

УДК 542.973:546.98:678.744

ГИДРИРОВАНИЕ НИТРО- И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА КАТАЛИЗАТОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ ПАЛЛАДИЯ

© 2017 г. Н. А. Магдалинова*, М. В. Ключев**

Ивановский государственный университет, Иваново, Россия

*E-mail: mn2408@mail.ru

**E-mail: klyuev@inbox.ru

Поступила в редакцию 25.11.2016 г.

Представлены результаты исследования активности палладиевых катализаторов, полученных на основе ZnO, модифицированного полиэтиленгликолем (1 мас. % Pd-ПЭГ/ZnO) с молекулярной массой 4000 и 6000, в реакции гидрирования ряда нитро- и непредельных органических соединений. Катализаторы характеризуются формированием мелких частиц металла с размерами от 3 до 8 нм, равномерно покрывающих поверхность носителя. Полученные результаты сопоставлены с каталитическими свойствами палладийсодержащих наноалмазов (НА) и активированного угля в аналогичных условиях.

Ключевые слова: палладий, катализаторы, полиэтиленгликоль, гидрирование, нитросоединения, наноалмазы, активированный уголь.

DOI: 10.7868/S0028242117060065

Активной частью большинства катализаторов гидрирования являются частицы переходных металлов, тем или иным образом связанные с носителем. За последнее время найдены решения, позволяющие получать наноразмерные металлоцентры. Для этого используются углеродные (активированный уголь, углеродные нановолокна и нанотрубки, наноалмазы) и неуглеродные (Al_2O_3 , SeO_2 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , MgO и CaO) носители, а также различные стабилизирующие агенты: ионные жидкости, дендримеры, полимеры [1], которые препятствуют агрегации наночастиц металла, а значит, способствуют более эффективному его использованию. В связи с этим перспективно применение в качестве модифицирующего агента недорогого и нетоксичного полиэтиленгликоля (ПЭГ), мол. масса которого может изменяться в достаточно широком интервале

Катализаторы на основе наноразмерных частиц палладия, стабилизированных ПЭГ, уже опробованы в реакциях гидрирования разных органических соединений: Pd/ПЭГ (400, 800, 1000, 2000, 4000 и 6000) (здесь и далее приведенные в скобках цифры соответствуют средней мол. массе использованного ПЭГ) в гидрировании стирола и нитробензола [2], Pd/ПЭГ (1000, 6000, 15000, 20000, 40000) в гидрировании ацетиленовых

спиртов [3]; в гидрировании кротонового альдегида: Pd-Co/ПЭГ [4], Pd/ПЭГ(2000, 4000, 6000) [5]; в гидрировании 1,5-циклооктадиена Pd/ПЭГ (400) [6] и ряда других олефинов: Pd/ПЭГ(4000) [7], Pd/ПЭГ (400, 800, 1000, 2000, 4000) [8]. Катализатор Pt/ПЭГ (1000, 2000, 6000, 12000) изучен в гидрировании *o*-хлорнитробензола с образованием *o*-хлоранилина [9].

В работе [2] серией экспериментов (изменение массового содержания металла (1.2, 2.5, 3.75 и 4.8%), температуры (50, 75, 100, 125 и 150°C), времени синтеза (1, 2, 3, 4 ч) и мол. массы ПЭГ (400, 800, 1000, 2000, 4000, 6000) были выявлены необходимые условия для формирования наночастиц палладия со средним размером 5 нм. Оказалось, что малый размер частиц с высокой плотностью и высокой дисперсностью Pd(0) получается в случае использования ПЭГ с более высокой молекулярной массой – 4000 и 6000 (при 3.75 мас. % Pd, $T = 75^\circ C$, 2 ч). При использовании ПЭГ с низкой молекулярной массой 400, 800 или 1000 в условиях проведения эксперимента реакции восстановления ионов Pd(II) в Pd(0) не наблюдалось. Для ПЭГ-2000 наблюдается лишь частичное восстановление наночастиц Pd.

