

39. Ляхов Н.З., Болдырев В.В. Изв. СО АН СССР, 1983, т. 5, № 12, с. 3—8.
40. Механохимический синтез в неорганической химии. Сб. научн. тр. Под ред. Е.Г. Аввакумова. Новосибирск: Наука, 1991, 235с.
41. Широков Ю.Г., Ильин А.П. Изв. СО АН СССР, 1983, № 6, с. 34—38.
42. Бутягин П.Ю. Успехи химии, 1984, т. 53, № 2, с. 1769—1780.
43. Болдырев В.В., Аввакумов Е.Г. Там же, 1971, т. 40, № 3, с. 1835—1856.
44. Буянов Р.А., Молчанов В.В. Хим. пром., 1996, № 3, с. 151—158.
45. Широков Ю.Г. Механохимия в технологии катализаторов. Иваново, 2005, 350с.
46. Аввакумов Е.Г. Хим. технология, 2002, № 5, с. 6—17.
47. Андрианасулу Н.Т. и др. Изв. высш. учеб. заведений. Химия и химическая технология, 2001, № 4, с. 56—59.
48. Ильин А.П. и др. Научные основы приготовления катализаторов. Новосибирск, 1983, с. 183—185.
49. Васильева Н.А., Широков Ю.Г. Там же, 1983, с. 74—75.
50. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д. Физико-химические основы получения и применение ферритов. М.: Металлургия, 1979, 462с.
51. Бляссе Ж. Кристаллохимия феррошпинелей. М.: Металлургия, 1968, 184с.
52. Летюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. Л.: Химия, 1983, 256с.
53. Косова Н.В. и др. Неорган. мат., 1998, т. 34, № 4, с. 478—484.
54. Исупова Л.А. и др. Кинетика и катализ, 2002, т. 43, № 1, с. 132.
55. Абакумов А.М. и др. Успехи химии, 2004, т. 73, № 9, с. 132.
56. Молчанов В.В., Буянов Р.А. Кинетика и катализ, 2003, т. 44, № 6, с. 1420—1423.
57. Павлюхин Ю.Т. и др. Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 6, с. 860.
58. Павлюхин Ю.Т. и др. Изв. СО АН СССР, 1970, т. 9, № 4, с. 14—20.
59. Исупова Л.А. и др. Кинетика и катализ, 2000, т. 41, № 2, с. 315—320.
60. Исупова Л.А. и др. Там же, 2004, т. 45, № 3, с. 473—480.
61. Остроушко А.А., Шуберт Э. Ж. прикл. химии, 2000, т. 73, № 8, с. 1311—1320.
62. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978, 360с.
63. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир, 1972, 55с.
64. Продан Е.А. Неорганическая топочимия. Минск: Наука и техника, 1986, 269с.
65. Олейников Н.Н. и др. Неорган. мат., 1995, т. 31, № 4, с. 483—486.
66. Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.А. Научные основы приготовления катализаторов. Омск, 2004, с. 95.
67. Ильин А.А., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Энергосберегающие технологии экологически безопасных производств. Иваново, 2004, с. 70.
68. Парфенов В.В., Назипов Р.А. Неорган. мат., 2002, т. 38, № 1, с. 100—106.
69. Ильин А.А., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Термодинамика поверхностных явлений и адсорбции. Иваново, 2005, с. 43—47.
70. Патент РФ № 2254922, 2005.
71. Ильин А.П., Прокофьев В.Ю. Катализ в промышленности, 2002, № 6, с. 45—51.
72. Ильин А.П., Широков Ю.Г. Вопросы кинетики и катализа. Иваново, ИХТИ, 1983, с. 51—55.
73. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. Киев: Высшая школа, 1975, ч. 1, 360с.
74. Ильин А.П., Прокофьев В.Ю. Физико-химическая механика в формировании катализаторов. Иваново, ИГХТУ, 2004, 31с.
75. Авт. свид. СССР № 1235523, 1986.

УДК 541.128:547(233.1/2 + 551.2)

## Гидрогенизационное аминирование — универсальная «зеленая» технология получения аминов

М. В. Ключев

*МИХАИЛ ВАСИЛЬЕВИЧ КЛЮЕВ — доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РИА, декан биолого-химического факультета Ивановского государственного университета (ИвГУ), заведующий кафедрой органической и биологической химии. Область научных интересов: каталитический органический синтез, металлокомплексные катализаторы, физическая органическая химия.*

*153025 Иваново, ул. Ермака, 39, ИвГУ, тел. (4932)370157, E-mail klyuev@ivanovo.ac.ru*

Амины относятся к важнейшему классу азотсодержащих органических соединений. Область применения их весьма обширна и не нуждается в обсуждении.

Соответственно исключительному разнообразию строения аминов существует множество методов их получения и лишь некоторые из них могут считаться универсальными методами синтеза аминов. Одним из таких методов является каталитическое гидрогенизационное аминирование альдегидов и кетонов аммиаком или аминами и потенциальными источниками последних (нитро-, нитрозо-, азо-, азокси-, гидразо-соединения, нитрилы, гидроксилламины и другие в присутствии водорода и катализаторов гидрируются до соответствующих первичных аминов). Отсутствие вредных побочных продуктов позволяет уверенно

отнести гидрогенизационное аминирование к процессам «зеленой» химии.

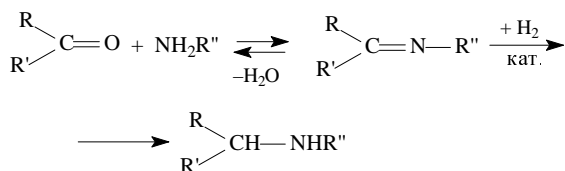
В настоящем обзоре представлены работы автора и сотрудников кафедры органической и биологической химии Ивановского государственного университета по поиску эффективных металлокомплексных катализаторов процесса гидрогенизационного аминирования.

### *Гомогенные металлокомплексные катализаторы*

В живой природе путем гидрогенизационного аминирования кетокислоты в присутствии ферментов превращаются в аминокислоты [1, 2]. Попытки моделирования природных каталитических систем для гидрогенизационного аминирования оказались неудачными — изученные в качестве катализаторов комплексы пере-

ходных металлов в условиях реакции показывают низкую стабильность. И это вполне объяснимо.

Процесс аминирования заключается в конденсации карбонильного соединения с аммиаком или аминами с последующим восстановлением образовавшейся >C=N-связи молекулярным водородом на катализаторе гидрирования:



R, R', R'' = H, алкил, циклоалкил, арил, остаток гетероцикла.

В такой системе комплексы переходных металлов превращаются в аммиачные или аминные комплексы, которые легко разрушаются водородом до свободного металла. В то же время витамин В<sub>12</sub> и его простейшая модель — диаквакобалоксим(II) благодаря хелатному строению координационного центра в условиях гидрогенизационного аминирования не разрушаются и в их присутствии образуются комплексы, содержащие продукты аминирования в качестве аксиальных лигандов [3, 4].

Известно, что в реакциях гидрирования комплексы родия более активны, чем соответствующие кобальтовые аналоги [5, 6]. Можно было полагать, что эта зако-

номерность будет справедлива и для процесса гидрогенизационного аминирования.

