

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОМЫШЛЕННЫЕ И АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ АЛКИЛАМИНОВ (ОБЗОР)

© 2024 г. О. С. Дементьева^{1,*}, А. В. Борисов^{1,2}, С. Д. Баженов¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva РАН, Москва, 119991, Россия

²НИУ Российской государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, Москва, 119991 Россия

*E-mail: dementyeva@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 19 ноября 2024 г.

После доработки 5 декабря 2024 г.

Принята к публикации 26 декабря 2024 г.

В обзоре проведен анализ современной научно-технической литературы, посвященной традиционным промышленным методам и новым альтернативным способам получения аминов, в частности, алкиламинов, с применением гетерогенных и гомогенных катализаторов. Рассмотрены основные направления превращения углеродсодержащих молекул при взаимодействии с аммиаком и другими азотсодержащими соединениями в амины различной степени замещенности. Выделены основные подходы к дизайну и получению катализаторов синтеза аминов. Освещены основные проблемы альтернативных способов их производства. Продемонстрирована возможность вовлечения в синтез алкиламинов техногенного диоксида углерода как одного из компонентов комплекса технологий улавливания, утилизации и хранения углерода (carbon capture, utilization and storage — CCUS).

Ключевые слова: амины, гетерогенный катализ, гомогенный катализ, переработка диоксида углерода

DOI: 10.31857/S0028242124060016, EDN: MGZVQA

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АСТ — аспартатаминотрансфераза
ДМА — диметиламин
ДМЭ — диметиловый эфир
ДМСО — диметилсульфоксид
ДМФА — диметилформамид
ММА — монометиламин
ПАВ — поверхностно-активные вещества
СФТ — синтез Фишера–Тропша
ТМА — trimetilamin
ADH — алкоголь дегидрогеназа
ALA — аланин

ALADH — аланиндинегидрогеназа
CNT — углеродные нанотрубки
IPA — индол-3-пропионовая кислота
МeTHF — 2-метилтетрагидрофуран
NADH — восстановленная форма никотинамида аденин динуклеотида
NAD — никотинамид аденин динуклеотид
CCUS — улавливание, использование и хранение углерода (carbon capture, utilization and storage)
PYR — пиразин
TEMPO — (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил
w-TA — w-трансаминаза

Объем мирового рынка аминов по разным оценкам составляет от 15.42 до 17.11 млрд долларов США в 2023–2024 гг. и продолжает расти [1, 2]. Импорт аминов в Россию в 2023 г. достиг 93.6 тыс. т, что 2.1 раза превысило показатели 2022 г. [3]. Поскольку с 2022 г. страны ЕС наложили санкцион-

ный запрет на поставки в Россию ряда аминов, их недостаток компенсируется импортом из Индии и Китая. Однако целесообразным представляется обеспечение импортонезависимости в производстве аминов для ряда отраслей, в которых потребность в аминах критична.

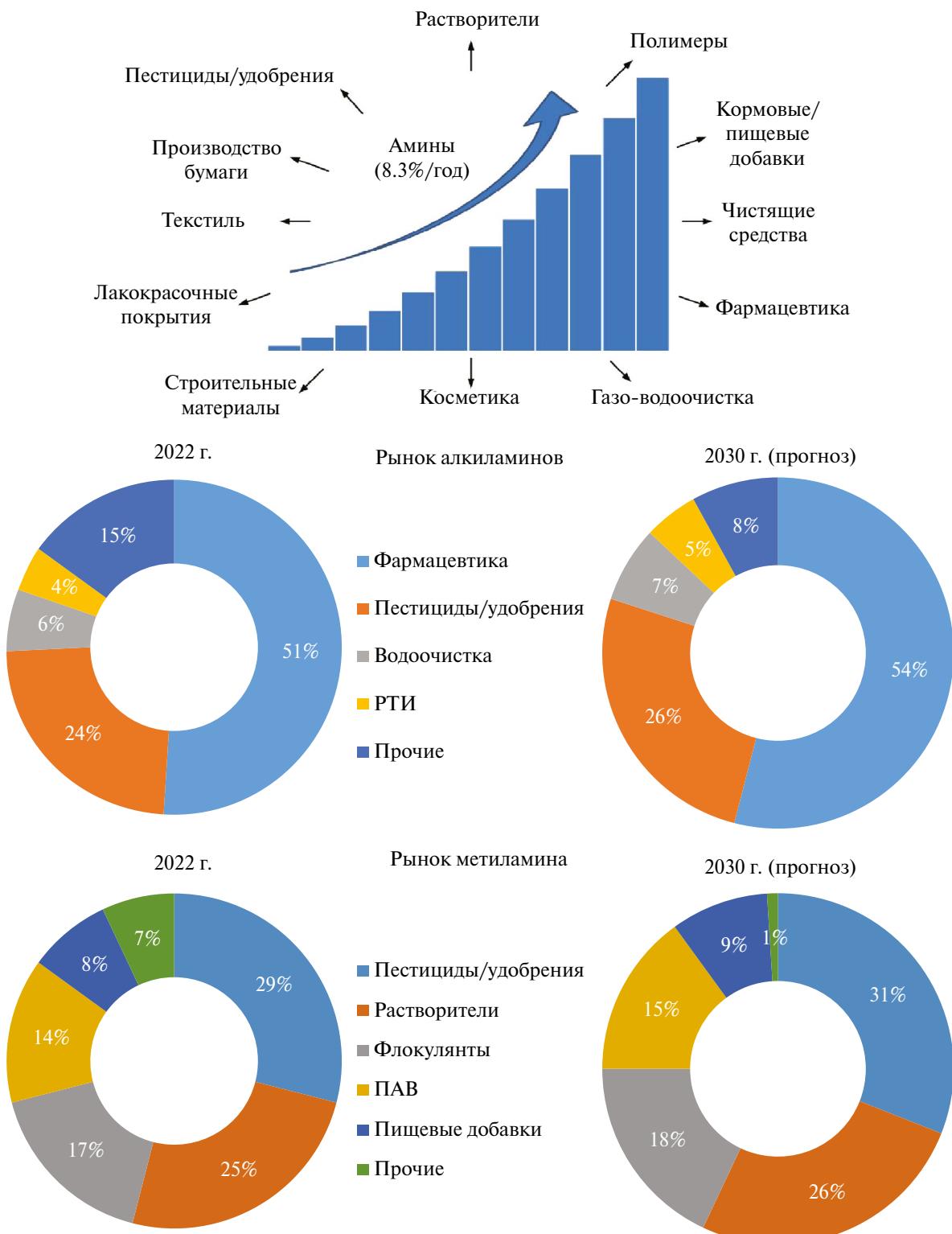


Рис. 1. Потребность в аминах в 2022 г. и прогнозируемое потребление по состоянию на 2032 г. (адаптировано из [4]).

Амины имеют довольно широкий спектр применения, а их рынок обладает тенденцией к росту порядка 8.3% ежегодно [4]. Преимущественно они используются в качестве промежуточных соединений в производстве функциональных продуктов, таких как добавки к маслам и топливам [5, 6], полиамидные смолы [7, 8], адгезионные присадки и эмульгаторы для битума [9–13], смолы и добавки для целлюлозно-бумажной промышленности [14–16], отвердители эпоксидных смол [17–19], активаторы отбеливания [20, 21], хелаты и хелатирующие агенты [22, 23], в переработке металлических руд [24], в качестве поверхностно-активных веществ и эмульгаторов, смягчителей тканей [25–27], фунгицидов [28, 29]. Помимо этого, амины находят применение в производстве красителей [30, 31], пестицидов [32, 33], полимеров (в том числе полиамидов и полиуретанов) [34, 35], ингибиторов коррозии [36, 37], флотореагентов [38, 39], абсорбентов [40–42], лекарственных средств [43, 44], ускорителей вулканизации и антиоксидантов [45, 46]. Среди аминов алкиламины находят широкое применение в различных высокотехнологичных отраслях промышленности и специализированных областях, таких как производство резины, красок и покрытий, агрохимия, очистка воды, фармацевтика и многие другие. Благодаря универсальности и многофункциональности алкиламинов спрос на них постоянно возрастает: производственная мощность по алкиламинам в Европе, Северной Америке, Азии, Южной Америке, Африке и на Среднем Востоке в 2022 г. суммарно составила 2000–2500 тыс. т и продолжает расти [47, 48]. Потребность в метиламине в 2022 г. при этом составила 650 тыс. т, причем тенденция к увеличению спроса оценивается в 4.21% ежегодно [49]. Доля рынка алкиламинов в целом и метиламина в частности по конечным потребителям по состоянию на 2022 г. и его прогноз на 2032 г. представлена на рис. 1 [4, 47].

МЕТОДЫ ПРОИЗВОДСТВА МЕТИЛАМИНОВ

Основным способом получения метиламинов до настоящего времени остается их синтез из спиртов. Данный метод нашел широкое промышленное применение, однако в ходе его реализации невозможно селективное получение первичных аминов из-за их высокой реакционной способности в процессах последующего алкилирования [50]. Обширный интерес в этой связи представляет собой повышение

эффективности различных способов получения аминов с помощью специфических методов, позволяющих сместить равновесие реакции в сторону образования продуктов заданной структуры и степени замещенности: гетерогенный электрокаталитический [51], ферментативный [46] и молекулярный катализ [52, 53], получение аминов из олефинов при их взаимодействии с аммиаком или аминами [54–57], либо в совмещенном процессе превращения синтез-газа с добавкой аммиака по методу Фишера–Тропша [58–60] или в варианте его реализации, при котором монооксид углерода в составе сырьевого газа заменен на CO_2 [60–62]. Основными отличительными особенностями рассматриваемых подходов являются применяемые типы катализитических систем и условия осуществления процесса, варьирующихся от стандартных, подразумевающих температуру, не превышающую 20°C, и атмосферное давление, до довольно жестких режимов, при которых температура и давление могут превышать 300°C и 200 бар соответственно.

Все перечисленные подходы обладают недостатками, затрудняющими их коммерциализацию: низкая степень превращения сырья, быстрая потеря активности катализаторов, необходимость применения растворителей для осуществления реакции и благородных металлов в качестве активных компонентов и т.д. С другой стороны, возможность достижения 100% селективности по целевым соединениям или ограничения последующего алкилирования первичных аминов, мягкие условия осуществления реакции для большинства способов и повышение добавленной стоимости продуктов реакции привлекает большое внимание и стимулирует исследования, направленные на повышение эффективности альтернативных подходов к получению аминов для последующей реализации их в промышленном масштабе.

Синтез алкиламинов из спиртов

Получение метиламинов из спиртов представляет собой хорошо изученный процесс восстановительного аминирования, протекающий в присутствии металлсодержащего катализатора на носителе при температуре от 150 до 210°C и давлении от 18 до 200 бар [63, 64]. Реакцию, как правило, осуществляют в присутствии водорода для поддержания активности катализатора [50]. Основным недостатком данного процесса яв-

ляется термодинамически более выгодное образование триметиламинов, тогда как рынок потребления в основном сосредоточен наmono- и диметиламинах [65].

Интересно отметить, что до 2000-х гг. вторым существенным недостатком процесса являлась невозможность получения сырья для его осуществления из нефти и газа напрямую (рис. 2). В связи с этим некоторые производители метиламинов из соображений доступности и экономической эффективности заменяли спирты на альдегиды или кетоны, например ацетальдегид или ацетон [66]. При использовании таких продуктов в качестве исходных соединений потребность в водороде превышала стехиометрически требуемое количество, что способствовало возникновению дополнительных затрат на производство.

В качестве катализаторов превращения спиртов в амины в присутствии аммиака могут применяться системы на основе неблагородных

металлов, например Ni или Co, нанесенных на цеолиты или оксиды алюминия и кремния [67]. Однако, несмотря на высокую степень превращения спиртов в их присутствии, они демонстрируют довольно низкую селективность по первичным аминам и малую активность при давлениях до 10 бар, что является существенным препятствием к их применению. В этой связи наибольшее распространение для восстановительного аминирования спиртов получили катализаторы на основе цеолитов, в присутствии которых конверсия исходного сырья составляет не менее 25% и может достигать практически исчерпывающих значений при селективностях по монометиламину, превышающих 60% в расчете на углерод превращенного спирта (чаще всего метанола) [68]. Основной интерес исследований в настоящее время сосредоточен на повышении эффективности процесса превращения спиртов в метиламины и сконцентрирован на установлении влияния природы цеолита на степень превращения реагентов и общее распределение продуктов реакции.

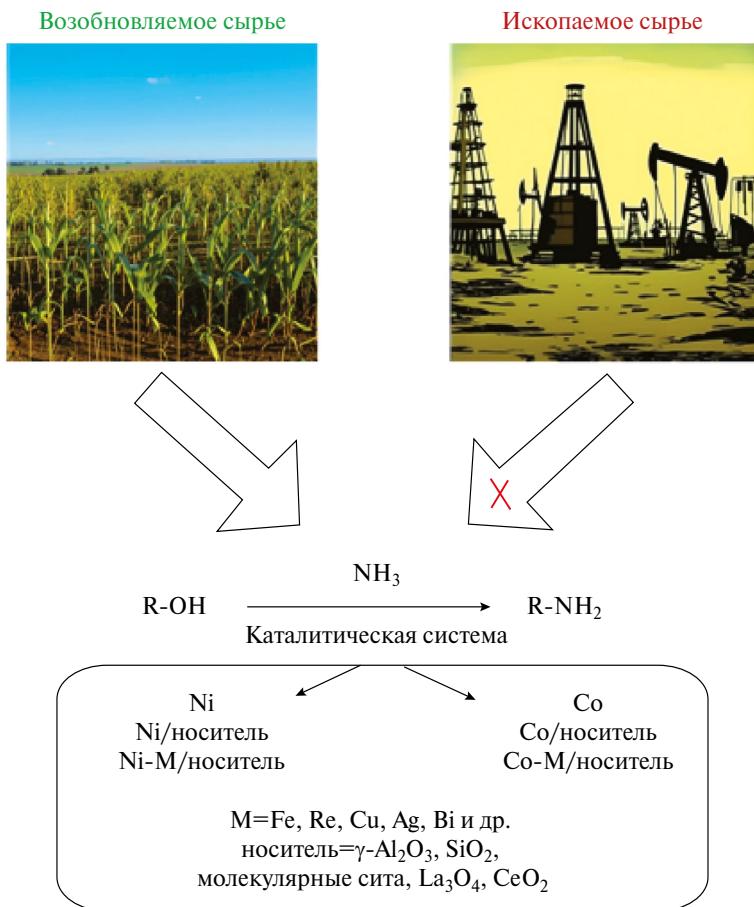


Рис. 2. Сырье, полупродукты и катализаторы процесса получения аминов из спиртов (адаптировано из [67]).

Так, например, оценка каталитических свойств мелкопористых молекулярных сит с различной топологией каркаса в синтезе метиламинов при 400°C и атмосферном давлении показала, что наиболее высокую конверсию метанола наблюдали в присутствии цеолитов H-rho, H-UZM и H-ZZS (79–93%) при суммарной селективности в отношении образования MMA и DMA 88–92%, причем селективность катализаторов H-rho и H-ZZS по монометиламину достигала 31–39% [68]. Прочие типы цеолитов (SAPO, MCM) даже при условии достижения схожей селективности по целевым продуктам реакции не обеспечивали высоких степеней превращения исходного спирта. С другой стороны, высокоеффективные мелкопористые цеолиты быстро теряли свою активность, в то время как силикоалюмофосфатные материалы, не имеющие сильных кислотных центров, проявляли высокую стабильность, однако не обладали нужной активностью для их применения в качестве катализаторов аминирования.

Применение специфического подхода к синтезу SAPO-34 для получения цеолита со строгой иерархией пор и контролируемой силой кислотных центров позволило получить материалы с пластинчатой структурой, проявляющих высокую активность в реакции получения метиламинов из метанола при 330–380°C и атмосферном давлении [69]. В частности, была установлена возможность синтеза MMA и DMA с селективностью 83% при степени превращения сырья 34–51%. Повышение температуры реакции до 380°C способствовало увеличению конверсии метанола до 82% с одновременным незначительным снижением селективности по целевым продуктам до 81.5%. Основными сопродуктами, полученными в присутствии разработанных каталитических систем, являлись TMA и ДМЭ, образующиеся с селективностью 8.4–14.4 и 3.8–8.1% соответственно.

При формировании катализаторов со структурой SAPO-34 путем модификации отработанных катализаторов промышленного синтеза олефинов из спиртов установлена возможность повышения их активности в отношении образованияmono- и диметиламина путем увеличения кислотности цеолитов [70]: конверсия метанола в их присутствии составляла более 90% при селективности по целевым продуктам 88%. Кроме того, было обнаружено, что применение в каче-

стве этапа формирования катализатора его предварительной гидротермальной обработки при 700–800°C позволяет увеличить селективность системы по MMA и DMA до 95% при некотором снижении общей активности контактов.

Управление селективностью процесса в присутствии цеолитов SAPO возможно также за счет его модификации структурно-направляющим агентом, например модифицированием N,N'-диметилэтилендиамином в различных концентрациях [71]. Введение структурного агента в состав цеолита позволило значительно снизить температуру осуществления процесса, при которой достигается степень превращения сырья порядка 80%: ее значение уменьшалось от 380 до 300°C с сохранением суммарной селективности по MMA и DMA на уровне 85%. Уменьшение температуры синтеза до 260°C приводило к снижению конверсии метанола до 33–50%, однако селективность по метиламину при этом возрастала от 26 до 42% при одновременном подавлении образования триметиламина с 12.5 до 4.6%.

Изучение возможности подавления образования триметиламина в присутствии цеолитного катализатора Al-RUB-41, полученного термической обработкой слоистого силиката RUB-39 при варыровании способа введения алюминия в структуру с образованием материала с жесткой иерархией пор, проведено в [72]. В процессе аминирования метанола при 300–340°C было показано, что уменьшение соотношения Si/Al для цеолита от 160 до 20 способствует увеличению активности катализатора: конверсия метанола возрастала от 82 до 91% при незначительном снижении селективности по первичным и вторичным аминам от 85 до 82%, а ограничение степени превращения сырья до 64% путем снижения температуры реакции позволяло увеличить селективность по MMA и DMA до 88%.