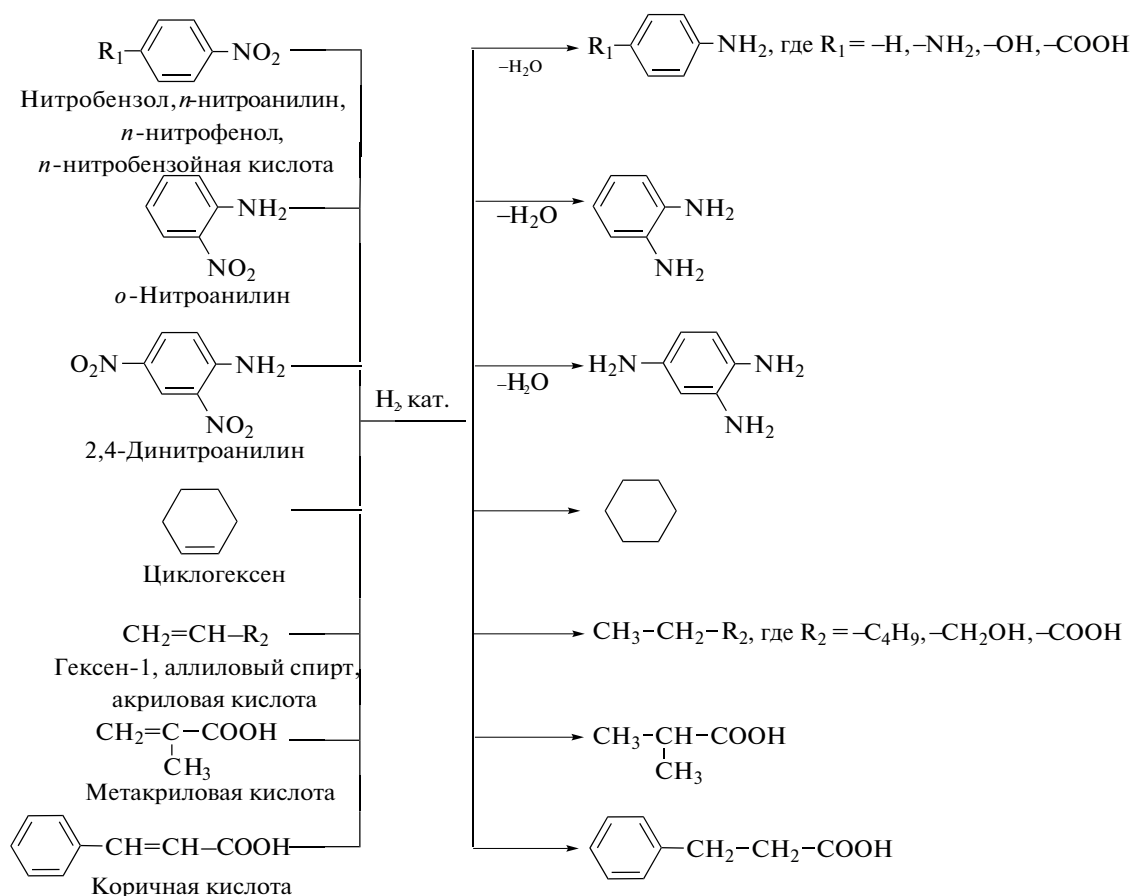


Схема. Перечень изученных реакций гидрирования.

В настоящей работе в реакциях гидрирования ряда ароматических нитросоединений и ряда непредельных органических соединений (схема) изучена каталитическая активность палладийсодержащих образцов, полученных на основе ZnO, поверхность которого модифицирована ПЭГ с мол. массой 4000 и 6000 (1 мас. % Pd-ПЭГ-4000/ZnO и 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO, соответственно). Полученные результаты сопоставлены с каталитическими свойствами палладийсодержащих НА (1 мас. % Pd/НА) и активированного угля (1 мас. % Pd/C), экспериментально полученными в аналогичных условиях.