В табл. 1 приведены результаты изучения гидрогенизационного аминирования некоторых кетонов аммиаком в присутствии комплексов родия. Даже при повышенном давлении неактивным оказался комплекс родия с индигодисульфокислотой (табл. 1, поз. 1, 2), тогда как все остальные изученные системы в мягких условиях дают первичные и вторичные амины (табл. 1, поз. 3—7). Следует, однако, отметить, что за исключением комплексов родия с дибензил- и диметилглиоксимами все остальные комплексы в процессе гидрогенизационного аминирования разрушаются. Таким образом, гидридобис(диметилглиоксимато)аквародий(III) (поз. 7) оказался первым металлокомплексным катализатором гидрогенизационного аминирования карбонильных соединений в мягких условиях (45 °С, 1 атм Н<sub>2</sub>) [7—10].

Эффективная энергия активации процесса аминирования циклогексанона аммиаком в интервале температур 9—55 °С составляет 53 ± 5 кДж/моль. Скорость и селективность реакции можно увеличить введением в реакционную систему уксусной кислоты (табл. 1, поз. 8). Как показал эксперимент, в этих условиях катализатор стабильно работает не менее 18 часов без осаждения свободного металла. Для сравнения: родиевая чернь имеет гораздо более низкую активность (табл. 1, поз. 9).

Гидрогенизационное аминирование альдегидов нитросоединениями представляет собой сочетание реакций

Таблица 1

**Результаты гидрогенизационного аминирования кетонов аммиаком в присутствии комплексов родия**

Для сравнения приведены данные для реакции в присутствии Rh-черни в качестве катализатора.

Обозначения: DBG и DMG — соответственно дибензил- и диметилглиоксимат, Py — пиридин

№	Комплекс	Температура реакции, °С	Время реакции, ч	Состав катализата, %					Селективность, %
				карбонильное соединение	первичный амин	вторичный амин	кетимин	спирт	
1	Rh-индигодисульфокислота <sup>а)</sup>	50	6	98	—	—	—	2	—
2	Rh-индигодисульфокислота	50	10	100	—	—	—	—	—
3	Rh-флуоресцеин	20	9	10	36	47	3	4	40
4	RhPy <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	73	6	76	20	—	—	4	83
5	H[Rh(DBG) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	45	2	4	46	47	—	3	48
6	Rh-фенилантраниловая кислота <sup>б)</sup>	45	1,5	36	16	42	6	Следы	25
7	H[Rh(DMG) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O] <sup>в)</sup>	45	1	17	29	49	5	—	35
8	H[Rh(DMG) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O] <sup>в)г)</sup>	45	1	18	70	12	—	—	85
9	Rh-чернь <sup>д)</sup>	45	3,5	16	46	34	—	4	55

Кетоны: в опытах 1 — 3, 5—9 циклогексанон, 0,4 моль/л; в опыте 4 метилэтилкетон, 0,4 моль/л.

Условия проведения реакции: мольное соотношение кетон : NH<sub>3</sub> в опытах 1, 2, 9 1:3, в опыте 3 1:1,5, в опытах 4—8 1:2,5; концентрация комплекса 10<sup>-2</sup> моль/л; 1 атм Н<sub>2</sub>, концентрация NaBH<sub>4</sub> (источник Н<sub>2</sub>) 3•10<sup>-2</sup> моль/л; растворитель (10 мл) — метанол (в опыте 4 диметилформамид).

<sup>а)</sup> 8,4 атм Н<sub>2</sub>; <sup>б)</sup> концентрация комплекса 2•10<sup>-3</sup> моль/л; <sup>в)</sup> генерируется *in situ* восстановлением H[Rh(DMG)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]; <sup>г)</sup> в реакционную систему вводилась СН<sub>3</sub>СООН, 0,3 моль/л; <sup>д)</sup> получена восстановлением метанольного раствора RhCl<sub>3</sub> борогидридом натрия

Таблица 2

Результаты гидрогенизационного аминирования альдегидов нитробензолом и продуктами его восстановления в присутствии комплексов платиновых металлов с оксихинонами.

Обозначения: ХАК — хлораниловая кислота; AzC — ализариновый красный С

№	Комплекс, моль/л	Температура реакции, °С	Время реакции, мин	Растворитель	Состав катализата, %				Активность катализатора, моль Н <sub>2</sub> / г · атМ · ч
					нитробензол	анилин	азометин	N-алкиланилин	
1	IrХАК, 5· 10 <sup>-4</sup>	50	150	Этанол-вода	2	9	8	81	7
2	RhХАК, 5· 10 <sup>-4</sup>	50	60	То же	6	9	1	84	110
3	PdХАК, 5· 10 <sup>-4</sup>	50	60	—«—	0	0	2	98	180
4	Pt(AzC) <sub>2</sub> , 7,75· 10 <sup>-6</sup>	35	25	Вода	0	3	6	91	2588
5	Pt(AzC) <sub>2</sub> , 4· 10 <sup>-6</sup>	21	150	Этанол-вода	0	4	15	81	2340
6	Rh(AzC) <sub>2</sub> , 4,3· 10 <sup>-6</sup>	21	180	То же	92	8	0	0	168
7	Pd(AzC) <sub>2</sub> , 4· 10 <sup>-6</sup>	21	150	—«—	0	7	20	73	1824
8	Pd(AzC) <sub>2</sub> , 1,09· 10 <sup>-5</sup>	21	40	—«—	0	0	2	98	1050
9	Pd(AzC) <sub>2</sub> , 8· 10 <sup>-4</sup>	35	15	Этанол	0	0	2	98	1952
10	Pd(AzC) <sub>2</sub> , 8· 10 <sup>-4</sup>	35	15	То же	0	1	2	97	1883
11	Pd(AzC) <sub>2</sub> , 8· 10 <sup>-4</sup>	35	15	—«—	0	0	2	98	1781
12	Pd(AzC) <sub>2</sub> , 8· 10 <sup>-4</sup>	35	15	—«—	0	0	2	98	1825
13	Pd(AzC) <sub>2</sub> , 8· 10 <sup>-4</sup>	35	20	Вода	0	0	1	99	1951
14	Pt(AzC) <sub>2</sub> , 8· 10 <sup>-4</sup>	45	25	То же	0	0	2	98	1940
15	Pt(AzC) <sub>2</sub> , 8· 10 <sup>-4</sup>	10	120	—«—	0	1	3	96	917
16	Pt(AzC) <sub>2</sub> , 8· 10 <sup>-4</sup>	50	90	—«—	0	2	1	97	1707
17	Pt(AzC) <sub>2</sub> , 8· 10 <sup>-4</sup>	70	120	ДМФА	0	1	4	95	1035
18	Pt(AzC) <sub>2</sub> , 8· 10 <sup>-4</sup>	40	20	Этанол	0	0	1	99	1915
19	Pt(AzC) <sub>2</sub> , 8· 10 <sup>-4</sup>	35	15	То же	0	0	1	99	1923

Альдегиды: в опытах 9, 13, 17 бутаналь; в опытах 16, 18, 19 пропаналь; в остальных — 2-метилпропаналь.

Условия реакции: 1 атм Н<sub>2</sub>; 10 мл растворителя; 0,1 моль/л аминирующего агента; 0,3 моль/л альдегида. Аминирующий агент: в опытах 12, 15 анилин; в опытах 10, 13, 16, 18 азобензол; в опытах 11, 19 азоксибензол; в остальных — нитробензол.

