку Part 5400 Tubular Reactor System: реактор – стальная трубка (объем 20 см³, длина 0.5 м, внутренний диаметр 7 мм), помещенная в электрическую печь (высота зоны нагрева 300 мм). Источником водорода являлся генератор водорода ГВ-7 с регулируемой подачей газа.

Катализаторы (5 г) загружали в реактор во влажном виде, сверху засыпали инертный носитель (насадка из кварцевого стекла такой же фракции) слоем толщиной 10 мм, и осушали в токе водорода при 220°C в течение 2 ч. После подготовки катализатора в реактор при заданной температуре дозировали смесь нитроарена и спирта (с расходом 1.8 мл/ч при мольном соотношении 1:5 соответственно) и водород с расходом 2 л/ч прямотоком сверху вниз. Результаты проведенных исследований представлены в табл. 1.

Восстановительное алкилирование нитробензола 1а изобутанолом 3а. а. Катализатор $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, температура – 220°C. Выход N-изобутиланилина 4а 100%. Масс спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 151 (10) $[M+2]^+$, 150 (100) $[M+1]^+$, 149 (51) $[M]^+$, 107 (6), 106 (75).

б. Катализатор $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, температура – 200°C. Выход N-изобутиланилина 4а 52%, выход анилина 2а 48%. Масс спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 94 (13) $[M+1]^+$, 93 (100) $[M]^+$, 92 (9), 66 (35), 65 (20), 63 (5).

в. Катализатор $\text{Cu}(\text{м})/\text{Al}_2\text{O}_3$, температура – 220°C. Выход N-изобутиланилина 4а 100%.

г. Катализатор $\text{Cu}(\text{м})/\text{Al}_2\text{O}_3$, температура – 200°C. Выход N-изобутиланилина 4а 100%.

Восстановительное алкилирование нитробензола 1а n-бутанолом 3б. Катализатор $\text{Cu}(\text{м})/\text{Al}_2\text{O}_3$, температура – 200°C. Выход N-бутилани-

лина 4б 100%. Масс спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 150 (7) $[M+1]^+$, 149 (25) $[M]^+$, 107 (8), 106 (100), 77 (21), 51 (9).

Восстановительное алкилирование нитробензола 1а циклогексаноном 3в. Катализатор $\text{Cu}(\text{м})/\text{Al}_2\text{O}_3$, температура – 200°C. Выход N-циклогексиланилина 4в 100%. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 176 (27) $[M+1]^+$, 175 (70) $[M]^+$, 132 (100), 118 (23), 77 (4), 39 (4).

Восстановительное алкилирование нитробензола 1а n-пропанолом 3г. а. Катализатор $\text{Cu}(\text{м})/\text{Al}_2\text{O}_3$, температура – 220°C. Выход N-пропиланилина 4г 100%. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 137 (3.5) $[M+2]^+$, 136 (39.7) $[M+1]^+$, 135 (41.4) $[M]^+$, 107 (7.5), 106 (100), 104 (4.1), 79 (14.1), 77 (19.1), 65 (3.6), 51(9.4), 50 (6.1), 44 (1.4).

б. Катализатор – $\text{Cu}(\text{м})/\text{Al}_2\text{O}_3$, температура – 200°C. Выход N-пропиланилина 4г 81%, выход анилина 2а 19%.

Восстановительное алкилирование нитробензола 1а изопропанолом 3д. а. Катализатор $\text{Cu}(\text{м})/\text{Al}_2\text{O}_3$, температура – 220°C. Выход N-изопропиланилина 4д 100%. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 136 (7) $[M+1]^+$, 135 (22) $[M]^+$, 120 (100), 118 (10), 93 (10), 77.1 (16), 65 (10), 51 (11).

б. Катализатор $\text{Cu}(\text{м})/\text{Al}_2\text{O}_3$, температура – 200°C. Выход N-изопропиланилина 4д 50%, выход анилина 2а 50%.