Выбор оксида цинка обусловлен его стабильностью, широким использованием в качестве носителя, структурного и текстурного модификатора катализаторов процессов органического синтеза, а также низкой стоимостью. Выбор субстратов обусловлен разными механизмами восстановления функциональных групп ($-\text{NO}_2$, $>\text{C}=\text{C}<$), отличающихся по природе и местоположению, а также практической ценностью образующихся в результате гидрирования продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление образцов. Катализаторы 1 мас. % Pd-ПЭГ-4000/ZnO и 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO

были получены по методике [10] в АО “Институт органического катализа и электрохимии” им. Д.В. Сокольского, г. Алматы, Республика Казахстан.

В водную суспензию носителя (0.2 г оксида цинка в 5 мл воды) при комнатной температуре и постоянном перемешивании добавляли водный раствор полимера, содержащий 0.0011 г ПЭГ в 5 мл воды, и интенсивно перемешивали в течение 2 ч. Затем добавляли 5 мл водного раствора H_2PdCl_4 , содержащего 0.002 г Pd, и перемешивали в течение 3 ч до полного связывания хлорида палладия. Полученную систему выдерживали в маточном растворе в течение не менее 10 ч, после чего осадок промывали водой и сушили на воздухе. В результате получился катализатор, содержащий: Pd – 1.0 мас. %; ПЭГ – 0.54 мас. %; ZnO – 98.46 мас. %.

Для сравнения каталитических свойств использовали 1 мас. % Pd/НА (НА – детонационные нанодиамазы с удельной поверхностью $307\text{--}314\text{ м}^2\text{ г}^{-1}$, средним размером кристаллического алмазного ядра частиц около 4 нм и суммарным содержанием неуглеродных примесей не более 0.2 мас. %), синтезированного по методике, описанной в патенте [11] и в работах [12, 13], и 1 мас. % Pd/C, полученный по методике, описанной в работах [12, 13] на основе активированного угля

марки РНО М200 (изготовленного на основе скорлупы кокосового ореха) производства компании "Еврокарб" (Великобритания).

Методика гидрирования. Реакцию гидрирования ароматических нитросоединений и ненасыщенных органических соединений (см. схему) проводили следующим образом: в стеклянный реактор, снабженный рубашкой для термостатирования и магнитной мешалкой для перемешивания под слой растворителя (10 мл этанола) помещали 30 мг катализатора и 10 мг тетрагидробората натрия NaBH_4 , проводили активацию в течение 10 мин, затем в токе водорода вносили 1 ммоль субстрата: циклогексен (ЦГ), гексен-1 (Г-1), аллиловый спирт (АС), акриловая (АК), метакриловая (МК) и коричная кислоты (КК), нитробензол (НБ), *n*-нитрофенол (*n*-НФ), *n*-нитробензойная кислота (*n*-НБК), *o*-, *n*-нитроанилины (*o*-НА, *n*-НА), 2,4-динитроанилин (2,4-ДНА). Гидрирование вели при $T = 45^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 0.1$ МПа. Реакционную смесь на протяжении всех опытов перемешивали с постоянной скоростью 1250 об. магнитного якоря мешалки/мин, достаточной для протекания процесса в кинетической области. Эту величину определили экспериментально.

При изучении влияния NaBH_4 на скорость гидрирования количество восстановителя варьировали от 0 до 25 мг.

Наблюдаемую скорость реакции измеряли волюмометрическим методом по поглощению водорода. В условиях проведения реакции для сопоставления каталитической активности изучаемых объектов было использовано число оборотов реакции (TON, мин^{-1}), которое показывает, сколько молей субстрата превращается на 1 моль Pd в минуту.

В исследуемых условиях изученные реакции имеют нулевой порядок по субстрату и первый по катализатору и водороду [14]. Для подтверждения протекания процессов в кинетической области использовали критерий Тиле (Φ) [15]:

$$\Phi = R \sqrt{\frac{W}{CD}},$$

где R – средний диаметр частиц катализатора, см, W – скорость реакции, моль/(л с), на линейном участке кинетической кривой, до достижения 10% конверсии от теоретически рассчитанного для каждого субстрата, C – концентрация субстрата, моль/л, D – коэффициент диффузии, 10^{-5} $\text{см}^2/\text{с}$. Критерий Тиле в проведенных экспериментах оказался существенно меньше 1 ($\Phi = 1.9 \times 10^{-6} - 1.9 \times 10^{-5}$), что, безусловно, свидетельствует о протекании реакции в кинетической области.