гидрирования нитрогруппы, конденсации полученного амина с альдегидом и гидрирования образующегося основания Шиффа. Известно, что восстановление нитрогруппы гидрид-ионами малоэффективно из-за нарушения ее симметрии, тогда как гидрирование >C=N-связи в азометинах — типичный процесс, требующий двухэлектронного переноса. В связи с этим наиболее эффективными катализаторами гидрогенизационного аминирования альдегидов нитросоединениями оказались системы, содержащие катализаторы-переносчики электронов или лиганды-переносчики электронов, которые позволяют перейти от двухэлектронного восстановителя, каким является активированный переходным металлом водород (гидрид-ион), к одноэлектронному восстановителю, получаемому при взаимодействии гидрид-иона с переносчиком электронов. Этот подход, получивший название метода каталитических цепей, успешно развивался в работах М.Л. Хидекеля с сотр.

В частности, высокоэффективными катализаторами гидрогенизационного аминирования альдегидов ароматическими нитросоединениями оказались комплексы металлов группы платины с хиноидными лигандами — галогенаниловыми кислотами, ализарином и его производными (табл. 2) [11—15].

Наибольшей активностью обладает комплекс платины с ализарином красным С. Его активность не изменяется при проведении реакции в воде и в этаноле. Эффективная энергия активации для температурной области 22—70 °С составляет 10 ± 1 кДж/моль.

В качестве аминирующих агентов могут использоваться продукты восстановления нитробензола. При аминировании анилином, азо- и азоксибензолами N-алкиланилины также получают с высоким выходом (табл. 2, поз. 10—13, 15—19). К концу реакции комплексы с хлораниловой кислотой, а также Pd(AzC)<sub>2</sub> разрушаются до свободного металла. В случае катализато-

ров Rh(AzC)<sub>2</sub> и Pt(AzC)<sub>2</sub> осаждения металла не зафиксировано. Комплексы с неблагородными металлами, например с никелем, сами не катализируют гидрогенизационное аминирование, но являются сокатализаторами этого процесса [16]. В присутствии гетерогенного или металлополимерного катализатора гидрирования и комплекса никеля

с ализарином скорость гидрогенизационного аминирования почти в три раза выше, чем без сокатализатора.

*Металлокомплексные катализаторы на носителях*

Недостатком гомогенных металлокомплексных катализаторов является то, что их трудно отделить от

Таблица 3

Результаты гидрогенизационного аминирования карбонильных соединений в присутствии гетерогенизированных металлокомплексных катализаторов

№	Карбонильное соединение, моль/л	Катализатор, моль/л	Температура реакции, °С	Время реакции, мин	Состав катализата, %					Активность катализатора, мольН <sub>2</sub> /г · атМ · ч
					карбонильное соединение	первичный амин	азометин	вторичный амин	третичный амин	
1	Циклогексанон, 0,2	H[Rh(DMG) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O]/C, 8,7 · 10 <sup>-3</sup>	45	220	13	54	0	36	0	7,6
2	Бутаналь, 0,3	Pd(AzC) <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,3 · 10 <sup>-3</sup>	40	40	0	2	1	87	10	1674
3	Бутаналь, 0,3	Pt(AzC) <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 0,3 · 10 <sup>-3</sup>	40	90	0	3	4	87	6	1620
4	2-Метилпропаналь, 0,3	PdXAK/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1,5 · 10 <sup>-3</sup>	50	40	0	0	8	92	0	1000
5	2-Метилпропаналь, 0,3	PtO <sub>2</sub> , 1 · 10 <sup>-2</sup>	50	120	0	2	2	94	0	600
6	2-Метилпропаналь, 0,3	Pt/C 1,3 · 10 <sup>-2</sup>	50	70	0	2	0	96	0	519
7	2-Метилпропаналь, 0,3	PtXAK/C 1,3 · 10 <sup>-3</sup>	50	60	0	0	8	92	0	1523

Условия реакции: 1 атм Н<sub>2</sub>; растворитель, 10 мл: в опыте 1 метанол, в остальных — этанол; аминирующий агент: в опыте 1 аммиак, 0,5 моль/л, в остальных — нитробензол, 0,1 моль/л.

Таблица 4

Результаты гидрогенизационного аминирования альдегидов нитробензолом и продуктами его восстановления в присутствии гетерогенизированных комплексов металлов группы платины с ализарином и ализариновым красным С

Обозначения: ASiO<sub>2</sub> — аминированный силикагель; АН-1 — политриметиллолмеламин

№	Катализатор, содержание комплекса на носителе, %(масс.)	Аминирующий агент	Альдегид	Растворитель	Температура реакции, °С	Время реакции, мин	Состав катализата, %			Активность катализатора, мольН <sub>2</sub> /г · атМ · ч
							анилин	азометин	N-алкиланилин	
1	Pd(Az) <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 9,36	Нитробензол	2-Метилпропаналь	Метанол	42	120	1	1	98	1154
2	Pd(Az) <sub>2</sub> /ASiO <sub>2</sub> , 7,54	Азобензол	Пропаналь	2-Пропанол	55	60	0	1	99	1340
3	Rh(Az) <sub>3</sub> /АН-1, 0,82	Анилин	Этаналь	Вода	15	150	2	1	97	1097
4	Pt(AzC) <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 5,4	Нитробензол	Бутаналь	Этанол	10	120	1	5	94	1348
5	Pt(AzC) <sub>2</sub> /ASiO <sub>2</sub> , 8,79	Азоксибензол	2-Метилпропаналь	То же	40	30	0	1	99	1705
6	Pt(Az) <sub>2</sub> /АН-1, 1,13	Нитробензол	То же	Вода	30	30	0	2	98	1832
7	Pd(Az) <sub>2</sub> /АН-1, 0,78	То же	Октаналь	Этанол	40	60	0	1	99	1946
8*)	Rh(AzC) <sub>3</sub> /ASiO <sub>2</sub> , 12,66	—«—	Бутаналь	ДМФА	55		5	4	86	1289

Условия реакции: 1 атм Н<sub>2</sub>; 10 мл растворителя, аминирующего агента 0,1 моль/л, альдегида — 0,3 моль/л.

\* В составе катализатора содержится 5% нитробензола

продуктов реакции. Поэтому в конце 70-х—начале 80-х годов прошлого века интенсивно изучались каталитические системы на основе комплексов переходных металлов, закрепленных на неорганических и органических (полимерных) носителях [17—20]. Закрепление металлокомплекса позволяет, сохраняя его высокую активность и селективность, улучшить стабильность и легко выделять катализатор из реакционной смеси.

Как видно из табл. 3 и 4, гетерогенизация описанных выше комплексов на неорганических носителях (активированный уголь, оксид алюминия, аминированный силикагель), а также на политриметиллолмеламине позволяет проводить гидрогенизационное аминирование весьма эффективно. Катализаторы сохраняют высокую активность и селективность. Время работы катализатора измеряется месяцами. Важно, что структура комплекса при этом не разрушается. Так, по сравнению с традиционным катализатором Pt/C, активность которого сопоставима с PtO<sub>2</sub>, катализатор PtXAK/C при одинаковом содержании металла в три раза активнее (табл. 3, ср. поз. 5, 6 и 7).