Методы управления селективностью процесса аминирования спиртов путем применения специфических каталитических систем, обсуждающиеся в [73], позволили установить факторы, определяющие активность металлических катализаторов для прямого аминирования спиртов, путем объединения микрокинетического моделирования и каталитических экспериментов. Авторы предлагают модель, согласно которой каталитическая активность контактов в основном определяется энергией адсорбции

кислорода, то есть оксофильной природой металлического катализатора, и объясняют низкие селективности систем по первичным аминам образованием связи C–N на их поверхности между двумя N-содержащими промежуточными соединениями CH_3NH и CH_2NH . Низкий энергетический барьер образования этой связи обеспечивает конкуренцию с реакцией гидрирования аминного промежуточного продукта и подавляет селективность катализатора по первичному амину. Оксофильные металлы обеспечивают более высокие энергетические барьеры образования связи C–N и, следовательно, лучшую селективность в отношении первичных аминов. По результатам полученных данных показана невозможность достижения направленного смещения селективности реакции по первичным аминам в присутствии катализаторов на основе благородных металлов (Pt, Pd), что не вполне согласуется с результатами, полученными другими научными группами [74, 75]. В исследовании [75] установлена высокая селективность систем на основе рутения в реакции аминирования при использовании в качестве сырья вторичных спиртов в достаточно мягких условиях ($140\text{--}160^\circ\text{C}$, 1–6 бар, Ru/SiO_2). В частности, наибольшие выходы первичных аминов были получены при превращении циклопентанола и циклогексанола: 93 и 80% соответственно. Для 2-бутанола и 2-пентанола выход целевых продуктов составил 76%, для изопропанола — 73%.

Увеличение производительности катализаторов на основе Ru и Ir по первичным аминам возможно путем подавления образования TMA за счет проведения реакции в среде растворителя [76]. Такой способ осуществления реакции действительно способствует значительному смещению селективности процесса в сторону образования MMA. Например, авторами [77] была показана активность палладиевого комплекса при аминировании спиртов различной структуры в среде толуола или воды: реакция 1-гексанола с аммиаком протекала с конверсией 87.5% и выходом 1-гексиламина, равным 63%, в случае конверсии 1-пентанола достигали 61%-го выхода 1-пентиламина.

Еще одним способом контроля селективности процесса по целевым продуктам синтеза является использование технологии мембранныго извлечения образующейся в ходе реакции воды [78]. При использовании трубчатых мембран Na–LTA и K–LTA в качестве материалов для селективного разделения была показана возможность смещать селективность реакции превращения метанола по продуктам реакции в присутствии узкопористого цеолитного катализатора H-SSZ-13 при 350°C , осуществляющей в вертикальном трубчатом мембранным реакторе. Замена ионов Na на K приводит к сужению пор с 4 до 3 Å, что сопровождается повышением разделительной способности для смесей $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_3$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$. Поскольку в узкопористом цео-

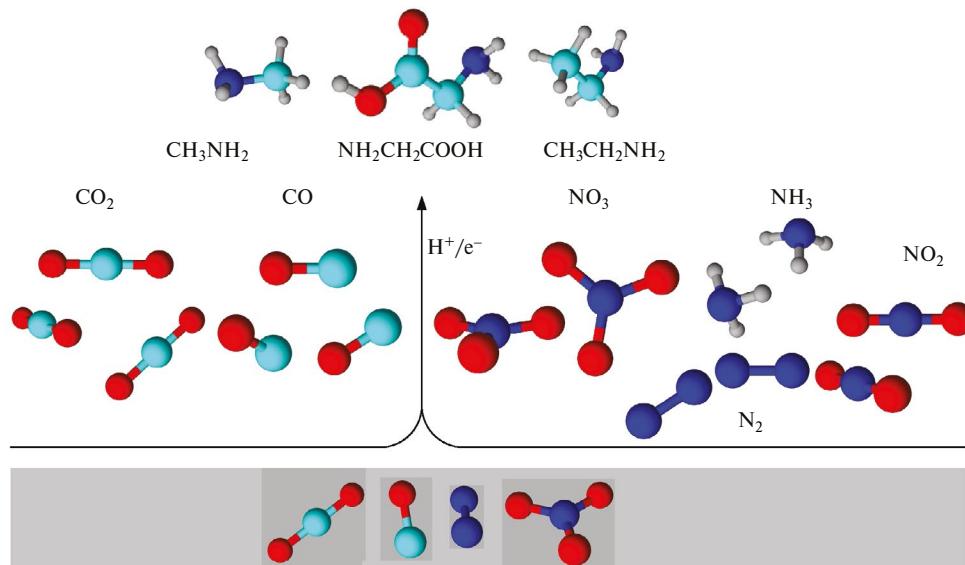


Рис. 3. Совместное восстановление оксидов углерода и азотсодержащих соединений с образованием аминов (адаптировано из [51]).

литном катализаторе H-SSZ-13 термодинамически более благоприятный ТМА не образуется по причине стерических затруднений, продуктами аминирования являются моно- и диметиламин. В результате замены ионов К на Na была показана возможность повышать выход MMA от 14 до 40%, тогда как использование K-LTA приводит к увеличению образования DMA от 51 до 75%.

Прямое аминирование спиртов аммиаком является промышленно развитым процессом получения первичных аминов (свои решения в данном направлении предлагают лидеры химической индустрии: Akzo Nobel, BASF, Dow, Eastman, Huntsman, SOLVAY, Arkema, INEOS, KAO, Taminco и Clariant [4]), для которого разработаны эффективные каталитические системы. Тем не менее полное понимание влияния различных факторов на селективность образования целевого продукта с определенной степенью замещения, особенно в аспекте формирования катализаторов с моноселективными активными центрами, до сих пор остается предметом обширных исследований.

Гетерогенный электрокатализ

Образование аминов в ходе гетерогенного электрокатализа происходит путем образования C–N-связей в ходе совместного восстановления CO₂ или CO и NO₃[−], NO₂[−], N₂ или NH₃ [51]. В этих реакциях промежуточные продукты, об-

разующиеся при электрохимическом восстановлении оксидов углерода, взаимодействуют с азотистыми соединениями, которые либо соадсорбированы на электроде, либо находятся в растворе (рис. 3).

Электрокатализ привлекает все большее внимание из-за потенциальной простоты его осуществления, поскольку для него требуется минимальный набор аппаратуры и реагентов, а также возможности управления скоростью реакции и ее селективностью с помощью подаваемого напряжения и применяемого катализатора. Образование C–N-связи может протекать через так называемую стадию “активации” связей в соединениях азота и углерода при температурах 400–500°C на радикалсодержащих аллильных интермедиатах, причем ключевым аспектом является образование аллильного радикала (“активированного” углерода) и =NH-фрагмента (рис. 4).

Образование связи азот–углерод также может протекать в более мягких условиях посредством восстановительного аминирования с промежуточным образованием альдегидов с электрофильным углеродным центром [79, 80]. В качестве альтернативного пути спирт может быть каталитически дегидрирован до альдегида с последующим аминированием, в результате чего происходит образование иминного промежуточного продукта, гидрирование которого приводит к образованию первичного амина [51]. Лимити-

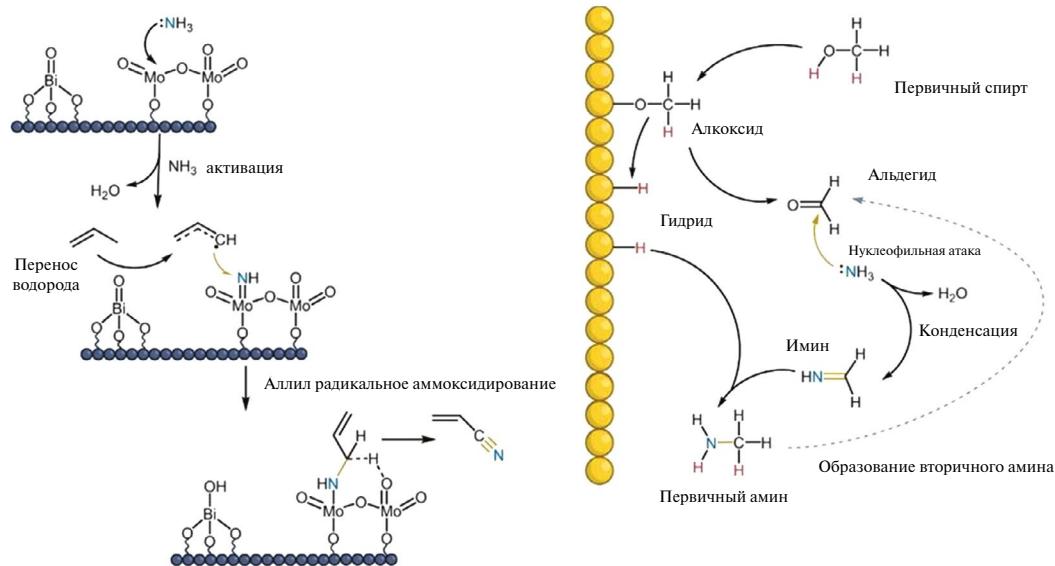


Рис. 4. Примеры путей образования связей C–N в гетерогенном катализе (адаптировано из [51]).

рующей стадией процесса является превращение спирта в соответствующий альдегид.

Гетерогенный электрокатализ, как правило, применяют для получения довольно специфичных аминов [81–83], однако в некоторых работах описаны исследования, направленные на получение алкиламинов [84, 85].

Авторами [81] проведен обзор электрокаталитических методов получения азотсодержащих соединений с использованием CO_2 в качестве углеродсодержащего соединения и различных источников NH-фрагмента (аммиак, амины, азот, нитрат- и нитрит-ионы и т.д.) с получением энантиоселективных соединений с C–N-связью и выходом, достигающим 100%.

В работе [82] показана возможность получения затрудненных первичных и вторичных аминов посредством протон-связанного переноса электрона электрохимическим методом. К примеру, при 20°C на цинковом катоде и графитовом аноде в среде растворителя ДМСО и электролита Et_4NCl при силе тока 5 мА был получен 4-(1-амино-1-фениламил)пиридин с выходом 84%.

Электрохимическое гидрирование нитроарomaticеских соединений в ариламины, изученное в [83], проводили в водном растворе щелочи на катоде с использованием в качестве катализатора меди в виде шпинели CuCo_2O_4 на пористом никеле, которая затем была восстановлена до активной формы Cu^0 . В роли источника водорода для восстановления NO_3^- -группы до NH_2^- -группы выступала вода. Гидрирование *n*-нитрофенола в *n*-аминофенол при плотности тока 240 мА/см² протекало с конверсией 96% и селективностью 97%, измеренная эффективность по току составила 89%.

Исследования авторов [84] посвящены получению аминов посредством электрохимического гидрирования алифатических нитрилов в достаточно мягких условиях. В качестве источника водорода использовали воду, гидрирование проводили в водном растворе KHCO_3 , насыщенном диоксидом углерода или аргоном, на медном катализаторе. Установлено, что присутствие CO_2 в реакционной среде подавляет превращение образующегося первичного амина во вторичный и третичный за счет стабилизации гидрогенизированной NH_2 -группы, что позволяет получать бутил- и пентиламин из соответствующих

нитрилов с селективностью 94–98% при выходе 90–95%.

Еще один способ электрохимического обратимого гидрирования нитрилов до аминов предложен в работе [85]. Гидрирование CH_3CN до $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ осуществляли в присутствии промышленного катализатора на основе платиновой черни при комнатной температуре. Авторы отмечают, что, несмотря на отсутствие воздействия высоких температур и давлений, скорость образования этиламина составила 93.14 ммоль/м² ч при селективности его образования, равной 100%.

В цикле работ [86–88] рассматривается способ утилизации CO_2 электрохимическим восстановительным N-метилированием на молекулярном катализаторе, состоящим из молекул β -тетрааминофталоцианина кобальта, нековалентно закрепленных на многослойных углеродных нанотрубках ($\text{CoPc-NH}_2/\text{CNT}$) в водном растворе гидрокарбоната калия с высоким выходом конечного амина. Использование в качестве источника азота нитрата калия позволяет осуществлять реакцию с получением метиламина при атмосферном давлении и комнатной температуре [86]. При этом электрохимическое восстановление CO_2 и NO_3^- сначала протекают независимо, пока не образуются HCHO и NH_2OH . Затем адсорбированный HCHO быстро подвергается нуклеофильной атаке NH_2OH с образованием формальдоксима, который затем электрохимически восстанавливается до N-метилгидроксиламина, а затем до метиламина. Выход метиламина при парциальной плотности тока 3.4 мА/см² составил 13%, катализическая эффективность ячейки сохранялась в течение 16 ч. Процесс проводили при атмосферном давлении и комнатной температуре. Если же в качестве азотсодержащего соединения применяется метиламин, то конечным единственным продуктом реакции будет являться диметиламин [89].

Электрокатилическое восстановление диоксида углерода и нитрата калия через образование промежуточного ацетальдоксима с получением этиламина рассмотрено в работе [90]. Процесс осуществляли в нейтральном водном растворе на наноразмерном медном катализаторе при атмосферном давлении и комнатной температуре при разнице потенциалов 1 В, медный катализатор получали восстановлением частиц CuO размером 8 нм в условиях электролиза. В отличие

от предыдущей серии работ, где обсуждался синтез метиламина, авторы настоящего исследования сообщают о крайне низком выходе этиламина (0.36%) даже после пяти часов осуществления электролиза.

Возможность получения аминов из амидов электрохимическим гидрированием N,N -диметилформамида в триметиламин в водном и в безводном растворах на медном катоде при комнатной температуре и атмосферном давлении изучена в [91]. Максимум восстановления ДМФА наблюдали на медном электроде, что подтвердило катализическую активность меди, а также ее высокую селективность по отношению к ТМА. При температуре 50°C конверсия ДМФА в водном растворе достигла 97% при селективности по ТМА 86% с образованием CO_2 в качестве побочного продукта с селективностью 14%. Было установлено, что вода выступает в роли донора протонов, поскольку в безводном растворе превращения ДМФА не наблюдали.

Стоит отметить, что получение аминов методом гетерогенного катализа в настоящий момент доведено до УГТ-2-3 и не может являться полноценной заменой промышленных способов. Тем не менее тщательный подбор состава и структуры каталитических систем, исходных реагентов, условий осуществления процесса позволит получать амины специфической структуры в ряде случаев со 100%-ной селективностью, что позволит повысить уровень готовности технологии. Кроме того, возможность синтеза аминов C_{2+}

исключительно из недорогих и распространенных неорганических реагентов, таких как CO_2 и NO_3^- , в том числе с использованием возобновляемой электроэнергии, делает этот способ весьма перспективным.

Ферментативный катализ

В отличие от условий эксплуатации гетерогенных катализаторов, отличающихся большим разнообразием, ферментативный катализ протекает в очень узком диапазоне температур и давлений, что обеспечивает сохранение активности ферментов. Образование C–N-связи с помощью ферментов происходит по реакции связывания амина с выходом энантиомеров с C–N-связью, достигающим 100% [51]. Распространенным путем для протекания этого процесса является восстановительное аминирование, протекающее в присутствии таких ферментов, как амидо-дегидрогеназы и дегидрогеназы аминокислот. Структура фермента дополнительно увеличивает его реакционную способность, стабилизируя промежуточные продукты реакции посредством электростатических или водородных связей, тщательно контролируя доступ реагента и растворителя через молекулярные каналы или создавая стерические препятствия для протекания побочных реакций, что обеспечивает высокую селективность процесса.

Ферментативное получение аминов может быть реализовано взаимопревращением функциональных групп, опосредованное каскадами

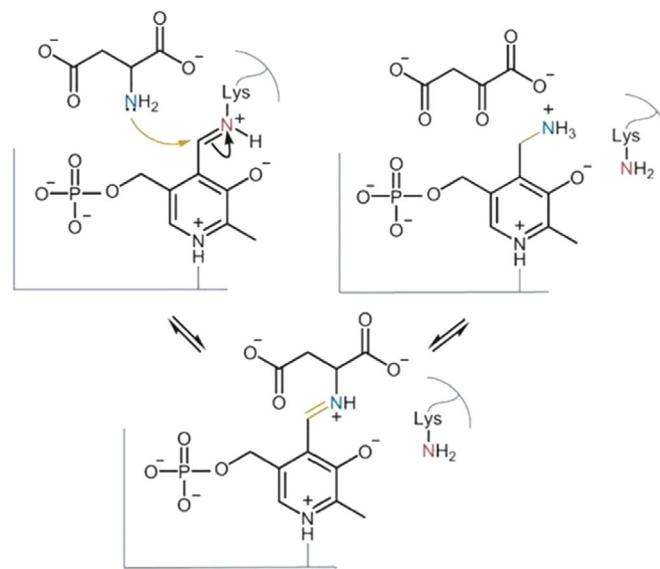


Рис. 5. Примеры путей образования связей C–N в ферментативном катализе (адаптировано из [51]).

трансаминаз/оксидоредуктаз по линейной схеме, в которой исходные материалы преобразуются в желаемые хиральные амины посредством последовательных реакций (рис. 5). В обзоре [92] авторы приводят детальный анализ способов разработки и применения трансаминаз в катализе, а также приводят возможные реакции получения аминов для оценки состава и активности трансаминаз. Обзорная статья [93] посвящена различным вариантам синтеза хиральных аминов как прекурсоров фармпрепаратов, обсуждается возможность селективного преобразования субстратов в хиральные амины на моноаминооксидазах, аминодегидрогеназах, иминредуктазах, редуктоаминазах. В [94] первичные спирты были преобразованы в соответствующие терминальные амины посредством двухэтапного процесса окисления–трансаминирования; длинноцепочечные 1,ω-алкандиолы были преобразованы в 1,ω-диамины, строительные блоки для полимеров, с использованием окислительно-нейтрального каскада алкогольдегидрогеназы/трансаминазы в присутствии амиака (рис. 6).

Авторы работы [95] приводят способ ферментативного асимметричного синтеза алифатических, ароматических и арилалифатических аминов из кетонов в присутствии (R)-селективных аминотрансаминаз и системы лактатдегидрогеназы/глюкозодегидрогеназы для смещения равновесия реакции. Выход ами-

нов, в частности метилалкиламинов, достигал 100% при энантиомерной чистоте более 99%. В работе [96] также изучены способы получения аминов с использованием ряда ферментов: трансаминазы, аминодегидрогеназы и других. Исходным субстратом служили альдегиды и кетоны различного строения, выход целевого продукта составлял 94%.