Продукты реакции гидрирования анализировали на серийном хроматографе модели 3700 с пламенно-ионизационным детектором: хроматографическая стеклянная колонка диаметром 3 мм и длиной 2000 мм, заполненная лукопреном G-1000 (5%) на хроматоне N-AW-DMCS; газ-но-

ситель – азот; температура испарителя 80–230°C, температура колонки 50–180°C (в зависимости от анализируемого вещества); расход газа-носителя – 1.6 ± 0.02 л/ч, объем вводимой пробы – 0.5–1 мкл.

Методы исследования. Строение и состав синтезированных 1 мас. % Pd/C и 1 мас. % Pd/НА были исследованы комплексом физико-химических методов: микрорентгеновский анализ (Fully PC-Controlled Scanning Electron Microscope, VEGA TS 5130MM), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (Kratos Axis Ultra DLD), сканирующая электронная микроскопия (Zeiss LEO SUPRA 25) [12, 13].

Катализаторы 1 мас. % Pd-ПЭГ-4000/ZnO и 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO исследованы просвечивающей электронной микроскопией (JEOL JSM-6610LV) [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика полученных катализаторов. По данным просвечивающей электронной микроскопии показано [3], что системы, нанесенные на оксид цинка из водного раствора хлорида палладия, представляют собой частицы металла с достаточно большим разбросом по размерам (20–40 нм). Палладиевый катализатор, приготовленный с участием ПЭГ, характеризуется формированием мелких частиц металла с размерами от 3 до 8 нм, которые достаточно равномерно покрывают поверхность носителя.

Предварительная активация катализаторов. Исследуемые образцы подвергали предварительной активации с помощью тетрагидробората натрия. Суть процесса активации в случае палладийсодержащих катализаторов заключается в переводе Pd^{2+} в Pd^0 , на котором и происходит активация молекулы H_2 . Было проведено изучение влияния количества NaBH_4 на каталитические свойства 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO и 1 мас. % Pd/C_{акт.} (М 200) в модельной реакции гидрирования нитробензола ($P_{\text{H}_2} = 0.1$ МПа, $T = 45^\circ\text{C}$, растворитель – этанол).

На рис. 1 представлен график зависимости средней константы скорости модельной реакции гидрирования нитробензола от массы NaBH_4 (0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 5, 10, 15, 20, 25 мг) для 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO. Аналогичная зависимость была получена и для 1 мас. % Pd/C. Оказалось, что предварительная активация катализатора NaBH_4 приводит к увеличению скорости гидрирования нитробензола для 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO в 4 раза (рис. 1), а для 1 мас. % Pd/C в 4.6 раза по сравнению с предварительной активацией только молекулярным водородом. Значения констант скоростей гидрирования нитробензола возрастают до использования навески NaBH_4 массой 0.20 мг. При дальнейшем увеличении массы активатора значения констант скоростей не меняются, находятся в пределах ошибки экспе-

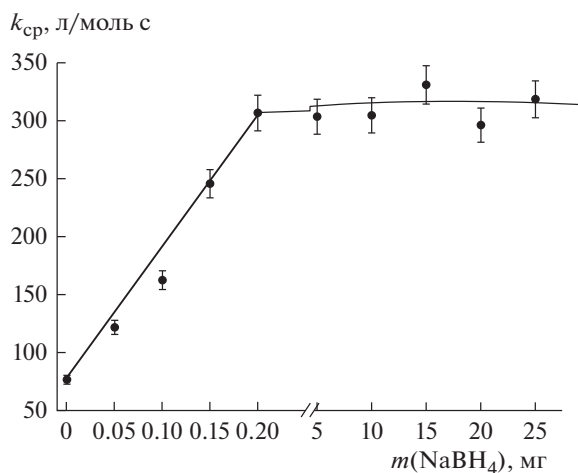


Рис. 1. Зависимость средней константы скорости реакции гидрирования нитробензола от массы NaBH_4 для 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ ZnO .