Следует отметить, что такие катализаторы могут работать в разных растворителях (вода, спирты, ДМФА), что позволяет варьировать технологические режимы их использования. В целом активность закрепленных комплексов металлов группы платины с оксихинонами в зависимости от температуры, растворителя, природы аминирующего агента и альдегида изменяется не очень существенно и находится в пределах 1097—1946 мольH<sub>2</sub>/(г·атМ· ч).

#### Металлополимерные катализаторы

Идея закрепления металлокомплексов на полимерах в свою очередь навела исследователей на мысль использовать функциональные группы макромолекул в качестве лигандов, т.е. формировать активные металлоцентры непосредственно в полимерной матрице. Оказалось, что

такие катализаторы имеют ряд особенностей (они подробно описаны в монографии [21]). Не разбирая строение активных центров металлополимеров, остановимся на их каталитических свойствах в рассматриваемом процессе.

Высокую активность в гидрогенизационном аминировании алифатических альдегидов нитробензолом или продуктами его восстановления проявляют комплексы палладия с ионообменными смолами [22—27]. Процесс идет в мягких условиях с почти количественным выходом.

Анализ реакционных смесей показал [24], что N-алкиланилины во всех случаях получаются через промежуточное образование фенолгидроксиламина, анилина и соответствующего азометина. Стадии гидрирования нитробензола, конденсации альдегида с анилином и гидрирования азометина протекают одновременно, но с различными скоростями.

Комплексы на основе палладия и катионитов оказались нестабильными в реакциях гидрогенизационного аминирования. Так, скорость реакции резко снижается при повторном использовании комплексов палладия с катионитом КБ-4 [23]. По-видимому, это связано со смыванием металла с полимерной матрицы или образованием неактивных кристаллитов Pd(0). Напротив, комплексы палладия с анионитами оказались довольно стабильными [23, 24]. Установлено [23, 27], что каталитическая активность и селективность таких металлополимеров зависит от природы обмениваемого иона в ионите (табл. 5). По нашему мнению, это свидетельствует о том, что обмениваемые ионы анионитов участвуют в каталитическом акте, влияя на процесс восстановления Pd(II) в Pd(0). При этом, однако, не следует исключать возможности изменения емкости анионитов в зависимости от природы обмениваемого иона [28].

Методами ИК- и РФЭС (рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии) установлено, что палладий в восстановленных образцах металлополимеров находится в нульвалентном состоянии, а в исходном — в виде

Таблица 5

Характеристики реакции гидроаминирования 2-метилпропаналя нитробензолом, катализируемой АВ-17-8-Pd (образцы 1, 2) и АН-1-Pd (образцы 3—9)

№	Обмениваемый ион	Активность катализатора, моль/(мольPd·ч)	Время реакции, мин	Константа скорости реакции $k_{эф}$ , л/(мольPd·с)	Энергия активации $E_{эф}$ , кДж/моль	Основной продукт, выход, %
1	Cl <sup>-</sup>	48	60	—	—	N-Изобутиланилин, 7
2	OH <sup>-</sup>	720	100	—	—	То же, 90
3	Cl <sup>-</sup>	1020	50	70 ± 7	31 ± 9	—", 92
4	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	750	75	34 ± 4	22 ± 1	—", 97
5	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	552	90	36 ± 4	71 ± 4	—", 97
6	P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>	1788	40	110 ± 9	38 ± 2	N-Изобутилиденфениламин, 44
7	OH <sup>-</sup>	1884	70	182 ± 16	22 ± 3	N-Изобутиланилин, 80
8	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	324	130	41 ± 4	60 ± 4	То же, 98
9	CNS <sup>-</sup>	0	150	—	—	Нитробензол, 100

Условия реакции: 0,3 моль/л 2-метилпропаналя, 0,1 моль/л нитробензола, 0,2 г катализатора, содержащего 1%(масс.) Pd; 10 мл этанола 50 °С; 1 атм. H<sub>2</sub>. Доверительный интервал определения активности ±5%.

Pd(II) и Pd(I). Склонность анионитов к координационному связыванию уменьшается в ряду  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$  [29]. В этой же последовательности уменьшается активность металлополимера на основе анионита АН-1.

По степени влияния на активность палладийсодержащих анионитов в гидрогенизационном аминировании растворители располагаются в следующий ряд: спирты > кетоны > алифатические углеводороды > ароматические углеводороды.

В ряде случаев наряду с вторичными аминами образуются третичные, причем, изменяя размер частиц катализатора, удается направлять реакцию исключительно в сторону получения вторичного амина (табл. 6). Так, при уменьшении среднего диаметра частиц с 0,5 до 0,15 мм селективность аминирования увеличивается от 28 до 100%. По-видимому, изменение места закрепления палладия в анионите оказывает решающее влияние на величину константы скорости образования аминов, исключая образование третичного амина — N,N-дибутиланилина.

Таблица 6

Выход продуктов гидроаминирования бутаналя анилином в зависимости от размера частиц катализатора АВ-17-8-Pd

Средний диаметр частиц, мм	Выход, %	
	N-бутиланилин	N,N-дибутиланилин
0,5	25	65
0,2—0,25	44	12
0,15—0,2	61	20
0,12—0,15	56	0
0,1—0,075	52	0
≤ 0,075	53	0

Условия реакции: 1 атм  $\text{H}_2$ , 10 мл этанола, 0,1 г АВ-17-8-Pd, содержащего 1%(масс.) металла, анилина 0,1 моль/л, бутаналя 0,3 моль/л, 45 °С, время реакции 150 мин

Скорость гидрирования и гидроаминирования существенно зависит от природы обмениваемого иона и природы полимерной матрицы, причем основной вклад, скорее всего, вносит гибкость участков макромолекул, на которых закреплены активные металлоцентры. Так, иониты АН-221, АН-511 и АН-541 имеют одну и ту же матрицу, но разную длину (а следовательно, и гибкость) аминных функциональных групп, что ярко проявляется в изменении скорости как гидрирования, так и аминирования (табл. 7) [30].

### Гидрогенизационное аминирование фурфурола

Особый интерес вызывает гидрогенизационное аминирование фурфурола циклогексиламином и анилинами, приводящее к получению биологически активных веществ широкого спектра действия — N-тетрагидрофурфурлариламинам или N-тетрагидрофурфурилциклогексиламину. Нами проведено всестороннее изучение этих реакций.

В качестве катализаторов использовали классический катализатор — палладий на активированном угле Pd/C и палладийсодержащие промышленные аниониты АВ-17-8-Pd и АН-1-Pd, которые проявляют большую селективность в реакциях тонкого органического синтеза по сравнению с Pd/C. Выбор данных анионитов обусловлен еще и тем, что их макромолекулы (а значит, и закрепленные на них активные металлоцентры) имеют разную «подвижность»: АН-1 — политриметиллолмеламин представляет собой весьма жесткую полимерную матрицу, по свойствам приближающуюся к твердому телу, практически не набухает в органических растворителях и воде; АВ-17-8 — аминированный, хлорметилированный сополимер стирола и дивинилбензола со средней степенью сшивания, ограниченно набухает в большинстве растворителей.