Природа действия трансаминаз, также известных как аминотрансферазы, для получения алифатических аминов, описана в [97]. Трансаминазы представляют собой группу ферментов, которые используют пиридоксаль-5'-фосфат в качестве кофактора. Они катализируют обратимый перенос аминогруппы ($-\text{NH}_2$) от донорного субстрата, обычно аминокислоты, к карбонилу ($-\text{C=O}$) акцепторного субстрата. Реакция происходит в два этапа: сначала амин или аминокислота дезаминируется, высвобождая продукт-донор аминогруппы, затем происходит аминирование кетокислоты, кетона или альдегида, действующего как акцептор аминогруппы, в результате чего образуется новая аминокислота или амин. Пиридоксаль-5'-фосфат ковалентно связан с остатком лизина в активном центре фермента и временно связывает донорную аминогруппу по мере протекания реакции. Затем, после связывания с субстратом-акцептором аминогруппы, он возвращается в исходное состояние. Это очень привлекательная особенность этого типа ферментов, поскольку такая “переработка” по-

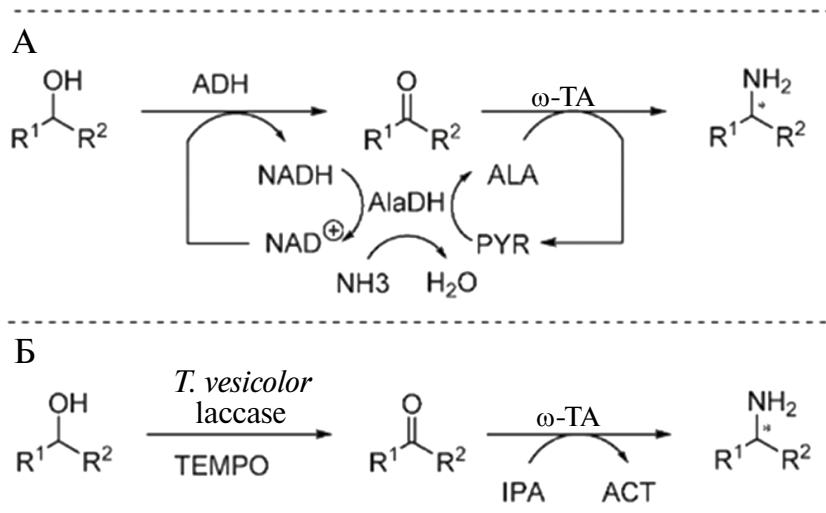


Рис. 6. Примеры каскадов ω -трансаминаз–оксидоредуктаз (А) и (Б): синтез первичных хиральных аминов из соответствующих вторичных спиртов (адаптировано из [94]).

зволяет проводить множественные реакции без необходимости добавления большего количества кофактора, часто требующегося для многих ферментов.

Эффективность применения аминдегидрогеназ в качестве биокатализаторов восстановительного аминирования карбонильных соединений в мягких условиях (20–40°C) без каталитических систем на основе благородных металлов была показана авторами [98]. Использование предложенных катализаторов в присутствии формиата аммония позволило осуществить конверсию метилалкилкетонов (алкильный заместитель содержал от 3 до 6 атомов углерода) с эффективностью 75–98%, при этом увеличение длины цепи заместителя приводило к снижению степени превращения субстрата. Чистота полученных аминов превышала 99%.

Авторами работ [99, 100] проведено масштабное исследование свойств трансаминаэз в аспекте восстановительного аминирования кетонов до метилалкиламинов, изучена селективность ферментов и их субстратная специфичность. Тщательный подбор условий аминирования в присутствии высокоселективных ферментов позволяет получить высокочистые продукты с выходом от 50 до 99%, что обуславливает перспективность применения трансаминаэз для получения аминов как прекурсоров фармпрепаратов и биоактивных субстанций.

Ферментативное получение аминов с использованием трансаминаэз как катализаторов в последнее время привлекает все больший интерес, что обусловлено перспективностью применения таких систем для синтеза соединений, содержащих хиральные аминные единицы, для фармацевтической, агрохимической и тонкой химической промышленностей. Исследования в области биотехнологии предлагают ряд подходов к решению технологических задач, связанных с применением этого метода, однако его промышленное применение по-прежнему затруднено. В частности, требуется смещение равновесия реакции для повышения степени превращения сырья путем введения дополнительных специфичных ферментов, необходимо повышение толерантности субстратов к исходным компонентам в ряде случаев и т.д. Однако возможность получения в качестве продуктов аминов сложного состава и высокой чистоты вызывает значительный интерес исследователей и стимулирует поиск путей коммерциализации данного подхода к получению аминов.

Молекулярный катализ

Многие биологически активные молекулы содержат C–N-связи, образование которых происходит в результате присоединения молекулы амина к активированному ферментами атому углерода. Именно поэтому процессы получения чистых энантиомеров имеют большое значение

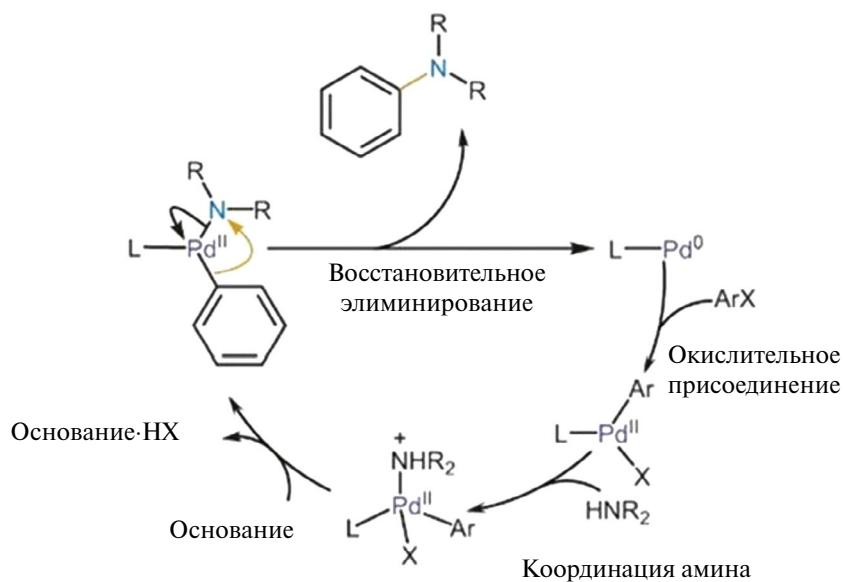


Рис. 7. Пример пути образования C–N-связей в молекулярном катализе по кросс-сочетанию Бухвальда–Хартвига (адаптировано из [51]).

для медицины. Такой энантиоселективности возможно добиться при помощи молекулярных катализаторов, представляющих собой, как правило, систему, состоящую из металлоцентра, координированного органическими лигандами [52]. Также для этих целей применяются различные гетерогенные катализитические системы с активным металлом на различных модифицированных подложках.

Ключевым преимуществом молекулярных катализаторов является разнообразие доступных металлических центров и лигандов, которые могут быть введены для циклизации состояний окисления и изменения ландшафта реакции за счет электронных и/или стерических эффектов. Аминирование по Бухвальду–Хартвигу — реакция кросс-сочетания, катализируемая Pd(0)-катализатором, чаще всего используемая для синтеза ариламинов [51] (рис. 7).

В работе [53] был осуществлен синтез различных ариламинов в присутствии катализитических систем, состоящих из наночастиц палладия, нанесенного на углеродные нанотрубки, функционализированные меркапто-меламиновыми группами путем ковалентной прививки этилендиамина, цианурхlorida и 2-меркаптоэтанола на поверхность нанотрубок. Ариламины были получены реакцией арилгалогенидов (хлорида, бромида и йодида) и аминов в среде ДМФА с высокими выходами (до 96% при температуре 100°C и 8 ч). Наибольшую активность среди тестируемых оснований проявил K₂CO₃. Эффективность катализатора оценивали для различных его концентраций в диапазоне 0.2–0.5 мол.%, причем авторами была отмечена способность катализитической системы сохранять активность после шести циклов работы.

Работа [101] посвящена превращению нитроаренов в ариламины с использованием палладиевых катализаторов с диалкил(биарил)fosфиновыми лигандами при температуре 130°C. В результате реакций кросс-сочетания нитроаренов с диариламинаами, ариламинаами и алкиламинаами наблюдали образование соответствующих замещенных ариламинов с выходом целевых продуктов до 83%. На основе стехиометрической реакции предложен катализитический цикл окислительного присоединения Ar—NO₂ к палладию в нулевой степени окисления с последующим нитритно-аминным обменом. В [102] показан способ получения ароматических аминов

из ариламинов и арилгалогенидов на палладиевом катализаторе в двухфазной реакционной среде, состоящей из 2-метилтетрагидрофурана (МеTHF) и воды, при довольно низких температурах (80°C). Выход целевого продукта составил 90%, при этом благодаря эффективной солюбилизации используемого неорганического основания были преодолены общие проблемы, связанные с масштабируемостью аминирования по методу Бухвальда–Хартвига. Предлагаемый авторами подход к осуществлению процесса с использованием неорганических оснований позволяет осуществлять реакцию с получением целевых продуктов в количествах до 1 кг. Авторами [103] проведен скрининг ариламинации различных арилгалогенидов с N-морфолином на эффективном катализаторе на основе комплексов Pd в среде 1,4-диоксана при температуре 110°C. Выход целевого продукта находился в диапазоне 83–97%. Отличительной особенностью предлагаемых систем являлось их формирование с применением “объемных” лигандов, которые стерически препятствуют образованию нежелательных соединений, демонстрируя, таким образом, избирательную контролируемую селективность. Увеличение активности Pd-катализаторов возможно также за счет подбора подходящей нуклеофильности основания относительно аминного субстрата, используемого при осуществлении реакции, а также скорости его введения в реакционную систему [104]. Активность катализитической системы может в значительной степени зависеть от типа заместителя арилгалогенида, вступающего в реакцию (хлорида, бромида и иодида). Так, авторами [105] была изучена эффективность катализатора на основе иммобилизованных наночастиц Pd на кремнеземно-крахмальной подложке при взаимодействии арилгалогенидов и при температуре 120°C в среде ДМФС и с карбонатом калия в качестве основания. Показано, что для *n*-хлортолуола выход конечного продукта не превышал 55% через 24 ч осуществления процесса, тогда как применение *n*-иодтолуола в качестве исходного агента для аминирования позволило обеспечить выход 91% уже через 6 ч. Проведенное сравнение реакционной способности арилгалогенидов и фторсульфонатов при их аминировании до биариламинов с использованием в качестве катализатора системы Pd(PPh₃)₄ в присутствии Cs₂CO₃ в среде дихлорметана при 150°C [106] показало, что, в отличие от результатов, представленных в предыдущем исследовании, из всех арилгалогенидов *n*-иодтолуола превращался

с наименьшей конверсией (около 50%), тогда как для *n*-хлортолуола значение этого показателя составило 72%. Арилфторсульфонаты демонстрировали исчерпывающую конверсию с выходом целевого вторичного ароматического амина 80%. По результатам исследования было показано, что предлагаемая каталитическая система позволяет довольно эффективно аминировать ароматические группы, содержащие как богатые, так и бедные электронами функциональные группы.

В работе [107] описан способ кросс-сочетания фенолов со вторичными аминами с образованием третичных ароматических аминов на промышленном катализаторе Pd/C в присутствии трифторуксусной кислоты при 120–150°C. Выход диметилбензиламина достигал 86%, что позволяет рассматривать предложенный способ как весьма перспективный для прямой конверсии фенола в ценные продукты со множеством направлений применения.

В исследованиях коллектива авторов [108, 109] показана довольно высокая активность инкапсулированных палладиевых систем в реакциях кросс-сочетания Бухвальда–Хартвига. Реакцию арилгалогенида с амином проводили на катализаторе, представляющем собой частицы палладия, закрепленные на магнитных наночастицах, покрытых полидофамином в присутствии Cs₂CO₃ в качестве основания в среде ДМФА при 100°C в течение 10 ч с выходом целевого продукта до 96% [108]. При оценке реакционной способности арилгалогенидов авторы регистрировали ее снижение в ряду R–I > R–Br > R–Cl, что хорошо согласуется с результатами исследования [105]. В другой работе авторов описан катализатор, сформированный путем модификации силикагеля экстрактом зеленого чая для прививки на поверхность носителя фенольных групп и карбонильных фрагментов с последующим нанесением наночастиц палладия на поверхность контакта [109]. На полученной каталитической системе был синтезирован широкий ряд ариламинов с выходами от 75 до 95% при температуре 25–120°C в присутствии различных оснований в среде ДМФА путем реакции замещенных арилгалогенидов и вторичных аминов. Было показано, что полученный катализатор достаточно стабилен и может быть использован не менее шести раз в модельной реакции Бухвальда–Хартвига без заметного изменения его каталитической активности.

В некоторых исследованиях показана возможность синтеза ариламинов аминированием по Бухвальду–Хартвигу в присутствии катализаторов, не содержащих палладия [110, 111]. Авторами [110] разработан общий метод аминирования (гетеро)арилхлоридов, катализируемого Ni, с использованием как анилинов, так и алифатических аминов в гомогенных условиях. Тестирование каталитических систем проводили при атмосферном давлении инертного газа, при 80°C в растворе 2-метилтетрагидрофурана. Особенностью предложенного метода является его реализация с применением аминового основания в сочетании с растворимым галогенидным акцептором, что позволяет использовать одну устойчивую на воздухе, коммерчески доступную комбинацию Ni(II)-прекатализатора и фосфинового лиганда для аминирования широкого спектра (гетеро)арилхлоридов и фармацевтически значимых аминных нуклеофилов при концентрации катализатора в системе, равной 1.0 мол.%. В [111] также изучали никелевые системы, в роли которых выступал Ni(II) с электронодефицитным бидентатным фосфиновым лигандром, позволивший осуществить кросс-сочетание арилтрифлатов с ариламинаами с использованием триэтиламина (ТЭА) в качестве основания. Тестирование каталитических систем проводили при атмосферном давлении в среде инертного газа при 100°C в растворе 2-метилтетрагидрофурана. В реакции кросс-сочетания фенилтрифлата и анилина на предложенном катализаторе был получен дифениламин с выходом до 94%.

Аминирование по Бухвальду–Хартвигу является одним из самых простых методов образования связи C–N, особенно для получения ароматических аминов. Наиболее часто этот подход используется для синтеза производных диариламинов, которые широко применяются для защиты агрокультур от грибковых заболеваний, в производстве активных фармацевтических препаратов, красителей, пигментов, фотоэлектрических материалов и полимеров. Хотя катализируемое палладием аминирование по-прежнему является одним из самых распространенных методов, в большинстве случаев для его осуществления требуется применение сложных труднодоступных лигандов для ускорения реакции, что значительно ограничивает применимость данного метода. Для преодоления этих проблем представляется целесообразным развитие исследований реакции кросс-сочетания, направленных

на поиск вариантов его осуществления в системах с простыми лигандами или без них.

Гидроаминирование олефинов

Среди всех возможных реакций получения аминов гидроаминирование алканов аммиаком считается наиболее привлекательным, потому что этот способ позволяет синтезировать амины из дешевого доступного сырья с минимальным количеством побочных продуктов за счет прямого присоединения NH -фрагмента по $\text{C}-\text{C}$ -связи алкена [54]. Присоединение такого нуклеофила, как амин, к кратной $\text{C}-\text{C}$ -связи сопровождается незначительным выделением тепла и в принципе может характеризоваться как термонейтральная реакция [55]. Кинетические затруднения ее протекания связаны с высокой электронной плотностью нуклеофила, из-за чего π -электроны кратной связи отталкиваются друг от друга. Для осуществления реакции необходимо преодолеть высокий активационный барьер, а высокие температуры, необходимые для этого, вызывают смещение равновесия в сторону исходных соединений. Некatalитическое гидроаминирование подразумевает применение либо сильных кислот, которые протонируют кратную связь $\text{C}-\text{C}$, тем самым облегчая атаку N -нуклеофила, либо сильных оснований для депротонирования N -нуклеофила с образованием нуклеофильных амидов металлов, которые могут присоединяться к кратной связи $\text{C}-\text{C}$ [112]. Металлические катализаторы могут имитировать действие протона при координации с кратной связью $\text{C}-\text{C}$, тем самым уменьшая его электронную плотность и, таким образом, позволяя образовывать связь $\text{C}-\text{N}$. В качестве альтернативы они могут заменять связанный с азотом протон и, таким образом, обеспечивать присоединение по кратной $\text{C}-\text{C}$ -связи.

Амины, содержащие третичные алкильные группы, такие как *трем*-бутиламин, получали путем осуществления процесса Риттера, в настоящее время имеющего исключительно историческое значение. Этот метод включает

реакцию алкена с цианистым водородом в присутствии серной кислоты с образованием желаемого амина, а также формиата и сульфатной соли в качестве побочных продуктов [113, 114] (рис. 8). Однако после коммерциализации процесса производства *трем*-бутиламина прямым аминированием изобутилена аммиаком процесс Риттера был полностью замещен более экологичными методами. Несмотря на отсутствие интереса к данному способу получения аминов в промышленном масштабе, исследования и разработки в этом направлении осуществляются: так, в [115] была показана возможность превращения олефинов с алкильными радикалами, содержащими от 1 до 10 атомов углерода при температуре до 120°C и давлении 1–2 бар, в различные амины с остаточной концентрацией синильной кислоты в продуктах реакции 2–7 ppm.

В настоящее время для гидроаминирования олефинов применяют различные типы каталитических систем на основе металлов, кислот и оснований [54, 56, 116–118]. Однако, поскольку реакция имеет термодинамический потенциал, близкий к нулю [119, 120], большинство исследований направлены на изучение ее протекания в присутствии “активированных олефинов”, например, имеющих деформацию кольца, сопряжение или замещение на электроноакцепторные группы. Проведение процесса с “неактивированными” $\text{C}=\text{C}$ -связями возможно, но преимущественно с использованием высоких температур и больших давлений газообразного аммиака, либо с применением систем, в которых реализуется внутримолекулярное гидроаминирование, например, за счет энергетически выгодного образования циклических структур [54]. Несмотря на то что прямое получение аминов из ненасыщенных углеводородов — довольно привлекательный процесс, в настоящее время этот способ используется в промышленности только для превращения изобутилена в *трем*-бутиламин [121], поскольку реакция протекает через стадию образования третичного карбокатиона (рис. 9), тогда как этилен и пропилен образуют менее стабильные первичные и вторичные ионы.

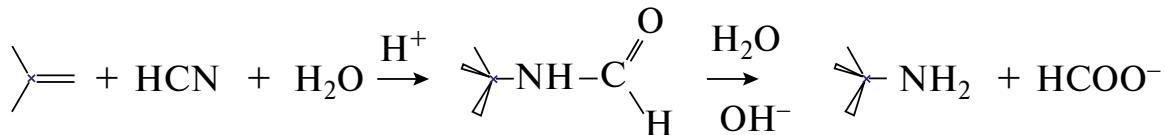


Рис. 8. Реакция получения аминов по Риттеру.



Рис. 9. Реакция изобутилена с аммиаком на твердокислотных катализаторах.