рифта. Можно полагать, что добавление 0.20–5 мг NaBH_4 достаточно для восстановления всего Pd^{2+} .

Исследование активности катализаторов, приготовленных с участием ПЭГ. В таблице представлены результаты гидрирования нитроаренов и непредельных органических соединений в присутствии 1 мас. % Pd-ПЭГ-4000/ ZnO и 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ ZnO .

В реакции гидрирования нитросоединений наблюдается увеличение значений константы скорости реакции и числа оборотов для катализатора 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ ZnO по сравнению с 1 мас. % Pd-ПЭГ-4000/ ZnO (таблица), причем для *n*-нитроанилина — в 5.3 раза, для *n*-нитрофенола — в 2.8 раза и для *n*-нитробензойной кислоты — в 10 раз. При

гидрировании двойной $\text{C}=\text{C}$ -связи в непредельных органических соединениях аналогичная ситуация сохраняется для циклогексена. В случаях с алиловым спиртом и ненасыщенными кислотами наблюдается обратная зависимость: константа скорости реакции и TON для 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ ZnO ниже, чем в присутствии 1 мас. % Pd-ПЭГ-4000/ ZnO . По-видимому, в ходе гидрирования нитросоединений и ненасыщенных органических соединений, протекающих по разным механизмам, образуются промежуточные комплексы субстрат–активный центр, по-разному экранированные ПЭГ с мол. массой 4000 и 6000. Похожая тенденция отмечалась при гидрировании ацетиленовых спиртов в работе [3]: самая высокая скорость зафиксирована при использовании ПЭГ с мол. массой 1000, затем скорость снижалась при использовании ПЭГ с мол. массами 6000, 15000 г/моль, а катализаторы с мол. массой 20000 и 40000 г/моль оказались неактивны.

Сравнение активности катализаторов, полученных с участием ПЭГ, с данными для 1 мас. % Pd/C и 1 мас. % Pd/HA. Результаты для 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ ZnO , полученные в реакциях гидрирования ароматических нитросоединений и непредельных органических соединений, сопоставлены с данными по активности для катализаторов 1 мас. % Pd/C [12] и 1 мас. % Pd/HA [12] (рис. 2 и 3). Исследуемый образец 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ ZnO оказался более каталитически активным по сравнению с 1 мас. % Pd/C в гидрировании нитробензола в 2.5 раза, 2,4-динитроанилина — в 3.2 раза, *n*-нитроанилина — в 3.5 раза, *n*-нитробензойной кислоты — в 5.2 раза (рис. 2).

В гидрировании *n*-нитроанилина и *n*-нитробензойной кислоты 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ ZnO был активнее, чем 1 мас. % Pd/HA в 1.6 раза и в 2.6 раза соответственно. Также из рис. 2 видно,

Влияние молекулярной массы ПЭГ на активность 1 мас. % Pd-ПЭГ/ ZnO в гидрировании органических соединений

Субстрат	TON, мин ⁻¹	
	ПЭГ-4000	ПЭГ-6000
Нитробензол	85.3	109.1
<i>n</i> -Нитроанилин	26.6	141.6
<i>n</i> -Нитрофенол	17.1	47.6
<i>n</i> -Нитробензойная кислота	11.7	118.6
<i>o</i> -Нитроанилин	15.3	61.3
2,4-Динитроанилин	19.2	126.6
Гексен-1	28.7	40.4
Циклогексен	45.7	62.5
Аллиловый спирт	93.6	75.8
Акриловая кислота	134.4	101.0
Метакриловая кислота	105.8	80.4
Коричная кислота	3.5	2.9

Условия эксперимента: $T = 45^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 0.1$ МПа, 30 мг катализатора (1 мас. % Pd-ПЭГ/ ZnO), 10 мг NaBH_4 , 10 мл этанола, 1 ммоль субстрата.

Ошибка в определении TON не превышает 7%.

что 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO более чувствителен к природе субстрата, чем 1 мас. % Pd/C. Однако выход целевых аминов с 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO не превышал 30%, тогда как в присутствии 1 мас. % Pd/C и 1 мас. % Pd/HA целевые амины могут быть получены с количественным выходом.