Предварительные исследования показали, что в выбранных условиях (1 атм  $\text{H}_2$ , 20—60 °С, растворители — алифатические спирты, ароматические и алифатические углеводороды) реакция гидрогенизационного аминирования фурфурола ароматическими аминами и циклогексиламином протекает в кинетической области и имеет первый порядок по водороду и катализатору и нулевой — по субстрату. В указанных условиях эффективная энергия активации в зависимости от природы субстратов и катализатора составляет от 7 до 80 кДж/моль. Полученные экспериментальные данные сведены в табл. 8.

Процесс гидрогенизационного аминирования фурфурола ароматическими аминами и циклогексиламином представляет собой последовательность ряда реакции, в том числе и побочных (см. схему на с.100).

Сначала образуется азометин (реакция 1). Время достижения равновесия этой реакции достаточно велико. Например, при взаимодействии фурфурола с o-толуидином в присутствии водорода стационарное состояние устанавливается в течение 6 ч, при этом равновесная концентрация образующегося азометина составляет 48%.

Таблица 7

Константы скорости гидрирования и гидрогенизационного аминирования в присутствии палладийсодержащих анионитов с аминными функциональными группами

Катализатор	Функциональная группа	$k_{эф} \pm 8\%$ , л/(моль Pd·с)	
		гидрирование нитробензола	гидроаминирование 2-метилпропаналя анилином
АН-221-Pd	—CH—NH—CH <sub>2</sub> —NH <sub>2</sub>	0,8	0,5
АН-511-Pd	—CH <sub>2</sub> —(NH—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —NH <sub>2</sub>	13,6	7,5
АН-541-Pd	—CH <sub>2</sub> —(NH—CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> —NH <sub>2</sub>	33,9	20,4

Таблица 8

**Характеристики реакции гидрогенизационного аминирования фурфурола аминами на палладиевых катализаторах.**

Эффективная константа скорости реакции ( $k_{эф}$ ), выход N-тетрагидрофурфуриламина ( $G$ ), эффективная энергия активации ( $E_{эф}$ )

Амин	Pd/C			АН-1-Pd			АВ-17-8-Pd		
	$k_{эф} \cdot 10^4$ , моль л · с · кг кат.	$G$ , %	$E_{эф}$ , кДж моль	$k_{эф} \cdot 10^4$ , моль л · с · кг кат.	$G$ , %	$E_{эф}$ , кДж моль	$k_{эф} \cdot 10^4$ , моль л · с · кг кат.	$G$ , %	$E_{эф}$ , кДж моль
Циклогексиламин	2166	85	80	914	92	40	1750	99	67
Анилин	340	83	67	54	90	35	140	98	31
—, <i>n</i> -CH <sub>3</sub> -	500	85	38	64	93	7	93	100	32
—, <i>m</i> -CH <sub>3</sub> -	500	85	40	64	93	10	111	100	35
—, <i>o</i> -CH <sub>3</sub> -	300	78	35	52	85	21	80	97	27
—, <i>o</i> -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	220	75	34	47	80	25	65	84	30
—, <i>n</i> -C1-	77	36	41	67	34	27	77	35	39
—, <i>m</i> -C1-	51	35	44	45	30	31	51	35	36
—, <i>o</i> -C1-	30	12	47	40	29	27	48	33	37
—, <i>n</i> -Br-	59	27	35	60	10	36	56	6	28
—, <i>m</i> -Br-	45	24	30	50	8	31	45	8	26
—, <i>o</i> -Br-	25	10	25	38	6	26	35	4	21
—, <i>n</i> -OH-	1053	65	81	776	70	56	71	76	38
—, <i>o</i> -OH-	430	50	47	311	60	41	43	63	31
—, <i>n</i> -COONa-	183	74	31	94	75	21	95	80	26
—, <i>n</i> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -	24	70	20	35	71	12	33	78	24

Условия реакции: 1 ммоль фурфурола, 1 ммоль амина, 10 мл этанола, 1 атм Н<sub>2</sub>, 200 мг катализатора (содержание палладия в катализаторе 1% масс.), 45 °С, время реакции 1—10 ч

В присутствии катализатора выход азометина существенно выше, чем при конденсации альдегидов с ароматическими аминами без катализатора [31—35]. Роль катализатора в смещении равновесия в сторону образования азометина до конца не выяснена, но установлено, что палладийсодержащие полимеры в этом отношении существенно превосходят Pd/C. Действительно, в присутствии всех изученных катализаторов выход азометина увеличивается, и существенно сокращается время достижения равновесия (рис. 1). По активности в этой стадии катализаторы располагаются в следующей последовательности: Pd/C > АВ-17-8-Pd > АН-1-Pd. Такой ряд по-видимому, соответствует уменьшению кислотности катализаторов, так как известно, что конденсация альдегидов с аминами ускоряется кислотными катализаторами [36].

Образовавшийся азометин гидрируется до N-тетрагидрофурфуриламина через ряд промежуточных продуктов (реакции 2а—2в). При этом на катализаторах АН-1-Pd и Pd/C все три реакции протекают одновременно, тогда как в присутствии АВ-17-8-Pd восстановлению фуранового кольца предшествует почти количественное гидрирование азометиновой связи.

Гидрогенизационное аминирование на АН-1-Pd и Pd/C сопровождается нежелательными побочными ре-

акциями: гидрирование фурфурола до тетрагидрофурфурилового спирта (реакция 3), алкилирование ароматического амина или циклогексиламина алифатическими спиртами (если они используются в качестве раство-