Технология получения аминов из алkenов была впервые запатентована в 1945 г. [116], когда был предложен способ получения алкиламинов путем аминирования додециена при температурах 290–300°C в диапазоне давлений 140–205 бар в присутствии нанесенных кобальтовых катализаторов на основе силиката кобальта и показана возможность конверсии олефина с селективностью 10% в азотсодержащие органические соединения — целевую фракцию продуктов с температурой начала кипения 210°C. Около 44% всего сырья при этом оставалось непрерагировавшим, 9% подвергалось процессам крекинга, 18% — гидрированию, 19% — полимеризации. Ключевым событием в развитии технологии явилось открытие и начало применения в начале 1980-х гг. кислотных катализаторов, природных или синтетических кристаллических алюмосиликатов [122–124]: была установлена возможность аминирования этилена, пропилена и изобутилена на цеолитах типа морденита, X- и Y-форм. Реакция ограничена равновесием, и выходу амина благоприятствуют более высокие давления и низкие температуры реакции. Несмотря на то что данный способ получения аминов вызывал большой интерес в 1980–1990 гг., BASF является единственной компанией, коммерциализовавшей этот процесс. Сначала была построена пилотная установка, затем BASF довели технологию до промышленного масштаба в Антверпене, Бельгия [125]. Запатентованные в этот период способы получения аминов из олефинов и аммиака предполагают осуществление процесса в присутствии алюмо- и боросиликатных катализаторов на основе пентасиала при соотношении аммиак : изобутилен = 1.5 : 1 мольн., температурах 300–330°C и давлении около 300 бар [124, 126]. Степень превращения изобутилена находится в диапазоне от 10 до 24% при селективности по *трем-бутиламину*

98–99%. В 2015 г. компанией была завершена модернизация завода по производству *трем-бутиламина* путем аминирования изобутилена в сверхкритических условиях в Китае (Нанкин): его производственная мощность возросла от 10 000 до 16 000 тонн в год [127]. Невысокие значения конверсии сырья требуют рециркуляции 2-метилпропена и аммиака, что значительно удорожает стоимость эксплуатации промышленных установок.

Дальнейшее свое развитие данный подход к получению аминов получил в связи с открытием методов синтеза и началом применения совершенно различных типов цеолитов [56, 128–131]. Например, в работе [128] проведено детальное исследование влияния структуры цеолита на процесс аминирования непредельных углеводородов с количеством атомов углерода в цепи более двух. Для осуществления реакции взаимодействия этилена или 2-метилпропена с аммиаком применяли цеолиты MFI, FER, LTL, OFFERI, FAU, MOR, твердокислотные катализаторы и системы на основе оксидов алюминия, кремния, циркония и титана при 500°C при атмосферном давлении. В заявленных условиях третбутиламин образовывался с селективностью 99–100% в присутствии всех изученных катализаторов, максимальная селективность по этиламину составила 94% для системы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2$, для остальных контактов значение данного показателя варьировалось в диапазоне 16–87%. Стоит отметить, что ни один из цеолитов не обеспечивал высокой степени превращения сырья: конверсия во всех случаях была ничтожно мала и не превышала 2%. Показано, что количество и сила кислотных центров Бренстеда являются определяющими факторами эффективности прямого аминирования 2-метилпропена, и ввиду этого протонообменный цеолит ZSM-5 с соот-

ношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 81$ проявил наибольшую активность среди испытанных катализаторов.

Детальное исследование процесса гидроаминирования этилена в присутствии кислотных цеолитов (HY, H-морденит и H-эрионит) проведено авторами [129, 130]. Показана возможность получения этиламина с селективностью 87–94% при степени превращения сырья 6–14% при температуре осуществления реакции 370°C и давлении аммиака 55 бар. Селективность по диэтиламину как побочному продукту варьировалась в пределах 6–13%.

В патенте [123] заявлен способ аминирования пропилена аммиаком с конверсией исходного сырья 5–10% при температурах осуществления реакции 360–413°C и давлении 275 бар в присутствии цеолита Y, модифицированного лантаном. Селективность образования изопропиламина составляла 68% при степени превращения пропилена 9.6%. Низкая селективность образования первичного амина при гидроаминировании пропилена может быть увеличена до 97% путем замены цеолитного катализатора типа Y на пентасил.

Авторами работы [56] в присутствии катализитических систем (цеолитов ZSM-5, ZSM-11, SAPO-11 и MOR) было установлено значительное влияние давления, при котором осуществляется процесс, на конверсию изобутилена. Самые высокие степени превращения олефина достигались на катализаторах ZSM-11 и ZSM-5 и составляли около 14% (примерно 50% от термодинамически возможной) при давлении 50 бар и температуре 250°C. Другие типы цеолитов обеспечивали конверсию в диапазоне 2.9–6.4%, однако также проявляли высокую (99.8%) селективность по целевому продукту реакции. Авторы объясняют этот эффект оптимальной кислотностью цеолитов и относительным содержанием бренстедовских и льюисовских кислотных центров на поверхности образцов: как слишком сильная кислотность морденита по сравнению с цеолитами ZSM, так и малая концентрация кислотных центров средней силы, зарегистрированная для SAPO, приводили к подавлению реакции превращения изобутилена.

Изучение механизма аминирования изобутилена позволило выявить ключевые структурные свойства цеолитов, оказывающие наибольшее влияние на их катализическую активность при

атмосферном давлении в диапазоне температур 180–210°C [131]. Показано, что цеолиты с 8- и 10-членными кольцами активны только в том случае, если они обладают многомерной структурой пор, что исключает их полное заполнение адсорбированным третбутиламином: так, конверсия изобутилена на MFI-15 составляла 10% от равновесной при селективности по бутиламину, приближающейся к 100%. Цеолиты с мелкими порами и одномерными каналами не проявляют сколь-нибудь значительной активности, поскольку их поверхность быстро блокируется продуктом реакции, что препятствует диффузии изобутилена.

В ряде работ рассмотрены способы получения аминов из олефинов в присутствии катализитических систем, не содержащих цеолитов [117, 118, 132]. Например, авторы [117] показали возможность двухэтапного аминирования α -олефинов путем первоначального окисления по Вакеру в присутствии палладия и последующего восстановительного аминирования формиатом аммония в качестве источника NH_2 -группы на Ig -катализаторе. Процесс осуществляли в среде растворителя в реакционной системе периодического действия при температуре 70°C, длительность первого этапа составляла 3 ч, второго — 8 ч. В результате превращения додецина-1 был получен 2-додециламин с выходом 84%, при аминировании октена-1 выход целевого амина составил 79%. В целом авторами была показана универсальность предложенной системы в качестве катализатора аминирования по отношению к широкому спектру соединений, содержащих помимо концевой двойной связи другие функциональные группы, такие как карбоновые кислоты, сложные эфиры, простые эфиры и галогениды: выход 2-аминов в ходе их синтеза достигал 90–94%.

Однореакторное двухстадийное гидроаминирование алканов, описанное в [118], осуществляли путем гидроцирконирования с последующим аминированием промежуточного соединения азотными электрофилами. На первом этапе образовался промежуточный алкилциркоцен, который впоследствии аминировался в присутствии гидроксиламина-О-сульфоновой кислоты. Для октена-1 выход первичного амина составил 92%, при этом авторы показали, что при гидроцирконировании β -олефина образуется терминальное алкилцирконевое соединение: единственным продуктом превращения октена-2 был

1-октиламин, что указывает на полное превращение олефина в линейный алкилциркоцен, который затем превращался в 1-алкиламин.

Получение первичных аминов из олефинов через стадию их предварительного превращения в соответствующие альдоксимины изучено в исследовании [132]. Авторы предлагают каскадное трехстадийное гидроаминирование алkenов: на первом этапе осуществляют гидроформилирование в присутствии карбонила родия в качестве катализатора при 120°C под давлением CO/H₂ 30 бар, затем полученные альдегиды превращают в водном растворе гидроксиламина в альдоксимины, которые на третьем этапе гидрируют на рутениевом катализаторе под давлением водорода 50 бар при температуре 200°C. Разработанная схема позволяет из пентена и октена синтезировать гексиламин и нониламин с выходами 60 и 57% соответственно.

Встречаются также работы по гидроаминированию олефинов в отсутствии металлсодержащих катализаторов [133, 134]. Например, в исследовании [133] показана возможность получения алифатических аминов из олефинов с концевой и внутренней двойной связью с применением карбоната аммония в качестве источника аминогруппы. Предложенная методика позволяет осуществлять гидроаминирование 2,3-диметилбут-2-ена с получением 2,3-диметилбутанамина-2 с выходом 52 мас.%. Реакцию проводили в инертной атмосфере при температуре окружающей среды в среде растворителей (дихлорметан и ацетонитрил), в качестве катализаторов применяли тетрафторборат N-Ph-9-мезитил 3,6-ди-*трет*-бутилакридиния и 2-аминотиофенола, активация процесса осуществлялась синими светодиодами мощностью 30 Вт, длительность облучения составляла 12 ч. Авторы отмечают хорошую селективность реакции с по линейным и разветвленным первичным аминам при использовании в качестве исходных реагентов не только алkenов, но и алкинов.

Специфический метод фотохимического синтеза для гидроаминирования ароматических углеводородов с получением первичных аминов описан в [134]. Реакцию проводили в присутствии 1,2,4-трифенилбензола в качестве фотосенсибилизатора аминирования арилциклопропанов с аммиаком и первичными аминами в присутствии *m*- или *n*-дицианобензола, что позволило получить 3-амино-1-арилпропаны. Разработан-

ный процесс прямого аминирования аммиаком с помощью фотоиндуцированного переноса электронов характеризуется отсутствием необходимости использования кислоты или щелочи.

Алкилирование аминов олефинами

В некоторых исследованиях сообщается об аминировании олефинов первичными или вторичными аминами в присутствии сильноосновных катализаторов. Осуществление реакции с применением производных амиака в качестве источников азота протекает в более мягких условиях и как правило реализуется на системах на основе щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных (включая Sc, Y, La до Lu). При использовании металлов в нулевой степени окисления требуются довольно жесткие условия осуществления реакции, тогда как амида или гидриды являются более реакционноспособными и эффективными каталитическими системами [135, 136]. Реакция гидроаминирования протекает по механизму нуклеофильного присоединения азотсодержащего фрагмента, активированного металлсодержащим центром катализатора, к алкену, при этом присоединение амина по кратной связи происходит через образование промежуточного металл-амида комплекса, являющегося нуклеофильным агентом. Региоселективность реакции определяется заместителем при кратной связи: алифатические заместители обеспечивают присоединение металл-амида комплекса по правилу Марковникова с образованием β -аминоалкильного металлического промежуточного соединения, а в случае наличия ароматического заместителя присоединение металл-амида комплекса протекает против правила Марковникова из-за стабилизации промежуточного металл-аминоарильного аддукта путем делокализации отрицательного заряда бензольного кольца и его π -взаимодействия с металлическим центром. В обоих случаях затем следует протонирование полученного металл-алкильного/арильного промежуточного соединения избыtkом амина с образованием конечного продукта присоединения [57] (рис. 10).

В общем случае можно отметить особенность такого подхода в аспекте управления селективностью реакции по первичным, вторичным и третичным аминам: вторичные амины реагируют с олефином с образованием третичных аминов с выходом, достигающим 100%, тогда как в случае применения амиака в качестве агента амини-



Рис. 10. Суммарная региоселективная реакция присоединения амина к олефину (адаптировано из [57]).

рования наблюдается образование смеси аминов различной степени замещенности [136]. Например, установлено, что диэтиламид лития в смеси с тетраметилэтилендиамином катализирует гидроаминирование этилена диэтиламином при температуре 80°C и давлении 20 бар, позволяя получать триэтиламин с выходом до 90% [135]. Предлагаемая авторами каталитическая система проявляет гораздо меньшую активность в конверсии олефинов с более длинной цепью: так, при взаимодействии гексена с амином степень его превращения не превышала 15%, а выход целевого амина был менее 10%. Продукты гидроаминирования гексена-1 состояли из разветвленных и линейных аминов, относительное содержание которых зависело от условий осуществления процесса — природы растворителя и температуры.

В работе [137] сообщается об асимметричном межмолекулярном гидроаминировании линейных алкенов с количеством атомов углерода в цепи от 5 до 8 простыми аминами в присутствии гомогенных катализаторов на основе иттрия и лютесия при 150°C. Гидроаминирование протекало с конверсией 90–97%, выход продуктов составлял 54–72%. Применение в качестве реагента объемных аминов, таких как бензиламин и циклопентиламин, облегчало координацию линейного алкена на металлическом центре, чему также способствовал 15-ти кратный избыток алкена.

Получение алкиламинов путем взаимодействия алкенов с аминами возможно в присутствии сокатализатора, кислотность которого выше, чем у исходного амина, например гидрида натрия [136]. Процесс осуществляли при температурах 90–130°C и давлении 20–60 бар в реакторе периодического действия при мольном соотношении амина к алкену 2:1–1:2 при загрузке катализатора 3 мол.-% в расчете на ис-

ходный амин. Было показано, что увеличение времени взаимодействия этилена и диэтиламина от 3 до 13 ч приводило к повышению выхода триэтиламина от 7 до 50%. При использовании КН в качестве каталитической системы выход триэтиламина превышал 50% уже после 8 ч взаимодействия реагентов. Замена гидрида металла на его диалкиламид позволяет снизить загрузку катализатора, температуру реакции и время ее осуществления: так, в [138] показана возможность достижения выхода триэтиламина 42–54% при температуре 70°C после 6 ч при концентрации катализатора 0.5–1 мол.%.

Введение амина в структуру алкена возможно также с применением фотокаталитических методов гидроаминирования с участием катион-радикалов аминия, которые присоединяются к алкенам с антимарковниковской региоселективностью, при этом реакция протекает с низким активационным барьером [139]. В ходе процесса катион-радикалы, полученные посредством переноса электронов между возбужденным состоянием фотокатализатора и вторичным амином, межмолекулярно присоединяются к “неактивированным” алкенам с образованием третичных аминных продуктов. Авторами предложен иридевый катализатор, который в оптимизированных условиях обеспечивал гидроаминирование 2-метил-1-гексена диэтиламином с выходом третичного амина 65%.

Гидроаминирование олефинов является наиболее привлекательным способом образования C–N-связей при получении аминов с наименьшим количеством образующихся побочных продуктов из простых и доступных реагентов. Однако данный процесс, за исключением прямого аминирования изобутилена аммиаком, до сих пор не реализован в промышленном масштабе ввиду целого ряда проблем, связанных с его осуществлением: во-первых, образование первич-

ных аминов из аммиака и олефина энергетически невыгодно, во-вторых, наиболее активные металлоорганические катализаторы быстро теряют свою активность, поскольку неустойчивы в щелочной среде аммиака, в-третьих, первичные амины как продукты реакции реакционноспособны и превращаются во вторичные и третичные амины. В этой связи существующие методы гидроаминирования обычно состоят из нескольких стадий или осуществляются с применением различных подходов к защите первичного амина от последующего алкилирования. Поскольку первичные амины имеют широкий спектр применения в самых разных отраслях, поиск новых эффективных методов их получения крайне востребован.

Модифицированный синтез Фишера–Тропша

Синтез Фишера–Тропша (СФТ), являющийся крупномасштабным промышленным процессом для получения преимущественно неразветвленных углеводородов, привлекателен тем, что сырье для его осуществления может быть получено практически из всех органических соединений, включая возобновляемые источники. Одним из возможных способов повышения рентабельности данного процесса является производство высокомаржинальных продуктов, например линейных аминов [140]. Большой интерес к исследованиям в области получения аминов из смесей CO , H_2 и NH_3 , возник в 1990-х гг. в связи с возросшим на них спросом в различных областях промышленности, включая фармацевтическую и сельскохозяйственную. Однако затем вследствие повышения объемов добываемой нефти и снижения ее стоимости получение углеводородов и их производных по методу Фишера–Тропша потеряло экономическую привлекательность. Возвращение интереса к этому процессу в последнее время обусловлено, с одной стороны, ужесточением требований к экологическим характеристикам топлив, а с другой — возможностью применения CO_2 как C_1 -сиртона для синтезируемых углеводородов, чем обеспечивается углеродная нейтральность получаемых таким методом топлив и их компонентов [141–143].

В обзоре [144] проведено сравнение эффективности катализаторов СФТ (Fe-системы с добавками K, Ba, Al и Cu в качестве промоторов) и спиртов (катализаторы на основе Al_2O_3 , ZnO и Cu) в получении аминов из смеси синтез-газа и аммиака. В общем случае содержание ами-

нов в составе продуктов, полученных на железных катализаторах, невелико и составляет от 10 до 37%, тогда как применение в качестве катализаторов систем для синтеза метанола позволяет увеличить этот показатель до 70–100%. Несмотря на кажущееся преимущество катализаторов для синтеза метанола в аспекте селективности по целевым продуктам реакции, стоит отметить достаточно низкую степень превращения сырья, достигаемую в их присутствии: около 1–5% по сравнению с 10–65% для Fe-контактов; для достижения конверсии около 50% метанольные катализаторы требуют давления выше 200 бар, в этом случае выход аминов не превышает 60%, а основным побочным продуктом реакции является диоксид углерода (25–50%).

Получение аминов из синтез-газа и аммиака при осуществлении процесса в сларри-реакторе в присутствии осажденных железосодержащих катализаторов изучено в [58]. Исследование активности каталитических систем проводили при варьировании концентрации аммиака в составе исходного газа от 2 до 10 об.-% и достаточно мягких для Fe-систем условиях (250°C , 5 бар). Показано, что введение NH_3 в количествах выше 2% приводило к уменьшению степени превращения CO от 82–75 до 55–60%, что авторы связывают в основном с окислением и спеканием активных частиц катализатора, поскольку даже в отсутствии аммиака после 48 и 90 ч эксплуатации регистрировали устойчивое снижение его активности. Процентное содержание аминов в составе продуктов реакции возрастало от 0.4 до 7.0% при повышении концентрации аммиака в сырьевом газе от 2 до 10%. Помимо аминов C_2 – C_{20} авторы регистрировали образование нитрилов и амидов той же фракции в количествах до 3.3 и 2.2 мас.-%. Содержание спиртов, альдегидов, карбоновых кислот и кетонов в составе продуктов в условиях синтеза без добавления аммиака составляло 17 мас.-%, при этом образование спиртов было зарегистрировано для широкой фракции C_2 – C_{20} , тогда как длина цепи прочих оксигенатов не превышала C_{12} . Введение аммиака приводило к значительному подавлению образования спиртов и альдегидов — их концентрация снижалась от 6.7 и 5% до 2 и 0.1% соответственно, при этом наблюдали полное подавление образования карбоновых кислот. Интересно отметить отсутствие влияния добавки аммиака и ее концентрации на количество образующихся олефинов — доля непредельных углеводородов в широкой фракции углеводородов C_2 – C_{20} во всех случаях состав-

ляла 62–65%, что свидетельствует об отсутствии взаимодействия аммиака с олефином в условиях осуществления реакции. Предполагаемый авторами механизм образования аминов заключается в замещении OH-групп кислородсодержащих соединений NH₂-фрагментами, адсорбированными на соседних активных центрах катализитической поверхности.