В случае гидрирования непредельных органических соединений активность 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO выше по сравнению с 1 мас. % Pd/C в гидрировании аллилового спирта, акриловой и метакриловой кислот, а по сравнению с 1 мас. % Pd/HA — только в реакции с метакриловой кислотой (рис. 3). В гидрировании остальных субстратов (циклогексена, гексена-1, коричной кислоты) исследуемый образец на основе ПЭГ уступает катализаторам на углеродных носителях (рис. 3). Также можно отметить разную “чувствительность” катализаторов к изменению природы молекул субстрата. Это хорошо видно на примере трех кислот: акриловой, метакриловой и коричной. На всех катализаторах лучше всего гидрируется акриловая кислота, а хуже всего — коричная кислота. Если при переходе от одной кислоты к другой активность 1 мас. % Pd/C и 1 мас. % Pd/HA снижается почти в 3 раза, то для 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO — уже в 35 раз. По-видимому, такую структурную чувствительность 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO можно объяснить только наличием в этом катализаторе макромолекул полиэтиленгликоля. Присутствие полимера накладывает дополнительные ограничения на контакт молекул субстрата с активными центрами катализатора.

Катализатор 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO оказался достаточно стабильным (рис. 4): при многократном использовании скорость реакции гидрирования нитробензола изменяется в пределах погрешности измерений. При гидрировании второй порции наблюдается эффект “разработки” катализатора. Это может происходить из-за того, что часть палладия вследствие стерических препятствий, создаваемых ПЭГ, не восстановилась при первоначальной активации (обработки NaBH_4). В процессе эксплуатации палладий восстанавливается, количество нуль-валентного палладия, способного активировать молекулярный водород, увеличивается, и скорость реакции растет.

На рис. 5 представлены графики зависимости энергии активации от изменения энтропии активации для катализаторов 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO и 1 мас. % Pd/C. При использовании обоих катализаторов наблюдается линейная зависимость между величинами энергий активации и изменением энтропии активации, что свидетельствует о наличии компенсационного эффекта [16, 17] в ряду нитроаренов: нитробензол — *n*-нитроанилин — *o*-нитроанилин — 2,4-динитроанилин. Коэффициент корреляции для суммарной зависимости также близок к единице, что подтверждает идентичность активных центров в обоих

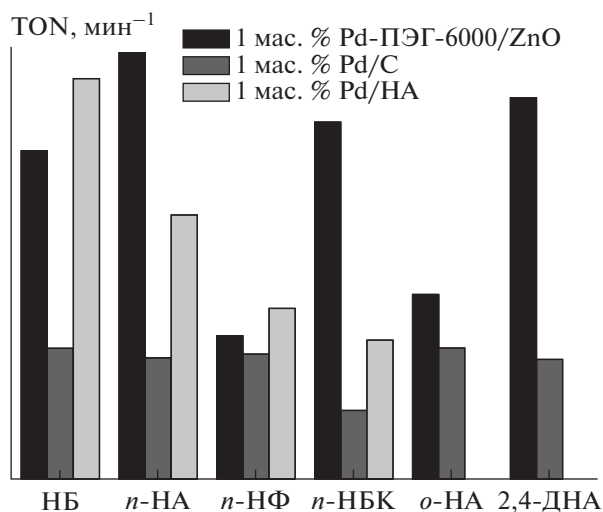


Рис. 2. Активность 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO, 1 мас. % Pd/C и 1 мас. % Pd/HA в реакции гидрирования нитроаренов. Значения TON для катализатора 1 мас. % Pd/HA взяты из работы [12].