Восстановительное алкилирование o-нитротолуола 1б изобутанолом 3а. Катализатор $\text{Cu}(\text{м})/\text{Al}_2\text{O}_3$, температура – 200°C. Выход N-изобутил-o-толуидина 4е 100%. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 165 (3) $[M+2]^+$, 164 (13) $[M+1]^+$, 163 (32) $[M]^+$, 120 (100), 91 (10), 37(5).

Восстановительное алкилирование m-нитротолуола 1в изобутанолом 3а. Катализатор $\text{Cu}(\text{м})/\text{Al}_2\text{O}_3$, температура – 200°C. Выход N-изобутил-m-толуидина 4ж 100%. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 165 (11) $[M+2]^+$, 164 (100) $[M+1]^+$, 163 (47) $[M]^+$, 121 (3), 120 (38), 118 (2), 93 (1).

Восстановительное алкилирование n-нитротолуола 1г изобутанолом 3а. Катализатор $\text{Cu}(\text{м})/\text{Al}_2\text{O}_3$, температура – 200°C. Выход N-изобутил-n-толуидина 4з 100%. Масс-спектр, m/e ($I_{\text{отн}}$, %): 165 (3) $[M+2]^+$, 164 (27) $[M+1]^+$, 163 (31) $[M]^+$, 121 (9), 120 (100), 118 (4), 106 (2).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Небыков Денис Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5338-8569>

Латышова Снежана Евгеньевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2496-3242>

Мохов Владимир Михайлович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2984-1877>