В некоторых случаях, напротив, образование олефинов в присутствии аммиака интенсифицируется [145]. При осуществлении модифицированного процесса Фишера–Тропша в стационарном слое железосодержащего катализатора при 176°C и 120 бар с конверсией сырья 10–11% было установлено, что введение 12 об.% NH₃ в состав смеси H₂/CO, равной 4, приводило к увеличению содержания α -олефинов в продуктах реакции от 9 до 11.5% при одновременном снижении концентрации спиртов от 50 до 6.5%. Алкиламины были получены с выходом 37% и содержали 3.5 мас.% диалкиламинов.

Похожее влияние добавки аммиака к синтез-газу на селективность реакции по олефинам наблюдали в исследовании [59]. Синтез аминов осуществляли в присутствии нанесенного на оксид кремния кобальтового катализатора в трехфазном реакторе с варьированием концентрации NH₃ в диапазоне 0–26 об.% при температуре 240°C и давлении 12 бар. Авторами было также проведено сравнение активности Co/SiO₂- и Fe/SiO₂-систем при осуществлении процесса в реакторе с неподвижным слоем катализатора (170 и 300°C соответственно, 5 бар, 25 об.%, NH₃). Установлено, что введение аммиака до 13% включительно не оказывало значительного влияния на конверсию CO: ее значение сохранялось на уровне 45–50% даже через 40 ч эксплуатации катализатора, тогда как повышение концентрации сореагента до 26% приводило к двукратному снижению активности катализатора. Добавка NH₃ в количестве 5 об.% способствовала полному подавлению образования спиртов с одновременным снижением содержания спиртов от 4.3 до 1.7 мас.%, образованию аминов в следовых концентрациях и амидов в количестве 1.5 мас.%. Для кобальтовых систем наблюдали устойчивое увеличение содержания непредельных углеводородов в составе образующихся продуктов при добавлении аммиака в состав реакционного газа: общее количество α -олефинов в диапазоне от C₃ до C₁₂ удвоилось при

повышении концентрации NH₃ от 0 до 26 об.%. Похожее влияние аммиака было зафиксировано при осуществлении процесса в реакторе со стационарным слоем, однако в этом случае относительное содержание олефинов снижалось гораздо значительнее с увеличением длины углеводородной цепи. Общее распределение олефинов и их содержание в составе углеводородной смеси, полученной на Fe-катализаторе, практически не изменялось при введении в систему аммиака. Данный факт авторы связывают со значительным отличием структуры активных центров железо- и кобальтсодержащих катализаторов, отвечающих за протекание реакции гидрирования, и, как следствие, различным влиянием аммиака на эту функцию.

Активность типичных для СФТ-осажденных железосодержащих систем в отношении образования аминов можно регулировать путем введения промотирующих добавок (K, Mn, Zn, Pt и Ru) [62]. Реакция взаимодействия синтез-газа и аммиака (20 об.%) при $T = 300^\circ\text{C}$ и $P = 3.4$ бар на катализаторе без добавок протекала с конверсией CO 22% и селективностью по аминам 20%, причем в качестве азотсодержащих продуктов формировались только первичные амины. Увеличение выхода аминов наблюдали в присутствии систем, промотированных марганцем и цинком, а добавки платины и рутения оказывали негативное влияние на значение данного показателя. Введение Mn в состав катализатора способствовало повышению его селективности по аминам от 11.9 до 12.8%, тогда как промотирование цинком приводило к увеличению степени превращения сырья при незначительном снижении селективности (до 11.4%). По мнению авторов, образование аминов происходит либо за счет включения NH- или NH₂-фрагмента в растущую на поверхности цепь, конкурирующего со включением CO, либо путем образования связей между находящимися в непосредственной близости поверхностными карбонилами и амиачными частицами при протекании реакции по алкильному механизму (рис. 11).

В недавнем исследовании [60] сообщается о возможности получения метиламинов в присутствии нанокристаллического нитрида молибдена из смесей, обогащенных аммиаком, с мольным соотношением NH₃ : CO : H₂ = 2 : 1 : 1 (условия реакции: 450°C, 3 бар). Несмотря на то что целевым продуктом реакции являлся ацетонитрил и селективность его образования

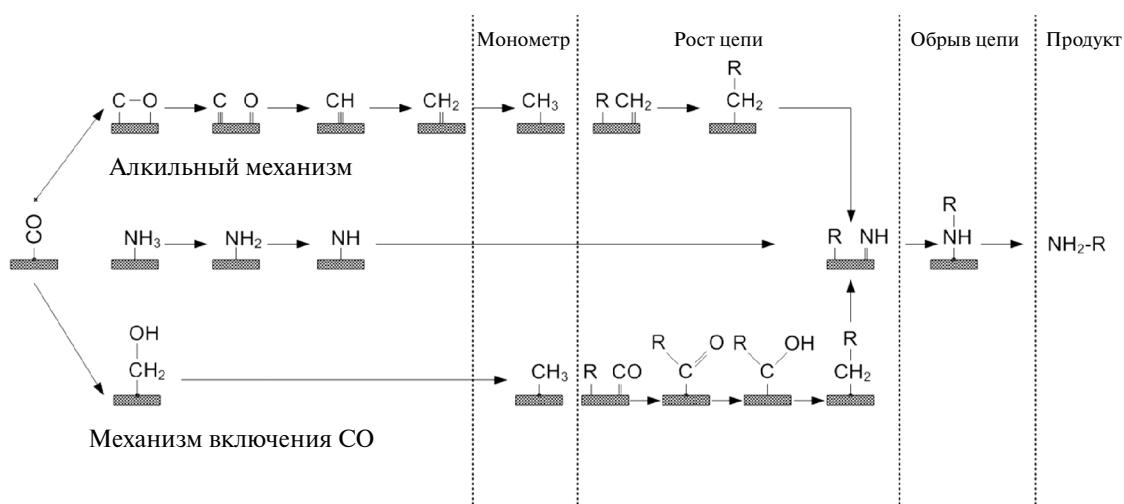


Рис. 11. Механизм образования аминов в модифицированном синтезе Фишера–Тропша (адаптировано из [62]).

достигала почти 60% при степени превращения CO около 20%, селективность по метиламину составляла 2.3–4.8%, при этом он был основным азотсодержащим органическим соединением помимо нитрилов.

Применение в качестве катализаторов систем на основе меди ($\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$), нетипичных для классического СФТ, позволило получить моно-, ди- и триметиламины из смеси синтез-газа с аммиаком с соотношением 1 : 0.2 : 0.05 [146]. Реакцию проводили в микрореакторе с неподвижным слоем катализатора в диапазоне температур 200–300°C при давлении 6 бар. Несмотря на довольно низкую (менее 5%) степень превращения сырья даже при температуре 300°C, преимущественным продуктом реакции являлся монометиламин.

Синтез аминов с использованием техногенного диоксида углерода в инфраструктуре CCUS

Фундаментом современной энергетической инфраструктуры являются ископаемые источники энергии (в первую очередь, углеводороды), которые представляют собой “обоюдоострый инструмент”: рост их потребления как повышает средний уровень жизни человечества, так и приводит к увеличению антропогенных выбросов углекислого газа. В 2023 г. мировые выбросы CO_2 превысили 39 Гт [147], что не могло быть полностью скомпенсировано естественными геологическими и биологическими циклами углерода [148]. При этом существует научный консенсус,

что эти выбросы оказывают значительное влияние на изменение климата Земли, приводя к росту числа стихийных бедствий, включая более частые и интенсивные засухи, аномальные жару и осадки и др. [149]. Прогнозы показывают, что для ограничения глобального потепления в пределах 1.5°C мировое потребление угля, нефти и природного газа должно к 2050 г. сократиться на 95, 62 и 42% соответственно [150], что очень существенно; но при этом доля природных ископаемых в общей массе источников энергии все равно остается велика. По другим данным, даже к 2100 г. на них по-прежнему будет приходить более 65% от общего энергетического баланса [151]. Не менее важно сокращение выбросов CO_2 на нефтеперерабатывающих заводах, которые в настоящее время используют ископаемые ресурсы для производства различных полезных химикатов и мономеров для создания полимеров [148]. Обозначенные цели в кратко- и среднесрочной перспективе недостижимы без широкого внедрения технологий улавливания, переработки и хранения диоксида углерода.

В современных условиях развитие низкоуглеродной экономики в Российской Федерации имеет важное значение не только с точки зрения достижения глобальных климатических целей¹, но и с точки зрения достижения технологического суверенитета. Россия по-прежнему находит-

¹Указ Президента Российской Федерации от 26.10.2023 г. № 812 Об утверждении Климатической доктрины Российской Федерации, <http://www.kremlin.ru/acts/bank/49910>

ся на пятом месте по антропогенным выбросам CO_2 , что в современной геополитической обстановке создает дополнительный рычаг давления со стороны других стран и может привести к отсечению РФ даже от существующих рынков из-за “повышенной углеродоемкости товаров и услуг” [152]. Выполнение мероприятий в области декарбонизации является глобальной задачей как с точки зрения сокращения углеродного следа, так и расширения ряда секторов экономики РФ [153]. Поэтому вопрос разработки отечественных CCUS-технологий для развития низкоуглеродной промышленности, и, в частности технологий утилизации техногенного CO_2 , в России стоит крайне остро.

В этом направлении перспективной технологией является модификация вышеописанного процесса синтеза Фишера–Тропша, в которой в составе синтез-газа CO_2 используется в качестве источника углерода (рис. 12) [154]. При таком способе реализации процесса требуются каталитические системы, обеспечивающие протекание обратной реакции водяного газа с обрат-

зованием CO_2 , который затем вступает в реакцию с избытком водорода с образованием целевых продуктов синтеза [141, 154–157]. Данный подход к получению углеводородов и ценных полупродуктов нефтехимии представляет особый интерес с точки зрения поиска дополнительных способов вовлечения диоксида углерода в получение востребованных продуктов. Однако за последние 20–30 лет лишь небольшая часть исследований были посвящены изучению возможности получения аминов в таком совмещеннном процессе.

Например, в источнике [157] описан синтез триметиламинов в реакторе автоклавного типа с использованием в качестве источника аммиака его соединений, разлагающихся при температурах менее 100°C: гидрокарбоната и карбоната аммония. Реакцию осуществляли при температуре 250°C при давлениях CO_2 и H_2 10 и 50 бар соответственно в присутствии платиновых катализаторов на основе оксидов молибдена, титана и циркония, кремния, алюминия и др. В ходе скрининга активности каталитических систем было подтверждено,

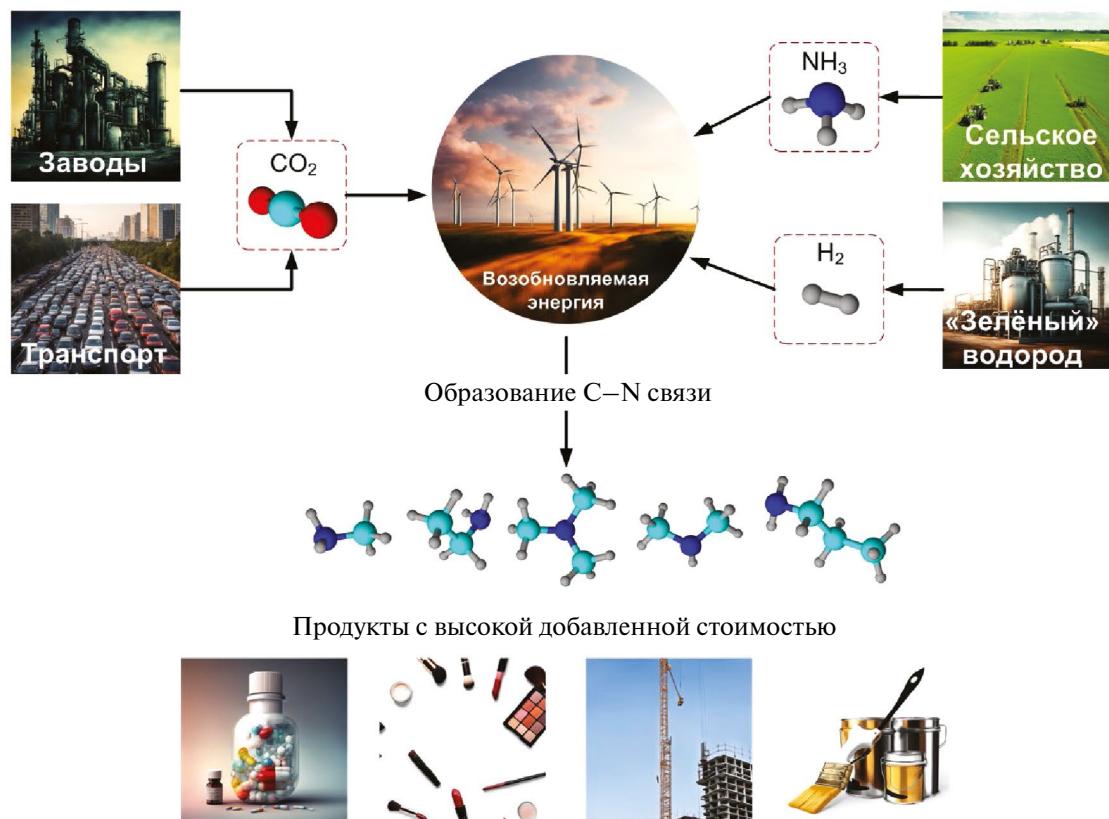


Рис. 12. Схема получения продуктов с высокой добавленной стоимостью каталитическим связыванием диоксида углерода и аммиака.

что присутствие Pt в составе контактов является необходимым для протекания реакции с образованием триметиламина. Наибольший выход указанного продукта (65%) был получен в присутствии системы Pt–MoO_x/TiO₂, тогда как исключение оксида титана из состава катализатора приводило к уменьшению значения данного показателя до 43%, а в присутствии системы Pt/TiO₂ выход TMA составил всего 9%.

В 1995–1997 гг. Гредиг и др. опубликовали цикл работ, посвященный получению MMA, DMA и TMA из смесей NH₃, CO₂ и H₂ в присутствии гетерогенных катализаторов [61, 146, 158–161]. В работе [61] изучена активность палладиевых систем на основе оксида алюминия в реакции получения аминов из смесей диоксида углерода, водорода и аммиака. В относительно мягких условиях реакции (240°C, 6 бар) наблюдали образование монометиламина с относительной селективностью 80–88%, что значительно превышает равновесное распределение (45%), рассчитанное термодинамически. Такое смещение в сторону образования MMA авторы объясняют влиянием природы активного металла. Общая эффективность изученных в работе систем, однако, крайне мала: представленные авторами данные позволяют приблизительно оценить степень превращения CO₂ на уровне 1–2%, при этом в качестве сопродуктов наблюдали образование метана и оксида углерода.

Отдельный интерес представляет более ранняя работа тех же авторов [158], где проведено исследование активности медно-алюминиевых катализаторов в процессе получения метиламинов. Во всем температурном диапазоне осуществления реакции скорость образования монометиламина преобладала над скоростью образования монооксида углерода, производительность медьсодержащих систем по целевому продукту (MMA) примерно на 40% превышала значение данного показателя, зарегистрированного для Pd-катализаторов в [61], а полученное распределение монометиламин : диметиламин : триметиламин в целевых продуктах реакции составило 1 : 0.23 : 0.07 [158]. Изучение влияния концентрации меди в составе катализаторов на выход метиламинов проведено в работе [146]. Показано, что распределение аминов зависело в основном от температуры реакции и соотношения NH₃/CO₂ в исходном газе. Дальнейшие исследования активности медьсодержащих систем на основе различных носителей с загрузкой 22–

29 мас.% Cu позволили установить снижение их активности по отношению к образованию метиламина в ряду Cr₂O₃ > ZrO₂ > Al₂O₃ > SiO₂ > ZnO, MgO [159]. В условиях осуществления реакции при 6 бар, T = 200–300°C и соотношении компонентов исходного газа CO₂ : H₂ : NH₃ = 1 : 3 : 1 монометиламин был преобладающим продуктом для всех катализаторов, однако его наибольший выход (0.72 мол.%) наблюдался при 300°C на катализаторе Cu/Cr₂O₃. Изучение свойства смешанных оксидов Cu–Mg–Al как гидроталькитоподобных структур в синтезе метиламинов из CO₂, H₂ и NH₃ показало их перспективность в отношении селективного получения аминов без образования алифатических углеводородов [160]. Единственными углеродсодержащими продуктами, обнаруженными во время каталитических испытаний при 200–300°C и 6 бар, былиmono-, ди- и триметиламин и оксид углерода. Интересно отметить, что авторами не было установлено связи между структурным свойством контактов и их каталитической активностью: скорость образования аминов варьировалась в диапазоне 0.24–0.83 моль/кг_{кат}/ч с распределением образующихся продуктов MMA : TMA : DMA от 79 : 15 : 6 до 100 : 0 : 0.

Изучение влияния природы активного металла на активность металл-алюминиевых катализаторов (Cu, Ag, Ni, Pt, Co и Fe) в реакции образования аминов из CO₂, H₂ и NH₃, проведенное в работе [161], позволило установить высокую реакционную способность меди: наибольшие скорости образования MMA были зарегистрированы в присутствии Cu/Al₂O₃-контактов при распределении MMA : DMA : TMA = 72 : 15 : 13 при 240°C и 6 бар. В присутствии Ni, Co, Fe и Pt-систем наблюдали значительное образование метана при несущественных выходах метиламина, тогда как катализатор на основе Ag проявлял активность в отношении образования CO, H₂O и HCN.