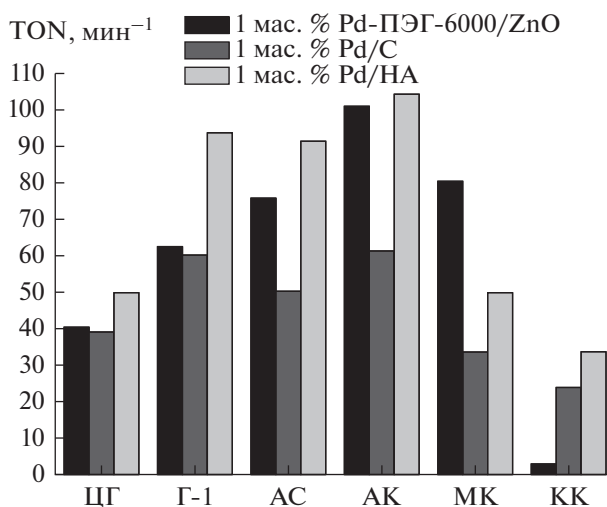


Рис. 3. Активность 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO, 1 мас. % Pd/C и 1 мас. % Pd/HA в реакции гидрирования непредельных органических соединений. Значения TON для катализаторов 1 мас. % Pd/C и 1 мас. % Pd/HA взяты из работы [12].

катализаторах. По-видимому, это наночастицы нульвалентного палладия.

Следует отметить тот факт, что значение изменения энтропии активации для 2,4-динитроанилина на 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO оказалось положительным, в отличие от значения энтропии активации для 1 мас. % Pd/C. Известно, что энтропия активации в отличие от энтальпии активации больше изменяется в зависимости от строения исходной молекулы и активированного комплекса. Изменение энтропии активации может быть, как положительным, так и отрицательным. Положительное значение энтропии для 2,4-динитроанилина на 1 мас. %

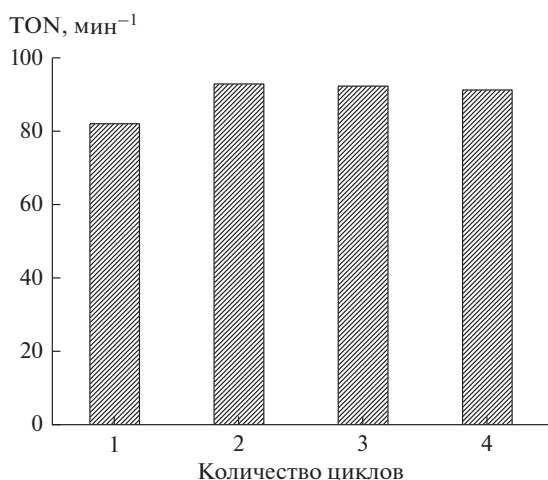


Рис. 4. Стабильность 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO в реакции гидрирования нитробензола.

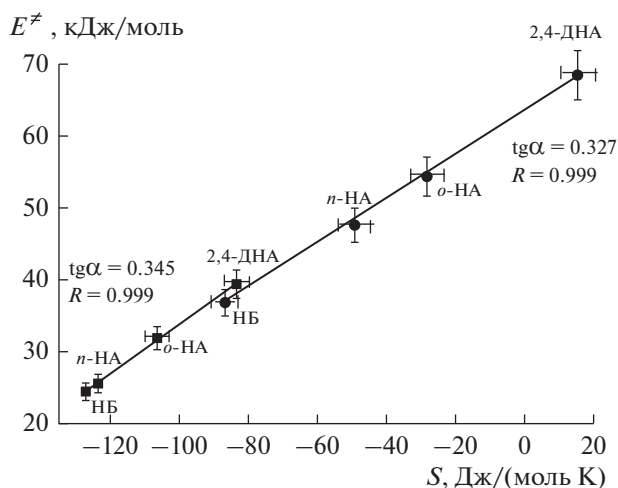


Рис. 5. Компенсационный эффект для 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO (●) и 1 мас. % Pd/C (■).

Pd-ПЭГ-6000/ZnO можно объяснить следующим образом: активные центры Pd на металлполимерном катализаторе могут находиться и на поверхности, и внутри полимерной матрицы, что создает определенные пространственные затруднения при подходе нитрогрупп 2,4-динитроанилина к активным центрам катализатора.