БЛАГОДАРНОСТИ

Хромато-масс-спектрометрический анализ реакционной массы и элементный анализ катализаторов методом РФА выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Физико-химические методы исследования» Волгоградского государственного технического университета.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00242).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попов Ю.В., Мохов В.М., Небыков Д.Н., Ширханян П.М., Гендлер Т.А., Шемет В.В. // *ЖОХ*. 2020. Т. 90. Вып. 6. С. 823; Popov Yu.V., Mokhov V.M., Nebykov D.N., Shirkhanyan P.M., Gendler T.A., Shemet V.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2020. Vol. 90. N 6. P. 931. doi 10.31857/S0044460X20060013
2. Dell'Anna M.M., Mastrorilli P., Rizzuti A., Leonelli C. // *Appl. Catal. (A)*. 2011. Vol. 401. N 1–2. P. 134. doi 10.1016/j.apcata.2011.05.010
3. Artiukha E.A., Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova G.A., Zaytsev S.Y., Plyusnin P.E., Shubin Y.V., Bukhtiyarov V.I. // *Catal. Sci. Technol.* 2015. Vol. 5. N 10. P. 4741. doi 10.1039/c5cy00964b
4. Chabukswar V.V., Bhavsar S.V., Horne A.S., Handore K., Gaikwad V.B., Mohite K.C. // *Macromol. Symp.* 2013. Vol. 327. N 1. P. 39. doi 10.1002/masy.201350504
5. Cui X., Zhang Y., Shi F., Deng Y. // *Chem. Eur. J.* 2011. Vol. 17. N 9. P. 2587. doi 10.1002/chem.201003095
6. Lee C.-C., Liu S.-T. // *ChemComm*. 2011. Vol. 47. N 24. P. 6981. doi 10.1039/C1CC11609F
7. Peng Q., Zhang Y., Shi F., Deng Y. // *ChemComm*. 2011. Vol. 47. N 22. P. 6476. doi 10.1039/c1cc11057h
8. Stibal D., Sá, J., van Bokhoven J.A. // *Catal. Sci. Technol.* 2013. Vol. 3. N 1. P. 94. doi 10.1039/c2cy20511d
9. Selvam K., Sakamoto H., Shiraishi Y., Hirai T. // *New J. Chem.* 2015. Vol. 39 N 4. P. 2467. doi 10.1039/c4nj01851f
10. Shuvalova E.V., Kirichenko O.A. // *Mendeleev Commun.* 2021. Vol. 31. N 6. P. 875. doi 10.1016/j.mencom.2021.11.036
11. Kour G., Gupta M., Thirunavukkarasu B.V.K. // *New J. Chem.* 2016. Vol. 40 N 10. P. 8535. doi 10.1039/c6nj01464j
12. Ye T.-N., Lu Y., Li J., Nakao T., Yang H., Tada T., Kitano M., Hosono H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139. N 47 P. 17089. doi 10.1021/jacs.7b08252
13. Song G., Tian J., Chen L., Li Y. // *Res. Chem. Intermed.* 2014. Vol. 41. N 8. P. 5399. doi 10.1007/s11164-014-1641-6
14. Nuzhdin A.L., Artiukha E.A., Bukhtiyarova G.A., Derevyannikova E.A., Bukhtiyarov V.I. // *Catal. Commun.* 2017. Vol. 102. P. 108. doi 10.1016/j.catcom.2017.09.001.
15. Мохов В.М., Попов Ю.В., Небыков Д.Н., Нищик Е.В., Щербакова К.В., Зотов Ю.Л. // *ЖОХ*. 2019. Т. 89. Вып. 8. С. 1151; Mokhov V.M., Popov Yu.V., Nebykov D.N., Nishchik Ye.V., Shcherbakova K.V., Zotov Yu.L. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. Vol. 89. N 8. P. 1549. doi 10.1134/S1070363219080012
16. Мохов В.М., Попов Ю.В., Папутина А.Н., Небыков Д.Н., Шишкин Е.В. // *ЖОХ*. 2019. Т. 89. Вып. 12. С. 1807; Mokhov V.M., Popov Yu.V., Paputina A.N., Nebykov D.N., Shishkin Ye.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. Vol. 89. N 12. P. 2333. doi 10.1134/S1070363219120016
17. Попов Ю.В., Мохов В.М., Латышова С.Е., Панов А.О., Ширханян П.М. // *ЖОХ*. 2017. Т. 87. Вып. 11. С. 1804; Popov Yu.V., Mokhov V.M., Lатышова S.E., Panov A.O., Shirkhanyan P.M. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. N 11. P. 2546. doi 10.1134/S1070363217110068
18. He Z., Lin H., He P., Yuan Y. // *J. Catal.* 2011. Vol. 277. P. 54. doi 10.1016/j.jcat.2010.10.010
19. Villagran-Olivares A.C., Gomez M.F., Lopez C., Barroso M.N., Abello M.C. // *Appl. Catal. (B)*. 2019. Vol. 264. N 5. P. 118510. doi 10.1016/j.apcatb.2019.118510
20. Badoga S., Mouli K.C., Soni K.K., Dalai A.K., Adjaye J. // *Appl. Catal. (B)*. 2012. Vol. 125 P. 67. doi 10.1016/j.apcatb.2012.05.015

Colloidal and Nanosized Catalysts in Organic Synthesis: XXV. Reductive Alkylation of Nitroarenes with Alcohols in the Presence of A Supported Copper Nanocatalyst

D. N. Nebykov^{a,*}, A. V. Razvalyaeva^a, A. O. Panov^a, S. E. Latyshova^a, and V. M. Mokhov^a

^a *Volgograd State Technical University, Volgograd, 400005 Russia*

^{*}*e-mail: nervwho@gmail.com*

Received December 24, 2022; revised January 27, 2023; accepted February 2, 2023

Using a modified deposition-precipitation method followed by sodium borohydride reduction of the precursor deposited on γ -Al₂O₃, copper-containing catalysts were obtained, which allow the continuous process of reductive alkylation of nitroarenes with alkanols at 200–220°C and atmospheric pressure of hydrogen with mono-*N*-alkylated products selectivity up to 100% and complete conversion of nitroarenes.

Keywords: heterogeneous catalysis, nanoparticles, copper, reductive alkylation, nitrobenzene, *N*-alkylaniline