В [162] сообщается о многокомпонентном синтезе триметиламина из аммиака, диоксида углерода и водорода с использованием гомогенного рутениевого катализатора в достаточно мягких температурных условиях (120–180°C) под давлением 80 бар. Показана возможность получения TMA с выходом 53% через стадию образования метанола. Авторы предполагают два возможных пути протекания реакции: метилирование реализуется либо через образование промежуточных формамидных интермедиатов,

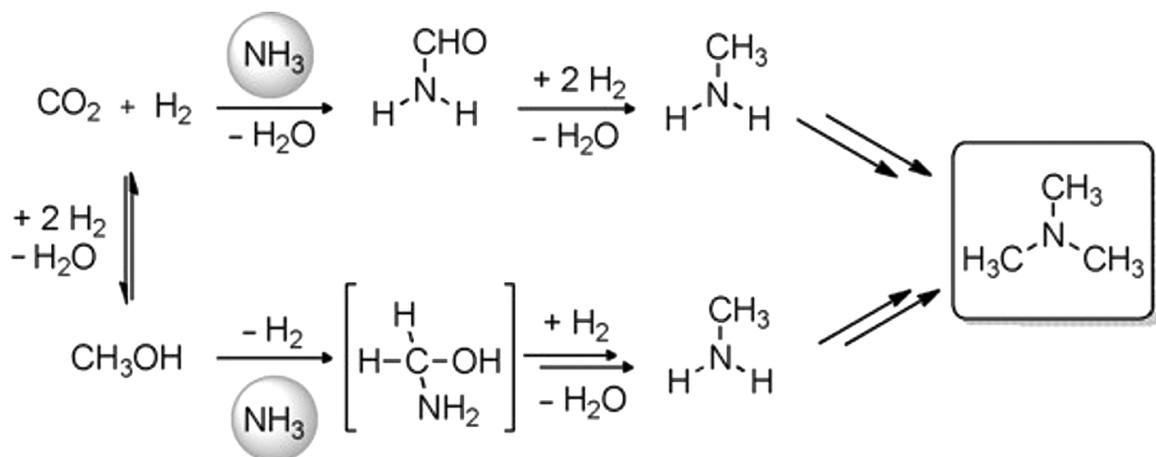


Рис. 13. Возможные пути катализируемой рутением реакции метилирования аммиака с использованием CO_2 в качестве источника фрагмента C_1 (адаптировано из [162]).

гидрирование которых к получению аминов, либо через первичное превращение CO_2 и H_2 в метанол с последующей реализацией механизма аминирования спиртов (рис. 13).

Модифицированный синтез Фишера–Тропша с соподачей аммиака и олефинов

Дополнительной модификацией СФТ с целью получения аминов является применение олефинов в качестве сореагентов в смеси синтез-газа и аммиака. В общем случае процесс взаимодействия CO , H_2 , аммиака и олефина можно рассматривать как реакцию гидроаминоалкилирования, протекающую в довольно жестких условиях [163]. На первой стадии происходит образование альдегида, который в последующем гидроаминируется, при этом в качестве катализаторов первой стадии обычно применяют системы на основе благородных металлов, тогда как образование амина может происходить в присутствии Ni , Co , Cr , Al и т.д.

В работах [164, 165] показана возможность получения октиламина из гептена в присутствии комплексов платины (хлорид бис(трифенилфосфин)платины) и хлорида олова в качестве контактов для синтеза 1-октилальдегида и Ni – Cr -систем для последующей конверсии промежуточного продукта в первичный амин. Синтез альдегида проводили при давлении синтез-газа и аммиака около 100 бар и температуре 66°C с практическим исчерпывающей конверсией и селективностью, достигающей 90%. Полученный на второй стадии октиламин образовывался

с селективностью 86–89% и являлся преимущественным продуктом реакции. Авторами также была показана возможность одностадийного получения первичных аминов из гексена на карбонилах кобальта в среде растворителя в несколько более жестких условиях (140 бар, 180 – 200°C), однако максимальная степень превращения олефина при этом составила 85% при селективности по первичному амину 32%. В качестве побочных продуктов при одностадийном синтезе аминов наблюдали образование C_{14} -углеводорода, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NH}_2$ и гептанола. Таким образом, большой проблемой гидроаминоалкилирования олефинов является невысокая селективность по целевым продуктам, поэтому современные исследования в основном сосредоточены на разработке каталитических систем, обеспечивающих превращение олефинов в амины требуемой степени замещенности. Например, аминометилирование 1-пентена в среде синтез-газа с повышенным содержанием водорода ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 5$) и аммиака в присутствии Rh – Ir -катализитической системы протекает с преимущественным образованием первичных гексиламинов [166]. Степень превращения алкена при температуре 130°C и давлении 78 бар составляла 84–95%; при этом была показана возможность управления селективностью процесса по первичным аминам в диапазоне от 69 до 91% путем варьирования соотношения NH_3 : олефин: наиболее эффективное подавление образования вторичных аминов наблюдали при восьмикратном избытке аммиака. Особенностью предлагаемой системы является ее повышающаяся селективность по вторичным аминам при уменьшении длины

углеводородной цепи олефина: для бутена данный показатель составлял 22%, тогда как селективность по дибутиламину при конверсии пропена достигала 30%.

Применение в качестве источника синтез-газа метилформиата позволяет осуществлять гидроаминометилирование олефинов в довольно мягких условиях с использованием бифункциональных систем на основе карбонильных комплексов Ru и Rh, катализирующих образование синтез-газа и реакцию аминирования [167]. Конверсию нонена в амины проводили в реакторе автоклавного типа при 130°C и атмосферном давлении с выходами целевых продуктов 55–92%, которые состояли преимущественно из N,N-диметил-*n*-декиламина (88–96%) и некоторого количества разветвленных аминов. Кроме того, авторы отмечают положительный эффект введения комплекса Rh в состав Ru-системы, заключающийся в значительном увеличении скорости гидроаминометилирования как терминальных, так и внутренних алkenов и повышении выхода аминов до 82–93%.

Специфические рутениево-родиевые катализаторы, описанные в [168], представляют собой многофункциональную систему, обеспечивающую протекание сразу нескольких реакций: гидроаминометилирование олефина смесью NH₃, CO и H₂ и расщепление вторичных и третичных аминов. Предлагаемую тандемную реакцию осуществляли при 120°C под давлением синтез-газа 60 бар с использованием в качестве реагента динциклопентадиена, бутиламина в качестве аминирующего агента и аммиака как донора водорода при контролируемом отщеплении радикала от вторичного амина. Таким образом решается проблема высокой реакционной способности первичных аминов, которые довольно легко подвергаются алкилированию с образованием нецелевых продуктов.

В целом одностадийное превращение CO₂, водорода и аммиака в алкиламины является перспективным способом в аспекте развития инфраструктуры процессов декарбонизации, однако для повышения уровня готовности технологии необходимо решить следующие задачи:

- разработка каталитических систем с повышенной селективностью по аминам и изучение возможности подавления образования алифатических углеводородов в качестве сопродуктов;

- оптимизация условий осуществления процесса (соотношение компонентов синтез-газа, температура, давление) для повышения производительности систем по целевым продуктам синтеза;

- исследование стабильности катализаторов синтеза Фишера–Тропша в совмещенном процессе получения аминов при соподаче аммиака и оксидов углерода и водорода в режиме длительной эксплуатации контактов для выявления возможного механизма дезактивации или разработки путей повышения стабильности контактов;

- разработка методов выделения спиртов из их смесей с углеводородами для дальнейшего масштабирования этих процессов, например их отделение в виде солей аммония с последующей регенерацией до аминов;

- разработка подходов безразделительного применения аминов в последующих реакциях их превращения как элегантного способа получения высокомаржинальных продуктов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Амины различного строения востребованы во многих сферах промышленности (топливная, целлюлозно-бумажная, горно-обогатительная, агрохимическая, производство ПАВ и т.п.) и тонкой химии (фармацевтика, фунгициды, антиоксиданты и т.п.). При этом различные типы аминов могут быть получены с применением аммиака в качестве источника азота. В настоящее время промышленное производство этих соединений базируется в основном на аминировании спиртов, однако термокаталитическое энергозатратное взаимодействие прекурсоров NH₃ и углерода может реализовываться за счет применения специфических методов осуществления реакции и применения специализированных каталитических систем. Это привлекает значительный интерес, поскольку в таких случаях реакция протекает с пониженной селективностью по побочным продуктам, повышенной производительностью или в более мягких условиях. В этом контексте исследования, направленные на разработку устойчивых и/или экономичных стратегий их синтеза, привлекают большой интерес.

Использование аммиака и его производных для различных реакций аминирования является весьма сложной задачей, несмотря на то, что данный подход является чрезвычайно выгодным с экономической и экологической точки зрения.

Таблица 1. Промышленные и альтернативные методы получения алкиламинов

УГТ	Метод получения аминов	Обладатель технологии	Сырье	Продукты	Показатели	
					температура, °C	давление, МПа
9	Восстановительное аминирование спиртов	Akzo Nobel, BASF, Dow, Eastman, Huntsman, SOLVAY, Arkema, INEOS, KAO, Taminco, Clariant	Алифатические спирты	Смесь моно-, ди-, и тризамещенных аминов	150–210	1.8–20
2–3	Гетерогенный электрокатализ	–	Смесь CO_2 или CO и NO_3^- , NO_2^- , N_2 или NH_3 , алифатические нитрилы	Алкиламины	20–50	Атм.
3	Ферментативный катализ (восстановительное аминирование в присутствии ферментов)	–	Спирты, альдегиды, кетоны	Алкиламины, ариламины	20	Атм.
4–5	Молекулярный катализ (аминирование по Бухвальду–Хартвигу)	–	Спирты, альдегиды, кетоны ароматического ряда	Алкиламины, ариламины	20–120	Атм.
9	Гидроаминирование изобутилена аммиаком	BASF	Изобутилен, аммиак	<i>трем</i> -Бутиламин	300–330	30
3–4	Гидроаминирование прочих олефинов аммиаком	–	Олефин, аммиак	Амины, аналогичные по строению исходного олефина	190–500	Атм.–30
3–4	Модифицированный синтез Фишера–Тропша	–	CO , CO_2 , H_2 , NH_3	Смесь алкиламинов нормального строения до C_{20}	170–260	2–20

процесса катализатор / прочие условия	Плюсы	Минусы
Металлсодержащий катализатор на носителе (напр., Ni, Co на оксидах алюминия, кремния) в среде водорода	Доступное сырье и относительно мягкие условия проведения процесса	Практически полное алкилирование первичных аминов до триалкиламинов
Катоды с металлическим покрытием в качестве катализатора (Cu, Co, Pt, Zn). Среда — растворитель или раствор электролита	Доступное сырье. Возможность утилизировать CO ₂ и дымовые газы. Энантиоселективность, селективность по целевому продукту достигает 100%	Низкий выход продуктов реакции, периодичность процесса
Различные ферменты и ферментативные системы, напр., трансаминазы, аминодегидрогеназы	Мягкие условия. Высокая селективность. Энантиоселективность до 100%	Невысокая степень превращения сырья, низкая толерантность субстратов к исходным компонентам, узкие температурные диапазоны жизнеспособности ферментов
Металлсодержащие катализаторы (Pd, Ni), функционализированные сложными лигандами, в среде растворителей и электролитов	Мягкие условия, высокая селективность и энантиоселективность (до 100%)	Сложность конструирования активных катализаторов за счет необходимости применения "объемных" лигандов для подавления образования побочных продуктов путем создания конформационных затруднений
Алюмо- и боросиликатные катализаторы на основе пентасила	Селективность до 99%	Жесткие условия, низкая конверсия сырья за проход (10–24%)
Каталитические системы на основе цеолитов различной природы, модифицированные металлами или металлсодержащие системы на основе Pd, Rh	Дешевое сырье. Минимум побочных продуктов	Низкая конверсия сырья за проход, многостадийность
Fe-системы на носителях с добавками K, Ba, Al и Cu в качестве промоторов, системы на основе благородных металлов	Доступное сырье. Возможность утилизировать CO ₂ и дымовые газы предприятий	Жесткие условия протекания процесса, образование в качестве продуктов реакции широкой фракции смеси аминов и углеводородов

Для адаптации, оптимизации, внедрения и промышленной реализации процессов получения аминов необходима прежде всего разработка катализаторов и технологических решений для синтеза этих ценных химических продуктов в крупнотоннажных масштабах, однако ни одна из предлагаемых технологий не может быть реализована в настоящее время из-за ряда ограничений (таблица 1).

Основными препятствиями к внедрению предлагаемых процессов в промышленность являются такие факторы, как малый срок жизни активных катализитических систем, их сложность и дороговизна, отсутствие возможности управления селективностью реакции, большое количество побочных продуктов реакции и, как следствие, необходимость разработки методов и подходов к выделению аминов из образующихся сложных смесей. Кроме того, осуществление реакции в среде растворителя предполагает наличие определенных проблем при масштабировании процесса, тогда как жесткость условий (высокие температуры и/или давления) и малые степени превращения сырья не создают трудностей при увеличении производственной мощности установок и решаются подбором соответствующего аппаратурного оформления процесса и таких технических решений, как включение рецикла сырья в состав технологической схемы.

Особой привлекательностью обладают способы получения аминов путем прямой катализитической конверсии CO_2 в присутствии аммиака как самого дешевого источника азотсодержащих реакционноспособных соединений. Исследования в данном направлении важны в аспекте построения экономически оправданного компонента CCUS-технологий по вовлечению техногенного CO_2 в получение важных химических продуктов. Однако в данном направлении количество исследований до сих пор крайне мало, и для его развития требуется разработка новых tandemных катализитических систем и исследование влияния условий осуществления процесса на распределение продуктов реакции и селективность по целевым аминам.

Вероятно, прогресс в этой области будет связан с разработкой технологических методов создания высокоактивных и селективных катализитических систем для получения аминов заданной структуры.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет средств государственного задания ИНХС РАН (FFZN-2022-0004 “Улавливание и утилизация диоксида углерода” № 123012300040-4).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дементьева Оксана Сергеевна, с.н.с., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6801-0158>

Борисов Антон Витальевич, ст. лаборант, ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-5217-5527>

Баженов Степан Дмитриевич, зав.лаб., к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2010-5294>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Suryanarayan N.* Amines Market Size & Share Analysis — Growth Trends & Forecasts. 2024–2029. mordorintelligence.com. <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/amines-market> (дата обращения 15.03.2024).
2. *Grand View Research Inc.* Global Amines Market Size & Outlook, 2023–2030. grandviewresearch.com. <https://www.grandviewresearch.com/horizon/outlook/amines-market-size/global> (дата обращения 15.03.2024).
3. *ООО “БизнесСтат”*. Анализ рынка аминов в России в 2019–2023 гг., прогноз на 2024–2028 гг. businesstat.ru. <https://businesstat.ru/catalog/id8579/> (дата обращения 15.03.2024).
4. *Streiff S., Jérôme F.* Hydroamination of non-activated alkenes with ammonia: a holy grail in catalysis // Chem Soc Rev. 2021. V. 50. № 3. P. 1512–1521. <https://doi.org/10.1039/C9CS00873J>
5. *Visek K.* Amines, Fatty. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. December 2000. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0601202022091905.A01>
6. *Danilov A.M.* Research on fuel additives during 2011–2015 // Chem. Technol. Fuels Oils. 2017. V. 53. № 5. P. 705–721. <https://doi.org/10.1007/S10553-017-0853-Z>
7. *Peerman D., Tolberg W., Floyd D.* Reaction of polyamide resins and epoxy resins // Ind. Eng. Chem. 2002. V. 49. № 7. P. 1091–1094. <https://doi.org/10.1021/IE50571A025>
8. *Fan X.-D., Deng Y., Waterhouse J., Pfromm P.* Synthesis and characterization of polyamide resins from soy-based dimer acids and different amides // J. Appl. Polym. Sci. 1998. V. 68. P. 305–314. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980411\)68:2](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980411)68:2)

9. *Nguyen T.A., Gregersen Ø.W., Männle F.* Thermal oxidation of polyolefins by mild pro-oxidant additives based on iron carboxylates and lipophilic amines: degradability in the absence of light and effect on the adhesion to paperboard // *Polymers* (Basel). 2015. V. 7. № 8. P. 1522–1540.
<https://doi.org/10.3390/POLYM7081468>
10. *Bonnaud P.A., Kinjo T., Sato N., Tohyama M.* Adhesion and structure of lubricant films: Molecular simulations of amine-based organic additives in base oil at a model of steel surface // *Tribol. Int.* 2024. V. 193. ID109449.
<https://doi.org/10.1016/J.TRIBOINT.2024.109449>
11. *Starostina I.A., Stoyanov O.V., Bogdanova S.A., Deberdeev R.J., Kurnosov V.V., Zaikov G.E.* Studies on the surface properties and the adhesion to metal of polyethylene coatings modified with primary aromatic amines // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. V. 79. P. 388–397.
[https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010418\)80:3](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010418)80:3)
12. *Kemalov A., Kemalov R.* Practical aspects of development of universal emulsifiers for aqueous bituminous emulsions // *World Appl. Sci. J.* 2013. V. 23. № 6. P. 858–862.
<https://doi.org/10.5829/idosi.wasj.2013.23.06.13103>
13. *Mercado R.A., Salager J.L., Sadtler V., Marchal P., Choplin L.* Breaking of a cationic amine oil-in-water emulsion by pH increasing: Rheological monitoring to modelize asphalt emulsion rupture // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2014. V. 458. № 1. P. 63–68.
<https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2014.03.109>
14. *Kostag M., Jedvert K., Achtel C., Heinze T., El Seoud O.A.* Recent advances in solvents for the dissolution, shaping and derivatization of cellulose: quaternary ammonium electrolytes and their solutions in water and molecular solvents // *Molecules*. 2018. V. 23. № 3. ID511.
<https://doi.org/10.3390/MOLECULES23030511>
15. *Liang N., Liao R., Xiang M., Mo Y., Yuan Y.* Influence of amine compounds on the thermal stability of paper-oil insulation // *Polymers* (Basel). 2018. V. 10. № 8. ID891.
<https://doi.org/10.3390/POLYM10080891>
16. *Lu Ch., Chen J., Campbell., Rosencrance S., Rabideau J.S.* Method for producing paper. 2018 // Patent US № 2018051416A1.
17. *Bell J.P.* Structure of a typical amine-cured epoxy resin // *J. Pol. Sci. A-2: Pol. Phys.* 1970. V. 8. № 3. P. 417–436.
<https://doi.org/10.1002/POL.1970.160080308>
18. *Smith I.T.* The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines // *Polymer (Guildf)*. 1961. V. 2. № C. P. 95–108.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(61\)90010-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(61)90010-6)
19. *Weinmann D.J., Dangayach K., Smith C.* Amine-functional curatives for low temperature cure epoxy coatings-functional curatives for low temperature cure epoxy coatings // *J. Coat. Techn.* 1996. V. 68. P. 29–38.
20. *Abdel-Halim E.S.* Amine salts-activated systems for one-step bleaching of cotton fabrics // *Carbohydr. Polym.* 2013. V. 96. № 1. P. 64–70.
<https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2013.03.092>
21. *Cai J.Y., Evans D.J.* Guanidine derivatives used as peroxide activators for bleaching cellulosic textiles // *Col. Technol.* 2007. V. 123. № 2. P. 115–118.
<https://doi.org/10.1111/J.1478-4408.2007.00070.X>
22. *Alexandratos S.D., Crick D.W.* Polymer-supported reagents: Application to separation science // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. V. 35. № 3. P. 635–644.
<https://doi.org/10.1021/IE9503196>
23. *Elhalwagy M.E., Elsherbiny A.S., Gemeay A.H.* Amine-rich polymers for water purification applications // *Mater. Today Chem.* 2023. V. 27. ID101344.
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.101344>
24. *Zhao X., Deshmukh S.D., Rokke D.J., Zhang G., Wu Z., Miller J.T., Agrawal R.* Investigating Chemistry of metal dissolution in amine-thiol mixtures and exploiting it toward benign ink formulation for metal chalcogenide thin films // *Chem. Mater.* 2019. V. 31. № 15. P. 5674–5682.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01566>
25. *Gutierrez X., Silva F., Morles A., Pazos D., Rivas H.* The use of amines in the stabilization of acidic hydrocarbons in water emulsions. *Pet. Sci. Technol.* 2003. V. 21. № 7–8. P. 1219–1240.
<https://doi.org/10.1081/LFT-120018169>
26. *Bernstein J.A., Stauder T., Bernstein D.I., Bernstein L.* A combined respiratory and cutaneous hypersensitivity syndrome induced by work exposure to quaternary amines // *J. Allergy. Clin Immunol.* 1994. V. 94. № 2. P. 257–259.
<https://doi.org/10.1053/ai.1994.v94.a52646>
27. *Pigatto P.D., Bigardi A.S., Cusano F.* Contact dermatitis to cocamidopropylbeteaine is caused by residual amines: Relevance, clinical characteristics, and review of the literature // *Am. J. Contact Dermat.* 1995. V. 6. № 1. P. 13–16.
[https://doi.org/10.1016/1046-199X\(95\)90062-4](https://doi.org/10.1016/1046-199X(95)90062-4)
28. *Paine M.R.L., Pianegonda N., Huynh T.T., Manefield M., MacLaughlin S.A., Rice S., Barker P.J., Blanksby S.J.* Evaluation of hindered amine light stabilisers and their N-chlorinated derivatives as antibacterial and antifungal additives for thermoset surface coatings // *Prog. Org. Coat.* 2016. V. 99. P. 330–336.
<https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2016.06.009>
29. *Akers A., Ammermann E., Buschmann E., Götz N., Himmelme W., Lorenz G., Pommer E.-H., Rentzea C., Röhl F., Siegel H., Zipperer B., Sauter H., Zippies M.* Chemistry and biology of novel amine fungicides: Attempts to improve the antifungal activity of fenpropimorph // *Pestic. Sci.* 1991. V. 31. № 4. P. 521–538.
<https://doi.org/10.1002/PS.2780310407>