Значения энергии активации и энтропии активации (рис. 5) для 1 мас. % Pd/C ниже, чем для 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO для всех изученных нитроаренов, что свидетельствует о более упорядоченной структуре наночастиц Pd в 1 мас. % Pd/C. Этот факт можно объяснить тем, что полимерная матрица может фиксировать разные по величине кластеры палладия, а при закреплении палладия на активированном угле частицы палладия получают более однородными.

Таким образом, полученные результаты исследования активности 1 мас. % Pd-ПЭГ/ZnO пока-

зали, что в гидрировании нитросоединений более активным оказался катализатор, модифицированный ПЭГ-6000, в реакции гидрирования непредельных органических соединений — ПЭГ-4000. В аналогичных условиях 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO по каталитическим свойствам превосходит 1 мас. % Pd/C, а в ряде случаев и 1 мас. % Pd/НА, однако, выходы целевых продуктов на последних практически количественные, тогда как в присутствии катализаторов с участием ПЭГ — нет. Это также может быть объяснено стерическими затруднениями, связанными с присутствием полимера в составе катализатора.

Авторы выражают благодарность проф. Жармагамбетовой А.К. (АО “Институт органического катализа и электрохимии” им. Д.В. Сокольского, г. Алматы, Республика Казахстан) за предоставленные образцы катализаторов 1 мас. % Pd-ПЭГ-4000/ZnO и 1 мас. % Pd-ПЭГ-6000/ZnO. Авторы выражают благодарность студентке Киселевой И.С. за помощь при проведении экспериментальной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ключев М.В., Магдалинова Н.А., Калмыков П.А. Катализаторы гидрогенизации на основе углеродных наноматериалов. Иваново: Изд. “Иван. Гос. Ун-т”, 2015. 224 с.
2. Harraz F.A., El-Hout S.E., Killa H.M., Ibrahim I.A. // J. of Catalysis. 2012. V. 286. P. 184.
3. Жармагамбетова А.К., Заманбекова А.Т., Дюсеналин Б.К. // Известия НАН РК. Серия химическая. 2009. № 6. С. 62.
4. Жармагамбетова А.К., Ауезханова А.С., Талгатов Э.Т., Сейткалиева К.С., Комашко Л.В. // Известия НАН РК. Серия химии и технологии. 2014. № 3. С. 44.
5. Harraz F.A., El-Hout S.E., Killa H.M., Ibrahim I.A. // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2013. V. 370. P. 182.
6. Pillai U.R., Sahle-Demessie E. // J. of Mol. Catalysis A: Chemical. 2004. V. 222. P. 153.
7. Huang T.S., Wang Y.H., Jiang J.Y., Jin Z.L. // Chinese Chemical Letters. 2008. V. 19. P. 102.
8. Ma X., Jiang T., Han B., Zhang J., Miao S., Ding K., An G., Xie Y., Zhou Y., Zhu A. // Catalysis Communications. 2008. V. 9. P. 70.
9. Cheng H., Xi C., Meng X., Hao Y., Yu Y., Zhao F. // J. of Colloid and Interface Science. 2009. V. 336. P. 675.
10. Жармагамбетова А.К., Курманбаева И.А. // Пат. РК № 12356. 2006.
11. Вершинин Н.Н., Ефимов О.Н. // Пат. РФ № 2348090. 2009.
12. Калмыков П.А., Магдалинова Н.А., Ключев М.В. // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 1. С. 66. [Petrol. Chemistry. 2015. № 1. P. 64].
13. Калмыков П.А., Ключев М.В. // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 1. С. 35 [Petrol. Chemistry. 2016. V. 56. № 1. P. 32].
14. Ключев М.В. Дис. ... докт. хим. наук. М., Государственная академия нефти и газа им. И.М. Губкина. 1991. 368 с.
15. Березин И.В., Клесов А.А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. М.: МГУ, 1976. 265 с.
16. Ключев М.В., Терешко Л.В., Вайнштейн Э.Ф. // Вестник МГУ, сер. Химия. 1991. Т. 32. № 2. С. 198.
17. Ключев М.В., Вайнштейн Э.Ф. // Журн. Изв. вузов. Серия химия и хим. технология. 1991. Т. 34. Вып. 1. С. 76.