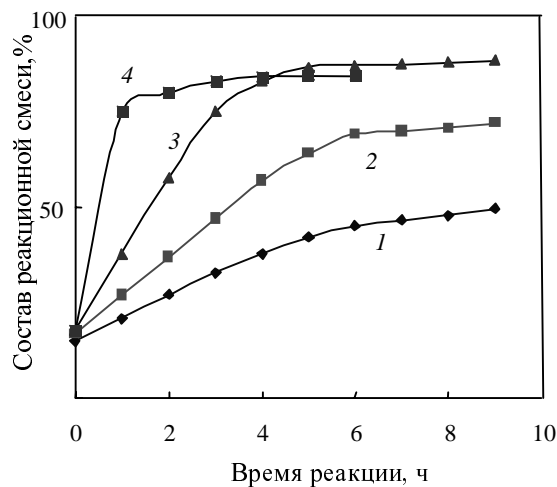
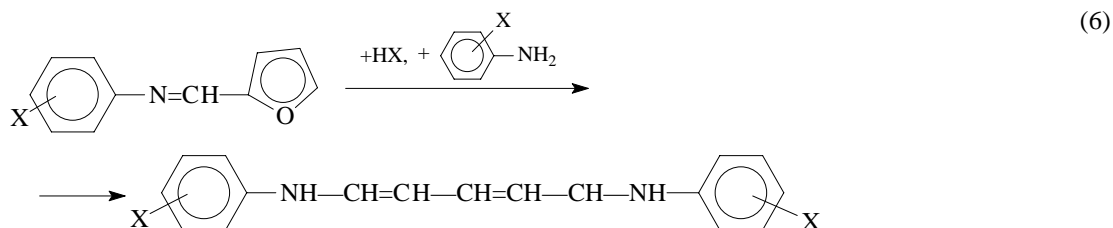
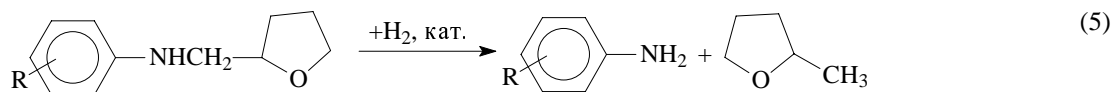
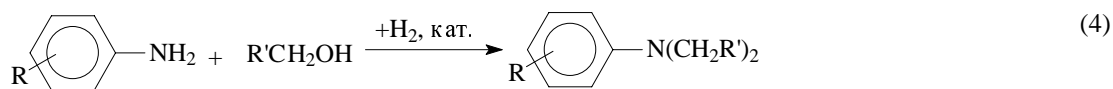
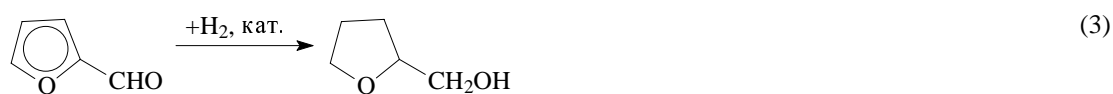
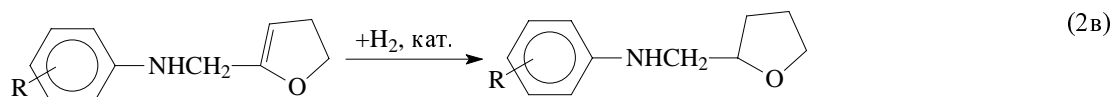
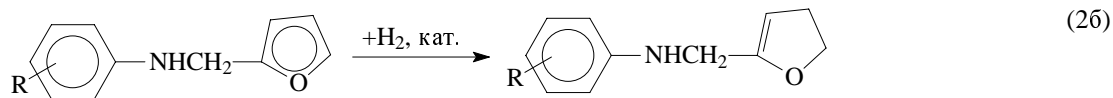
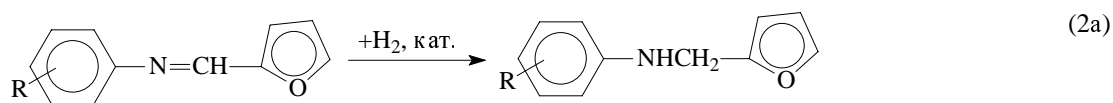
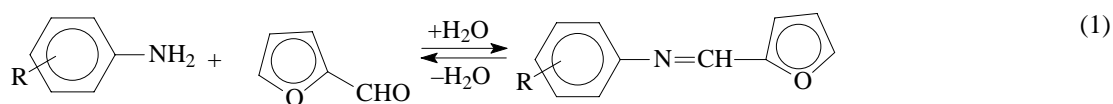


Рис. 1. Влияние катализатора на процесс образования азометина при конденсации фурфурола с *o*-толуидином:

1 — без катализатора; 2 — АН-1-Pd; 3 — АВ-17-8-Pd; 4 — Pd/C. Условия реакции — см. табл. 8



**Схема гидрогенизационного аминирования фурфурола первичными ароматическими аминами**

R = H; *o*-, *m*-, *n*-CH<sub>3</sub>; *o*-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, *o*-, *n*-OH; *n*-COONa; *n*-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; *o*-, *m*-, *n*-Cl; *o*-, *m*-, *n*-Br; R' = Alk; X = Cl, Br

рителей) (реакция 4), и, кроме того, на Pd/C наблюдается частичный гидронолиз вторичного амина (реакция 5). При аминировании хлор- или броманилинами на всех трех катализаторах к перечисленным побочным реакциям добавляется дегалогенирование, причем бром отщепляется легче, чем хлор. Следствием этого процесса является размыкание фуранового кольца (схема 3, реакция 6), как известно протекающее под действием галогеноводородов. В результате выход целевых N-тетрагидрофурфурилариламинов и N-тетрагидрофурфурилциклогексиламина существенно ниже, чем при использовании других аминирующих агентов. Как показали эксперименты, варьирование условий проведения реакции не приводит к устранению дегалогенирования в реакции на всех изученных катализаторах, а также гидрирования фурфурола до тетрагидрофурфурилового спирта на АН-1-Pd и Pd/C и гидронолиза азотина на Pd/C.

Для устранения алкилирования аминов алифатическими спиртами нормального строения (реакция 4) гидрогенизационное аминирование фурфурола следует проводить в алифатических или ароматических углеводородах, однако при этом скорость процесса уменьшается в несколько раз. В целом же скорость аминирования снижается прямо пропорционально уменьшению диэлектрической проницаемости растворителя, а в ряду спиртов пропорционально увеличению их молекулярной массы. Таким образом, мы пришли к заключению, что наиболее селективным катализатором рассматриваемой реакции является АВ-17-8-Pd.

По стабильности катализаторы располагаются в следующий ряд: АВ-17-8-Pd > АН-1-Pd > Pd/C. Как показывает рис. 2, в процессе гидрогенизационного аминирования наступает быстрое отравление катализатора Pd/C [37], тогда как металлополимерные системы практически не теряют своей активности.



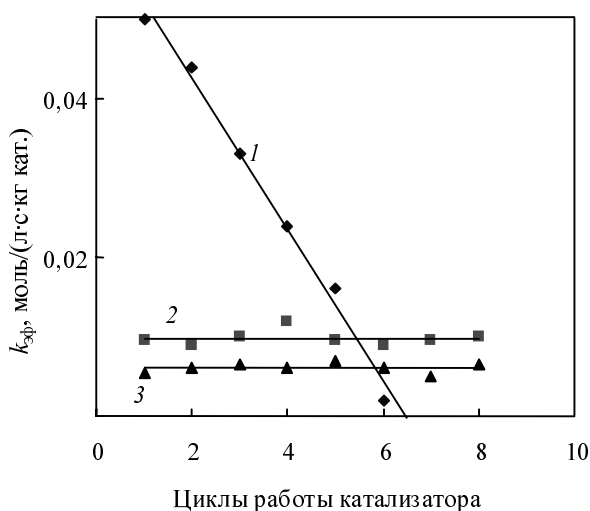


Рис. 2. Изменение скорости реакции гидрогенизационного аминирования фурфурола *n*-толуидином в зависимости от срока работы катализаторов:

1 — Pd/C; 2 — АВ-17-8-Pd; 3 — АН-1-Pd. Условия реакции — см. табл. 8

На скорость гидрирования азометиннов существенное влияние оказывает природа и положение заместителя в ароматическом кольце аминирующего агента (рис. 3). С участием катализатора Pd/C, а также АН-1-Pd наблюдается линейная зависимость скорости реакции от классической константы Гаммета, причем чем больше величина этой константы, тем ниже скорость гидрирования. По-видимому, это можно объяснить уменьшением электронной плотности  $>C=N$ -связи азометина, и, как следствие, ослаблением координационной связи между активным центром катализатора и молекулой субстрата (точнее ее реакционным центром, т.е.  $>C=N$ -связью). Качественно другой эффект обнаружен в реакции с участием катализатора АВ-17-8-Pd: в этом случае скорость аминирования снижается с увеличением абсолютной величины константы Гаммета. Аналогичную колокольную зависимость наблюдали ранее для реакции гидрогенизационного аминирования 2-метилпропаналя ароматическими аминами и для гидрирования ароматических нитросоединений на комплексе палладия с поли(4-винилпиридином), привитым к полиэтилену [27], а также при изучении конденсации замещенных бензальдегидов с анилином [36].