30. *Carvalho M.C., Pereira C., Gonçalves I.C., Pinheiro H.M., Santos A.R., Lopes A., Ferra M.I.* Assessment of the biodegradability of a monosulfonated azo dye and aromatic amines // *Int. Biod. Biodegr.* 2008. V. 62. № 2. P. 96–103.
<https://doi.org/10.1016/J.IBiod.2007.12.008>
31. *Benkhaya S., Harfi S.El., Harfi A.El.* Classifications, properties and applications of textile dyes: A review // *Appl. J. Env. Eng. Sci.* 2017. V. 3. № 3. P. 311–320.
<https://doi.org/10.48422/IMIST.PRSM/AJEE-S-V3I3.9681>
32. *Lang Y., Zhou J., Sun J., Liang H., Zhang K., Wang C., Liu Y., Geng T.* Effect of different ethylene oxide addition numbers on the performance of polyoxyethylene tallow amine as a pesticide emulsifier // *Langmuir.* 2024. V. 40. № 2. P. 1503–1514.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c03269>
33. *Dong H., Xu S., Wang J., Zhang H., Chen Y., Bi L., Zhao Z.* Synthesis and herbicidal application of turpentine derivative *p*-menthene type secondary amines as sustainable agrochemicals // *New J. Chem.* 2020. V. 44. № 20. P. 8280–8288.
<https://doi.org/10.1039/D0NJ00583E>
34. *Yamazaki N., Iguchi T., Higashi F.* The reaction of diphenyl carbonate with amines and its application to polymer synthesis // *J. Pol. Sci.: Pol. Chem. Ed.* 1979. V. 17. № 3. P. 835–841.
<https://doi.org/10.1002/POL.1979.170170322>
35. *Froidevaux V., Negrell C., Caillol S., Pascault J.P., Boutevin B.* Biobased amines: from synthesis to polymers; present and future // *Chem Rev.* 2016. V. 116. № 22. P. 14181–14224.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00486>
36. *Willars M., Hampson N.A., Atkinson A., Marshall A.* The corrosion of iron in hydrochloric acid: Inhibition by amines // *Surf. Technol.* 1976. V. 4. № 5. P. 465–472.
[https://doi.org/10.1016/0376-4583\(76\)90059-5](https://doi.org/10.1016/0376-4583(76)90059-5)
37. *Badran B.M., Mohammed H.A., Aglan H.A.* Effect of different polymers on the efficiency of water-borne methyl amine adduct as corrosion inhibitor for surface coatings // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 85. № 4. P. 879–885.
<https://doi.org/10.1002/APP.10704>
38. *Hamed O., Lail B.A., Deghles A., Qasem B., Azzaoui K., Obied A.A., Algarra M., Jodeh S.* Synthesis of a cross-linked cellulose-based amine polymer and its application in wastewater purification // *Environmental Science and Pollution Research.* 2019. V. 26. № 27. P. 28080–28091.
<https://doi.org/10.1007/S11356-019-06001-4>
39. *Filippov L.O., Duverger A., Filippova I.V., Kasaini H., Thiry J.* Selective flotation of silicates and Ca-bearing minerals: the role of non-ionic reagent on cationic flotation // *Miner Eng.* 2012. V. 36–38. P. 314–323.
<https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2012.07.013>
40. *Wang R., Zhao H., Qi C., Yang X., Zhang S., Li M., Wang L.* Novel tertiary amine-based biphasic solvent for energy-efficient CO₂ capture with low corrosivity // *Energy.* 2022. V. 260. ID125045.
<https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2022.125045>
41. *Meng F., Ju T., Han S., Lin L., Li J., Chen K., Jiang J.* Study on the effectiveness of ionic liquid-based biphasic amine solvent in removing H₂S, NH₃ and CO₂ from biogas and its influential characteristics // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 474. ID145805.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2023.145805>
42. *Wang R., Liu S., Li Q., Zhang S., Wang L., An S.* CO₂ capture performance and mechanism of blended amine solvents regulated by N-methylcyclohexylamine // *Energy.* 2021. V. 215. ID119209.
<https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2020.119209>
43. *Ferruti P., Marchisio M.A., Duncan R.* Poly(amido-amine)s: biomedical applications // *Macromol. Rapid Commun.* 2002. V. 23. P. 332–355.
[https://doi.org/10.1002/1521-3927\(20020401\)23:5/6](https://doi.org/10.1002/1521-3927(20020401)23:5/6)
44. *Boehm J.C., Smietana J.M., Sorenson M.E., Garigipati R.S., Gallagher T.F., Sheldrake P.L., Bradbeer J., Badger A.M., Laydon J.T., Lee J.C., Hillegass L.M., Griswold D.E., Breton J.J., Chabot-Fletcher M.C., Adams J.L.* 1-Substituted 4-aryl-5-pyridinylimidazoles: A new class of cytokine suppressive drugs with low 5-lipoxygenase and cyclooxygenase inhibitory potency // *J. Med. Chem.* 1996. V. 39. № 20. P. 3929–3937.
<https://doi.org/10.1021/jm960415o>
45. *Chung J.-Y., Hwang U., Kim J., Kim N.-Y., Nam J., Jung J., Kim S.-H., Cho J.K., Lee B., Park I.-K., Suhr J., Nam J.-D.* Amine-functionalized lignin as an eco-friendly antioxidant for rubber compounds // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2023. V. 11. № 6. P. 2303–2313.
<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c05878>
46. *Sirisinha C., Phoowakeereewiwat S., Saeoui P.* Cure and dynamic mechanical properties in peroxide-cured isoprene rubber: effects of stearic acid and amine-based antioxidant // *Eur. Polym. J.* 2004. V. 40. № 8. P. 1779–1785.
<https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2004.03.002>
47. *Chemanalyst.* Alkyl Amine Market Analysis: Industry Market Size, Plant Capacity, Process, Technology, Operating Efficiency, Demand & Supply, End-Use, Foreign Trade, Type, Sales Channel, Regional Demand, Company Share, Manufacturing Process, Policy and Regulatory Landscape, 2015–2030. chemanalyst.com.
<https://www.chemanalyst.com/industry-report/alkyl-amine-market-670> (дата обращения — 18.03.2024).
48. *Brudermüller M.* BASF Report 2022.
<https://report.bASF.com>
https://report.bASF.com/2022/en/_assets/downloads/entire-bASF-ar22.pdf. (дата обращения 15.05.2024).

49. *Chemanalyst*. Methyl Amine Market Analysis: Industry Market Size, Plant Capacity, Production, Operating Efficiency, Demand & Supply, End-User Industries, Sales Channel, Regional Demand, Company Share, Manufacturing Process, 2015–2032. chemanalyst.com.
<https://www.chemanalyst.com/industry-report/methyl-amine-market-2864> (дата обращения 18.03.2024).
50. *Balkier A., Kijenski J.* Catalytic // Catal. Rev. Sci. Eng. 1985. V. 27. № 4. P. 653–697.
<https://doi.org/10.1080/01614948508064235>
51. *Li J., Zhang Y., Kuruvinashetti K., Kornienko N.* Construction of C–N bonds from small-molecule precursors through heterogeneous electrocatalysis // Nat. Rev. Chem. 2022. V. 6. № 5. P. 303–319.
<https://doi.org/10.1038/s41570-022-00379-5>
52. *Dub P.A., Gordon J.C.* The role of the metal-bound N–H functionality in Noyori-type molecular catalysts // Nat. Rev. Chem. 2018. V. 2. № 12. P. 396–408.
<https://doi.org/10.1038/s41570-018-0049-z>
53. *Veisi H., Safarimehr P., Hemmati S.* Buchwald–Hartwig C–N cross coupling reactions catalyzed by palladium nanoparticles immobilized on thio modified-multi walled carbon nanotubes as heterogeneous and recyclable nanocatalyst // Mat. Sci. Eng.: C. 2019. V. 96. P. 310–318.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2018.11.026>
54. *Legnani L., Bhawal B.N., Morandi B.* Recent developments in the direct synthesis of unprotected primary amines // Synthesis (Stuttg). 2017. V. 49. № 04. P. 776–789.
<https://doi.org/10.1055/S-0036-1588371>
55. *Gooßen L.J., Huang L., Arndt M., Gooßen K., Heydt H.* Late transition metal-catalyzed hydroamination and hydroamidation // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 7. P. 2596–2697.
<https://doi.org/10.1021/cr300389u>
56. *Gao S., Zhu X., Li X., Wang Y., Zhang Y., Xie S., An J., Chen F., Liu S., Xu L.* Thermodynamic study of direct amination of isobutylene to *tert*-butylamine // Chin. J. Catal. 2017. V. 38. № 1. P. 106–114.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(16\)62550-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(16)62550-0)
57. *Reznichenko A.L., Hultsch K.C.* Hydroamination of alkenes // Organic Reactions. 2015. V. 88. № 1. P. 1–554.
<https://doi.org/10.1002/0471264180.OR088.01>
58. *Sango T., Fischer N., Henkel R., Roessner F., Steen E. Van, Claeys M.* Formation of nitrogen containing compounds from ammonia co-fed to the Fischer–Tropsch synthesis // Appl. Catal. A: Gen. 2015. V. 502. P. 150–156.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2015.06.006>
59. *Rausch A.K., Schubert L., Henkel R., van Steen E., Claeys M., Roessner F.* Enhanced olefin production in Fischer–Tropsch synthesis using ammonia containing synthesis gas feeds // Catal. Today. 2016. V. 275. P. 94–99.
<https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2016.02.002>
60. *Kizilkaya A.C., Martínez-Monje M.E., Prieto G.* Synthesis of acetonitrile from NH₃/syngas mixtures on molybdenum nitride: Insights into the reaction mechanism // Catal. Today. 2024. V. 442. ID114947.
<https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2024.114947>
61. *Gredig S.V., Koeppel R.A., Baiker A.* Palladium catalyzed synthesis of methylamines from carbon dioxide, hydrogen and ammonia // Catal. Letters. 1997. V. 46. № 1–2. P. 49–55.
<https://doi.org/10.1023/A:1019085511301/METRICS>
62. *Einemann M., Neumann F., Roessner F.* Influence of ammonia and different promoters on the iron-based Fischer-Tropsch synthesis // Chem. Cat. Chem. 2024. V. 16. № 18. ID e202400726.
<https://doi.org/10.1002/CCTC.202400726>
63. *Gardner D.A., Clark R.T.* Catalytic process for preparing ethyl amines // Patent US № 4255357A 1980.
64. *Martinez P.J.V., Fowlkes R.L.* Synthesis of lower alkyl amines // Patent US № 4314084A February 1982.
65. *Baiker A.* Utilization of carbon dioxide in heterogeneous catalytic synthesis // Appl. Organomet. Chem. 2000. V. 14. № 12. P. 751–762.
[https://doi.org/10.1002/1099-0739\(200012\)14:12<751::AID-AOC85>3.0.CO;2-J](https://doi.org/10.1002/1099-0739(200012)14:12<751::AID-AOC85>3.0.CO;2-J)
66. *Hayes K.S.* Industrial processes for manufacturing amines // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 221. № 1–2. P. 187–195.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00813-4](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00813-4)
67. *Yue C., Gu L., Zhang Z., Wei X., Yang H.* Nickel- and cobalt-based heterogeneous catalytic systems for selective primary amination of alcohol with ammonia // Arab. J. Chem. 2022. V. 15. № 6. ID103865.
<https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2022.103865>
68. *Jeon H.Y., Shin C.H., Jung H.J., Hong S.B.* Catalytic evaluation of small-pore molecular sieves with different framework topologies for the synthesis of methylamines // Appl. Catal. A: Gen. 2006. V. 305. № 1. P. 70–78.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2006.02.044>
69. *Qiao Y., Wu P., Xiang X., Yang M., Wang Q., Tian P., Liu Z.* SAPO-34 synthesized with n-butylamine as a template and its catalytic application in the methanol amination reaction // Chin. J. Cat. 2017. V. 38. № 3. P. 574–582.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(17\)62775-X](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(17)62775-X)
70. *Liu Z., Wang Q., Liu S., Yang M., Fan D., Zhu D., Tian P.* Synthesis of SAPO-34 by utilizing spent indust-

- rial MTO catalyst and their catalytic applications // *Mat. Today Sust.* 2023. V. 21. ID100302.
<https://doi.org/10.1016/J.MTSUST.2022.100302>
71. *Wu P., Yang M., Zhang W., Zeng S., Gao M., Xu S., Tian P., Liu Z.* Silicoaluminophosphate molecular sieve DNL-6: Synthesis with a novel template, N,N'-dimethylethylenediamine, and its catalytic application // *Chin. J. Cat.* 2018. V. 39. № 9. P. 1511–1519.
[https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63122-5](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63122-5)
72. *Tijsebaert B., Yilmaz B., Müller U., Gies H., Zhang W., Bao X., Xiao F. S., Tatsumi T., De Vos D.* Shape-selective synthesis of methylamines over the RRO zeolite Al-RUB-41 // *J. Catal.* 2011. V. 278. № 2. P. 246–252.
<https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2010.12.010>
73. *Wang T., Ibañez J., Wang K., Fang L., Sabbe M., Michel C., Paul S., Pera-Titus M., Sautet P.* Rational design of selective metal catalysts for alcohol amination with ammonia // *Nat. Catal.* 2019. V. 2. № 9. P. 773–779.
<https://doi.org/10.1038/s41929-019-0327-2>
74. *Kita Y., Kuwabara M., Yamadera S., Kamata K., Hara M.* Effects of ruthenium hydride species on primary amine synthesis by direct amination of alcohols over a heterogeneous Ru catalyst // *Chem. Sci.* 2020. V. 11. № 36. P. 9884–9890.
<https://doi.org/10.1039/D0SC03858J>
75. *Gao X., Sahsah D., Heyden A., Bond J.Q.* Analysis of thermodynamics, kinetics, and reaction pathways in the amination of secondary alcohols over Ru/SiO₂ // *J. Catal.* 2023. V. 424. P. 74–90.
<https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2023.05.003>
76. *Verma R., Jing Y., Liu H., Aggarwal V., Kumar Goswami H., Bala E., Ke Z., Kumar Verma P.* Employing ammonia for diverse amination reactions: recent developments of abundantly available and challenging nitrogen sources // *Eur. J. Org. Chem.* 2022. V. 2022. № 25. ID e202200298.
<https://doi.org/10.1002/EJOC.202200298>
77. *Gunananthan C., Milstein D.* Selective synthesis of primary amines directly from alcohols and ammonia // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. № 45. P. 8661–8664.
<https://doi.org/10.1002/ANIE.200803229>
78. *Best F., Mundstock A., Richter H., Kjølling P.A., Hindricks K.D.J., Huang A., Behrens P., Caro J.* Controlled methylamine synthesis in a membrane reactor featuring a highly steam selective K⁺-LTA membrane // *Micro. Mesop. Mat.* 2022. V. 337. ID111920.
<https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2022.111920>
79. *Irrgang T., Kempe R.* Transition-metal-catalyzed reductive amination employing hydrogen // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. № 17. P. 9583–9674.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00248>
80. *Luo D., He Y., Yu X., Wang F., Zhao J., Zheng W., Jiao H., Yang Y., Li Y., Wen X.* Intrinsic mechanism of active metal dependent primary amine selectivity in the reductive amination of carbonyl compounds // *J. Catal.* 2021. V. 395. P. 293–301.
<https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2021.01.016>
81. *Kim J.E., Choi S., Balamurugan M., Jang J.H., Nam K.T.* Electrochemical C–N bond formation for sustainable amine synthesis // *Trends. Chem.* 2020. V. 2. № 11. P. 1004–1019.
<https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.09.003>
82. *Lehnher D., Lam Y.H., Nicastri M.C., Liu J., Newmann J.A., Regalado E.L., Dirocco D.A., Rovis T.* Electrochemical synthesis of hindered primary and secondary amines via proton-coupled electron transfer // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. № 1. P. 468–478.
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b10870>
83. *Wu S., Huang X., Zhang H., Wei Z., Wang M.* Efficient electrochemical hydrogenation of nitroaromatics into arylamines on a CuCo₂O₄ spinel cathode in an alkaline electrolyte // *ACS Catal.* 2022. V. 12. № 1. P. 58–65.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.1c03763>
84. *Zhang D., Chen J., Hao Z., Jiao L., Ge Q., Fu W.-F., Lv X.-J.* Highly efficient electrochemical hydrogenation of acetonitrile to ethylamine for primary amine synthesis and promising hydrogen storage // *Chem. Catalysis.* 2021. V. 1. № 2. P. 393–406.
<https://doi.org/10.1016/j.chechat.2021.03.012>
85. *Wu D., Li J., Yao L., Xie R., Peng Z.* An electrochemical ethylamine/acetonitrile redox method for ambient hydrogen storage // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021. V. 13. № 46. P. 55292–55298.
<https://doi.org/10.1021/acsami.1c20498>
86. *Wu Y., Jiang Z., Lin Z., Liang Y., Wang H.* Direct electrosynthesis of methylamine from carbon dioxide and nitrate // *Nat. Sust.* 2021. V. 4. № 8. P. 725–730.
<https://doi.org/10.1038/s41893-021-00705-7>
87. *Rooney C.L., Wu Y., Tao Z., Wang H.* Electrochemical reductive N-methylation with CO₂ enabled by a molecular catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. № 47. P. 19983–19991.
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c10863>
88. *Tao Z., Rooney C.L., Liang Y., Wang H.* Accessing organonitrogen compounds via C–N coupling in electrocatalytic CO₂ reduction // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. № 47. P. 19630–19642.
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c10714>
89. *Rooney C.L., Wu Y., Tao Z., Wang H.* Electrochemical N-methylation with CO₂ enabled by a molecular catalyst // *J. Am. Chem. Soc.* 2021. V. 143. № 47. P. 19983–19991.
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c10863>
90. *Tao Z., Wu Y., Wu Z., Shang B., Rooney C., Wang H.* Cascade electrocatalytic reduction of carbon dioxide and nitrate to ethylamine // *J. Ener. Chem.* 2022. V. 65. P. 367–370.
<https://doi.org/10.1016/J.JECHEM.2021.06.007>