Исследования строения палладийсодержащих анионитов методами рентгеновской фотоэлектронной и ИК-спектроскопии показали [38, 39], что металлоцентры на катализаторах АВ-17-8-Pd и АН-1-Pd имеют разную природу. Возможно, именно поэтому наблюдается различие и во влиянии заместителей в ароматическом кольце на скорость гидрирования азометиннов.

Изучение влияния температуры на гидрогенизационное аминирование фурфурола показало, что при температуре ниже 20 °С скорость реакции становится слишком низкой, а при температуре выше 45 °С наблюдается отклонение от закона Аррениуса, обусловленное

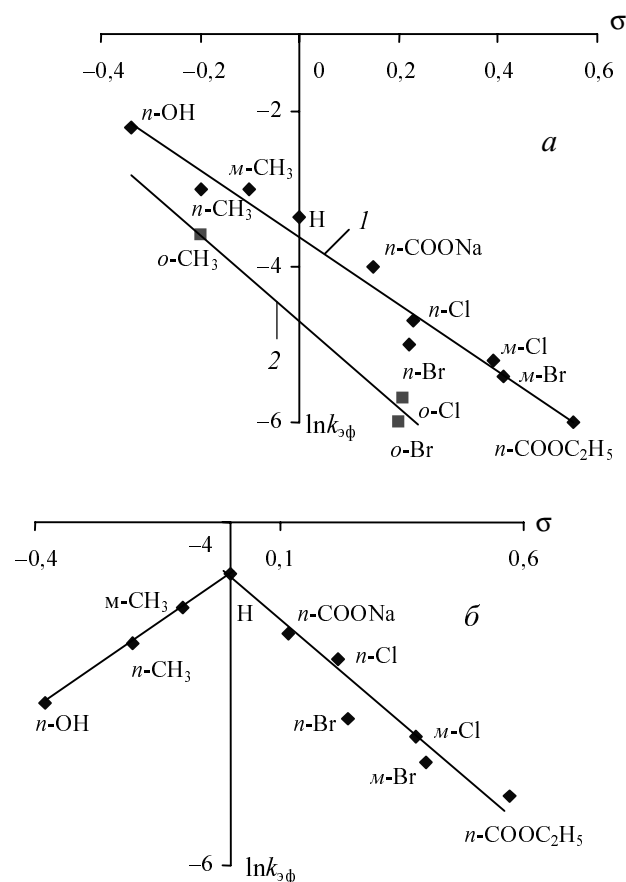


Рис. 3. Влияние заместителя в ароматическом кольце аминирующего агента на скорость гидрогенизационного аминирования фурфурола на катализаторах:

а — Pd/C (1 — для *m*- и *n*-замещенных, 2 — для *o*-замещенных); б — АВ-17-8-Pd. Условия реакции — см. табл. 8.  $\sigma$  — константа Гаммета

полимерной природой палладийсодержащих анионитов [21]. При повышении температуры от 20 до 45 °С скорость гидроаминирования увеличивается для всех трех изученных катализаторов (АВ-17-8-Pd, АН-1-Pd, Pd/C). Как правило, для одного субстрата значения эффективной энергии активации снижаются в ряду катализаторов Pd/C > АН-1-Pd > АВ-17-8-Pd, что может быть следствием увеличения в этой последовательности подвижности металлоцентров катализаторов. Селективность металлополимерных катализаторов с повышением температуры от 20 до 45 °С не изменяется, тогда как в случае Pd/C наблюдается снижение селективности аминирования из-за увеличения скорости гидрогенолиза целевого продукта (реакция 5).

Гидрогенизационное аминирование фурфурола можно проводить с использованием нитросоединений (табл. 9) [40]. В этом случае скорость реакции также выше на катализаторе Pd/C, но выход целевых N-тетрагидрофурфуриламинов больше на АВ-17-8-Pd. По снижению эффективной энергии активации катализаторы располагаются в ряд Pd/C > АН-1-Pd > АВ-17-8-Pd.

**Характеристики реакции гидрогенизационного аминирования фурфурола нитросоединениями на палладиевых катализаторах**

Обозначения — см. табл. 8

№	Нитросоединение	Pd/C			АН-1-Pd			АВ-17-8-Pd		
		$k_{эф}$ , моль	$E_{эф}$ , кДж	G, %	$k_{эф}$ , моль	$E_{эф}$ , кДж	G, %	$k_{эф}$ , моль	$E_{эф}$ , кДж	G, %
		л · с · кг кат.	моль		л · с · кг кат.	моль		л · с · кг кат.	моль	
1	Нитробензол	0,25	43	70	0,013	41	80	0,015	35	85
2	<i>n</i> -Нитротолуол	0,10	48	75	0,016	40	75	0,017	34	86
3	<i>m</i> -Нитротолуол	0,10	45	75	0,015	38	78	0,015	34	85
4	<i>o</i> -Нитротолуол	0,04	50	70	0,010	45	70	0,010	38	83
5	<i>o</i> -Нитроэтилбензол	0,01	57	65	0,008	44	70	0,008	36	81
6	Этиловый эфир <i>n</i> -нитробензойной кислоты	0,03	44	60	0,012	43	72	0,013	37	84

Условия реакции: 1 атм H<sub>2</sub>, 10 мл этанола, субстраты по 1 ммоль, катализатора по 200 мг (содержание палладия 1% масс.), 25—50 °С

Таким образом, гидроаминирование фурфурола ароматическими нитробензолами позволяет совмещать реакции гидрирования нитробензолов и гидроаминирования фурфурола без существенного снижения выхода целевого продукта и скорости реакции по сравнению с гидроаминированием фурфурола ароматическими аминами. С учетом большей доступности ароматических нитросоединений их использование в качестве аминирующих агентов представляется предпочтительным.

Гидрогенизационное аминирование фурфурола, а также алифатических и гетероциклических альдегидов азокси- и азосоединениями в присутствии изученных катализаторов показало [41], что вторичные амины получают с выходом от 36 до 98% в зависимости от природы катализатора, альдегида и аминирующего агента. Особенно интересно использовать этот подход для генерирования (восстановительным расщеплением азокси- и азосоединений) трудно доступных аминов, единственным источником получения которых являются азокси- и азосоединения.

Использование несимметричных азосоединений приводит к накоплению смеси продуктов гидроаминирования, причем их соотношение приблизительно одинаково, в то время как симметричные азоксисоединения обеспечивают почти количественный выход целевого продукта. Данную особенность необходимо учитывать при использовании реакции гидроаминирования альдегидов азокси- и азосоединениями для целенаправленного синтеза вторичных аминов.

В целом же по активности в данной реакции катализаторы располагаются в ряд: АВ-17-8-Pd > Pd/C > АН-1-Pd, а по селективности АВ-17-8-Pd > АН-1-Pd > Pd/C. Однако необходимо учитывать, что на активность и селективность процесса влияют не только природа катализатора, но и природа реагирующих веществ и продуктов реакции.

Приведенные экспериментальные данные показывают, что гидрогенизационное аминирование карбонильных соединений является универсальной «зеленой» технологией получения аминов разнообразного строения [42—45]. Предложенные катализаторы превосходят по стабильности и селективности, а в ряде случаев и по активности традиционный катализатор — палладий на активированном угле. Палладийсодержащие аниониты хорошо проявили себя в технологии получения таких лекарственных соединений, как анестезин [46, 47], новокаин [48, 49], дикаин [50], фенацетин [51], парацетамол и оксофенамид [52], а также в производстве витамина В<sub>6</sub> [53, 54], где они используются в качестве катализаторов гидрирования, гидрогенизационного аминирования, дегалогенирования, конденсации и гидрогенизационного ацилирования.

\* \* \*

Работа выполнена в рамках программы «Развитие научного потенциала высшей школы» Министерства образования и науки РФ, проект РНП 2.2.1.1.7181.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кнорре Д.Г., Мызина С.Д. Биологическая химия. М.: Высшая школа, 1998, 479 с.
2. Sund M., Dieter H., Koberstein R., Rasched J. J. Molec. Catal., 1977, v. 2, № 1, p. 1—6.
3. Schrauzer G.N., Windgassen R.J. Nature, 1967, v. 214, p. 492.
4. Yamaguchi T., Nakayama M., Tsumura T. Chem. Lett., 1972, № 12, p. 1231—1234.
5. Рогачев Б.Г., Хидекель М.Л. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1969, № 1, с. 141—142.
6. Панов В.Б., Хидекель М.Л., Щепинов С.А. Там же, 1968, № 10, с. 2397—2398.
7. Ключев М.В., Ганеева М.В., Хидекель М.Л. Там же, 1978, № 9, с. 2140—2142.

8. Клюев М.В., Рогачев Б. Г., Хидекель М.Л. Там же, 1978, № 12, с. 2620—2623.
9. Клюев М.В., Хидекель М.Л. Восстановительное аминирование карбонильных соединений в присутствии комплексов кобальта и родия. Препринт. Черногоровка, ОИХФ АН СССР, 1979, 12 с.
10. Клуев М.В., Хидекель М.Л. Trans. Metals Chem., 1980, v. 5, p. 134—139.
11. Клюев М.В., Хидекель М.Л. Ж. орган. химии, 1981, т. 17, № 12, с. 2595—2598.
12. Авт. свид. СССР, № 793643, 1981. Бюл. изобр., 1981, № 1.
13. Авт. свид. СССР, № 802264, 1981. Бюл. изобр., 1981, № 5.
14. Авт. свид. СССР, № 910602, 1981. Бюл. изобр., 1982, № 9.
15. Клюев М.В., Кондратьев С.И., Хидекель М.Л. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, № 1, с. 71—76.
16. Авт. свид. СССР, № 1198078, 1985. Бюл. изобр., 1985, № 46.
17. Лисичкин Г.В., Юффа А.Я. Гетерогенные металлокомплексные катализаторы. М.: Химия, 1981, 160 с.
18. Клюев М.В. Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технол., 1986, т. 29, № 11, с. 3—18.
19. Клюев М.В. Реакции гидрирования, катализируемые металлсодержащими полимерами. Деп. в ОНИИТЭИХИМ, Черкассы, 1987, № 198-хп-87.
20. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов. М.: Мир, 1989, 360 с.
21. Клюев М.В., Вайнштейн Э.Ф. Металлсодержащие полимеры — особый тип катализаторов. Иваново, ИХР РАН, 1999, 158 с.
22. Авт. свид. СССР, № 781200, 1985. Бюл. изобр., 1985, № 46.
23. Клюев М.В. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1982, т. 25, № 6, с. 751—755.
24. Клюев М.В. Ж. орган. химии, 1984, т. 20, № 9, с. 1908—1912.
25. Клюев М.В. Тез. докл. 4 Межд. симп. по гомог. катализу. Л., 1984, т. 1, с. 272—273.
26. Клюев М.В. Ж. орган. химии, 1987, т. 23, № 3, с. 581—585.
27. Клюев М.В. Дисс. ... докт. хим. наук, Москва, 1991, 368 с.
28. Крюкова Э.И., Загородная А.Н., Лебедев К.Б. Комплекс. использ. минеральн. сырья, 1986, № 8, с. 33—36.
29. Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. М.: АН СССР, 1959, 206 с.
30. Клюев М.В., Копылова В.Д., Погодина Т.Б. Ж. физич. химии, 1990, т. 64, № 3, с. 809—811.
31. Абдуллаев М.Г., Насибулин А.А., Клюев М.В. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1994, т. 37, № 7—9, с. 55—58.
32. Абдуллаев М.Г., Насибулин А.А., Клюев М.В. Там же, 1994, т. 37, № 7—9, с. 58—62.
33. Клюев М.В., Насибулин А.А., Абдуллаев М.Г. Нефтехимия, 1994, т. 34, № 5, с. 413—420.
34. Клюев М.В., Абдуллаев М.Г., Насибулин А.А. Ж. орган. химии, 1995, т. 31, № 3, с. 416—418.
35. Воронин М.В., Насибулин А.А., Клюев М.В. Нефтехимия, 1997, т. 37, № 6, с. 516—522.
36. Хофман Р.В. Механизмы химических реакций. М.: Химия, 1979, с. 105.
37. Белослюдова Т.М., Баянина М.В., Гунар В.И. Хим.-фарм. ж., 1978, № 12, с. 109.
38. Клюев М.В., Карклин Л.Н. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, № 2, с. 408—412.
39. Клюев М.В., Карклин Л.Н. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1983, т. 26, № 10, с. 1170—1174.
40. Абдуллаев М.Г., Клюев М.В. Там же, 2002, т. 45, № 4, с. 96—98.
41. Абдуллаев М.Г., Клюев М.В. Там же, 2005, т. 48, № 2, с. 71—73.
42. Патент РФ, № 2039599, 1995.
43. Клюев М.В., Абдуллаев М.Г. Каталитический синтез аминов. Иваново: изд-во «Ивановский госуниверситет», 2004, 160 с.
44. Клюев М.В., Абдуллаев М.Г. Изв. вузов. Химия и хим. технол., 1999, т. 42, № 5, с. 3—13.
45. Клюев М.В., Абдуллаев М.Г. В кн.: Успехи в нефтехимическом синтезе полифункциональных ароматических соединений. М.: Химия, 2005, с. 230—248.
46. Абдуллаев М.Г. Хим.-фарм. ж., 2001, т. 35, № 1, с. 42—45.
47. Клюев М.В., Абдуллаев М.Г. Катализ в промышленности, 2002, № 6, с. 57—60.
48. Абдуллаев М.Г. Хим.-фарм. ж. 2001, т. 35, № 10, с. 30—33.
49. Абдуллаев М.Г., Клюев М.В. Катализ в промышленности, 2003, № 1, с. 25—29.
50. Абдуллаев М.Г. Хим.-фарм. ж. 2002, т. 36, № 1, с. 28—30.
51. Абдуллаев М.Г. Там же, 2002, т. 36, № 6, с. 40—41.
52. Абдуллаев М.Г. Дисс. ... докт. хим. наук, Иваново, 2005, 278 с.
53. Авт. свид. СССР, № 1643535, 1991. Бюл. изобр., 1991, № 15.
54. Насибулин А.А., Клюев М.В. Ж. орган. химии, 1995, т. 31, № 7, с. 1068—1070.