91. *Jia R., Liu H., Li S., Lian Y., Dai Y., Wang Y.* A kinetic study on the electrochemical hydrogenation of N,N-dimethylformamide to trimethylamine // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2020. V. 15. № 5. P. 3914–3921. <https://doi.org/10.20964/2020.05.39>
92. *Slabu I., Galman J.L., Lloyd R.C., Turner N.J.* Discovery, engineering, and synthetic application of transaminase biocatalysts // *ACS Catal.* 2017. V. 7. № 12. P. 8263–8284. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02686.93>
93. *Grogan G.* Synthesis of chiral amines using redox biocatalysis // *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2018. V. 43. P. 15–22. <https://doi.org/10.1016/J.CBPA.2017.09.008>
94. *Fuchs M., Tauber K., Sattler J., Lechner H., Pfeffer J., Kroutil W., Faber K.* Amination of benzylic and cinnamic alcohols via a biocatalytic, aerobic, oxidation–transamination cascade // *RSC Adv.* 2012. V. 2. № 15. P. 6262–6265. <https://doi.org/10.1039/C2RA20800H>
95. *Schätzle S., Steffen-Munsberg F., Thontowi A., Höhne M., Robins K., Bornscheuer U.T.* Enzymatic asymmetric synthesis of enantiomerically pure aliphatic, aromatic and arylaliphatic amines with (R)-selective amine transaminases // *Adv. Synth. Catal.* 2011. V. 353. № 13. P. 2439–2445. <https://doi.org/10.1002/ADSC.201100435>
96. *Gomm A., O'Reilly E.* Transaminases for chiral amine synthesis // *Curr. Opin. Chem. Biol.* 2018. V. 43. P. 106–112. <https://doi.org/10.1016/J.CBPA.2017.12.007>
97. *Guo F., Berglund P.* Transaminase biocatalysis: optimization and application // *Green Chem.* 2017. V. 19. № 2. P. 333–360. <https://doi.org/10.1039/C6GC02328B>
98. *Knaus T., Böhmer W., Mutti F.G.* Amine dehydrogenases: efficient biocatalysts for the reductive amination of carbonyl compounds // *Green Chem.* 2017. V. 19. № 2. P. 453–463. <https://doi.org/10.1039/C6GC01987K>
99. *Dold S.M., Syldatk C., Rudat J.* Transaminases and their Applications // *Green Biocat.* 2016. P. 715–746. <https://doi.org/10.1002/9781118828083.CH29>
100. *Patil M.D., Grogan G., Bommarius A., Yun H.* Recent advances in ω -transaminase-mediated biocatalysis for the enantioselective synthesis of chiral amines // *Catal.* 2018. V. 8. № 7. ID254. <https://doi.org/10.3390/CATAL8070254>
101. *Inoue F., Kashihara M., Yadav M.R., Nakao Y.* Buchwald–Hartwig Amination of Nitroarenes // *Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. № 43. P. 13307–13309. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201706982>
102. *Pithani S., Malmgren M., Aurell C.J., Nikitidis G., Friis S.D.* Biphasic aqueous reaction conditions for process-friendly palladium-catalyzed C–N cross-coupling of aryl amines // *Org. Process Res. Dev.* 2019. V. 23. № 8. P. 1752–1757. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.9b00237>
103. *Tian X., Lin J., Zou S., Lv J., Huang Q., Zhu J., Huang S., Wang Q.* [Pd(IPr**R*)(acac)Cl]: efficient bulky Pd–NHC catalyst for Buchwald–Hartwig C–N cross-coupling reaction // *J. Organomet. Chem.* 2018. V. 861. P. 125–130. <https://doi.org/10.1016/J.JORGANCHEM.2018.02.035>
104. *Dennis J.M., White N.A., Liu R.Y., Buchwald S.L.* Pd-Catalyzed C–N coupling reactions facilitated by organic bases: mechanistic investigation leads to enhanced reactivity in the arylation of weakly binding amines // *ACS Catal.* 2019. V. 9. № 5. P. 3822–3830. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.9b00237>
105. *Panahi F., Daneshgar F., Haghghi F., Khalafi-Nezhad A.* Immobilized Pd nanoparticles on silica-starch substrate (PNP-SSS): Efficient heterogeneous catalyst in Buchwald–Hartwig C–N cross coupling reaction // *J. Organomet. Chem.* 2017. V. 851. P. 210–217. <https://doi.org/10.1016/J.JORGANCHEM.2017.09.037>
106. *Lim T., Byun S., Kim B.M.* Pd(PPh₃)₄-Catalyzed Buchwald–Hartwig amination of aryl fluorosulfonates with aryl amines // *Asian J Org Chem.* 2017. V. 6. № 9. P. 1222–1225. <https://doi.org/10.1002/AJOC.201700064>
107. *Chen Z., Zeng H., Girard S.A., Wang F., Chen N., Li C.-J.* Formal direct cross-coupling of phenols with amines // *Angew. Chem.* 2015. V. 127. № 48. P. 14695–14699. <https://doi.org/10.1002/ANGE.201506751>
108. *Veisi H., Sarachebol P., Hemmati S.* Palladium(II) anchored on polydopamine coated-magnetic nanoparticles (Fe₃O₄PDA@Pd(II))): a heterogeneous and core–shell nanocatalyst in Buchwald–Hartwig C–N cross coupling reactions // *Polyhedron.* 2018. V. 156. P. 64–71. <https://doi.org/10.1016/J.POLY.2018.09.019>
109. *Veisi H., Tamoradi T., Karmakar B., Hemmati S.* Green tea extract–modified silica gel decorated with palladium nanoparticles as a heterogeneous and recyclable nanocatalyst for Buchwald–Hartwig C–N cross-coupling reactions // *J. Phys. Chem. Sol.* 2020. V. 138. ID109256. <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2019.109256>
110. *Villatoro R.S., Belfield J.R., Arman H.D., Hernandez L.W., Simmons E.M., Garlets Z.J., Wisniewski S.R., Coombs J.R., Frantz D.E.* General Method for Ni–C–N cross-couplings of (hetero)aryl chlorides with anilines and aliphatic amines under homogeneous conditions using a dual-base strategy // *Organometallics.* 2023. V. 42. № 21. P. 3164–3172. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.3c00419>

111. *Liu R.Y., Dennis J.M., Buchwald S.L.* The quest for the ideal base: rational design of a nickel precatalyst enables mild, homogeneous C–N cross-coupling // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. № 9. P. 4500–4507. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c00286>
112. *Müller T.E., Beller M.* Metal-initiated amination of alkenes and alkynes† // *Chem. Rev.* 1998. V. 98. № 2. P. 675–703. <https://doi.org/10.1021/CR960433D>
113. *Eller K., Henkes E., Rossbacher R., Höke H.* Amines, Aliphatic. Ullmann's Enc. Ind. Chem. 2000. https://doi.org/10.1002/14356007.A02_001
114. *Kriven L.I., Cota D.J.* The ritter reaction // *Org. React.* 2011. P. 213–325. <https://doi.org/10.1002/0471264180.0R017.03>
115. *Chheda B.D., Pendergast J.G., Rangavajjula S., Trauth D.M.* Process for preparation of tertiary alkyl primary amines // Patent WO № 2014165586A2. 2014.
116. *Teter J.W.* Production of organic compounds containing nitrogen // Patent US № 2381470A. 1945.
117. *Yang Y., Wong N.I., Teo P.* Formal // *Eu. J. Org. Chem.* 2015. V. 2015. № 6. P. 1207–1210. <https://doi.org/10.1002/EJOC.201403654>
118. *Strom A.E., Hartwig J.F.* One-pot anti-markovnikov hydroamination of unactivated alkenes by hydro-zirconation and amination // *J. Org. Chem.* 2013. V. 78. № 17. P. 8909–8914. <https://doi.org/10.1021/jo401498w>
119. *Li Y., Marks T.J.* Organolanthanide-catalyzed intramolecular hydroamination/cyclization of amino-alkynes // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. V. 118. № 39. P. 9295–9306. <https://doi.org/10.1021/ja9612413>
120. *Ryu J.S., Li G.Y., Marks T.J.* Organolanthanide-catalyzed regioselective intermolecular hydroamination of alkenes, alkynes, vinylarenes, di- and trivinylarenes, and methylenecyclopropanes. Scope and mechanistic comparison to intramolecular cyclohydroaminations // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 41. P. 12584–12605. <https://doi.org/10.1021/ja035867m>
121. *Hölderich W.F., Heitmann G.* Synthesis of intermediate and fine chemicals on heterogeneous catalysts with respect to environmental protection // *Catal. Today.* 1997. V. 38. № 2. P. 227–233. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00071-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00071-0)
122. *Peterson J.O.H., Fales H.S.* Amines via the amination of olefins // Patent US № 4307250A. 1981.
123. *Peterson J.O.H., Fales H.S.* Amines via the amination of olefins // Patent US № M4375002A. 1983.
124. *Taglieber V., Hoelderich W., Kummer R., Mross W.D., Saladin G.* Production of amines from an olefin and ammonia or a primary or secondary amine // Patent US № 4929759A. 1990.
125. *Suryanarayanan N.* Alkyl Amines Market Size & Share Analysis — Growth Trends & Forecasts (2024–2029). <https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/alkylamines-market> (дата обращения 15.03.2024).
126. *Taglieber V., Hoelderich W., Kummer R., Mross W.D., Saladin G.* Preparation of tert-butylamine from isobutene // Patent US № 4929758A. 1990.
127. *Brudermüller M.* BASF completes capacity expansion for tertiary butylamine in Nanjing, China. <https://report.bASF.com> <https://www.bASF.com/jp/en/media/news-releases/global/2015/09/capacit-expansion-tba-nanjing.html> (дата обращения 15.05.2024).
128. *Mizuno N., Tabata M., Uematsu T., Iwamoto M.* 1.8 Direct amination of lower alkenes with ammonia over zeolite catalysts // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1994. V. 90. № C. P. 71–76. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)61801-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)61801-7)
129. *Deeba M., Ford M.E., Johnson T.A.* Direct amination of ethylene by zeolite catalysis // *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987. № 8. P. 562–563. <https://doi.org/10.1039/C39870000562>
130. *Deeba M., Ford M.E.* Direct amination of olefins: A comparative study over erionite and Y zeolites // *Zeolites.* 1990. V. 10. № 8. P. 794–797. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(90\)90064-X](https://doi.org/10.1016/0144-2449(90)90064-X)
131. *Ho C.R., Bettinson L.A., Choi J., Head-Gordon M., Bell A.T.* Zeolite-catalyzed isobutene amination: mechanism and kinetics // *ACS Catal.* 2019. V. 9. № 8. P. 7012–7022. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01799>
132. *Hares K., Wegener H.W., Roth T.F.H., Reichert R., Vogt D., Seidensticker T.* Primary amines from alkenes and carbonyl compounds: highly selective hydrogenation of oximes using a homogeneous Ru-catalyst // *Catal. Sci. Technol.* 2024. V. 14. № 10. P. 2940–2950. <https://doi.org/10.1039/D4CY00368C>
133. *Du Y.D., Chen B.H., Shu W.* Direct access to primary amines from alkenes by selective metal-free hydroamination // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021. V. 60. № 18. P. 9875–9880. <https://doi.org/10.1002/ANIE.202016679>
134. *Masahide Y., Ryuji K., Hiroshi T., Daigo U., Kazuaki I., Koutaro J., Tsutomu S., Toshiaki Y.* Redox-photosensitized aminations of 1,2-a-1,3-cycloalkadienes, arylcyclopropanes, and quadricyclane with ammonia // *J. Org. Chem.* 2003. V. 68. № 20. P. 7618–7624. <https://doi.org/10.1021/jo030053>
135. *Khedkar V., Tillack A., Benisch C., Melder J.P., Beller M.* Base-catalyzed hydroamination of ethylene with diethylamine // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2005. V. 241. № 1–2. P. 175–183. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2005.06.068>

136. *Boehling R., Steinbrenner U., Funke F., Dier R.* Method for producing amines by means of olefin amination in the presence of unsaturated nitrogen compounds // Patent WO № 03042156A1. 2003.
137. *Reznichenko A.L., Nguyen H.N., Hultsch K.C.* Asymmetric intermolecular hydroamination of unactivated alkenes with simple amines // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. № 47. P. 8984–8987.
<https://doi.org/10.1002/ANIE.201004570>
138. *Funke F., Steinbrenner U., Boehling R.* Method for producing dialkyl ethyl amines from dialkyl amines and ethylene // Patent WO № 03042155A2. 2003.
139. *Miller D.C., Ganley J.M., Musacchio A.J., Sherwood T.C., Ewing W.R., Knowles R.R.* Anti-markovnikov hydroamination of unactivated alkenes with primary alkyl amines // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. № 42. P. 16590–16594.
<https://doi.org/10.1021/jacs.9b08746>
140. *Kurtz A.N.* Production of methylamines // Patent US № 3444203A. 1969.
141. *Dement'ev K.I., Dementeva O.S., Ivantsov M.I., Kulikova M.V., Magomedova M.V., Maximov A.L., Lyadov A.S., Starozhitskaya A.V., Chudakova M.V.* Promising approaches to carbon dioxide processing using heterogeneous catalysts (a review) // *Petrol. Chemistry.* 2022. V. 62. № 5. P. 445–474.
<https://doi.org/10.1134/S0965544122050012>
142. *Kulikova M.V., Khadzhiev S.N.* Metal-containing nano-dispersions as Fischer–Tropsch catalysts in three-phase slurry reactors // *Petrol. Chemistry.* 2017. V. 57. № 12. P. 1173–1176.
<https://doi.org/10.1134/S0965544117060202>
143. *Kulikova M.V.* The new Fischer–Tropsch process over ultrafine catalysts // *Catal. Today.* 2020. V. 348. P. 89–94.
<https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2019.09.036>
144. *Corbin D.R., Schwarz S., Sonnichsen G.C.* Methylamines synthesis: A review // *Catal. Today.* 1997. V. 37. № 2. P. 71–102.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)00003-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)00003-5)
145. *Kliger G.A., Glebov L.S., Popova T.P., Marchevskaya E.V., Berezkin V.G., Loktev S.M.* Carbon number distribution and the chain-growth mechanism of products in the modified Fischer–Tropsch synthesis on a reduced promoted fused magnetite catalyst // *J. Catal.* 1988. V. 111. № 2. P. 418–420.
[https://doi.org/10.1016/0021-9517\(88\)90100-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(88)90100-5)
146. *Gredig S.V., Koeppel R.A., Baiker A.* Comparative study of synthesis of methylamines from carbon oxides and ammonia over Cu/Al₂O₃ // *Catal. Today.* 1996. V. 29. № 1–4. P. 339–342.
[https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00301-0](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00301-0)
147. *European Commission.* EDGAR — The emissions database for global atmospheric research.
[https://edgar.jrc.ec.europa.eu/country_profile/ WORLD \(дата обращения — 19.05.2024\).](https://edgar.jrc.ec.europa.eu/country_profile/ WORLD (дата обращения — 19.05.2024).)
148. *Vogt E.T.C., Weckhuysen B.M.* The refinery of the future // *Nature.* 2024. V. 629. № 8011. P. 295–306.
<https://doi.org/10.1038/s41586-024-07322-2>
149. *Hoeppe P.* Trends in weather related disasters — Consequences for insurers and society // *Weather Clim. Extrem.* 2016. V. 11. P. 70–79.
<https://doi.org/10.1016/J.WACE.2015.10.002>
150. *Achakulwisut P., Erickson P., Guivarch C., Schaeffer R., Brutschin E., Pye S.* Global fossil fuel reduction pathways under different climate mitigation strategies and ambitions // *Nat. Com.* 2023. V. 14. № 1. P. 1–15.
<https://doi.org/10.1038/s41467-023-41105-z>
151. *Jaccard M.* Sustainable fossil fuels: the unusual suspect in the quest for clean and enduring energy. Cambridge University Press. 2006.
152. *Crippa M., Guizzardi D., Solazzo E., Muntean M., Schaaf E., Monforti-Ferrario F., Banja M., Olivier J.G.J., Grassi G., Rossi S., Vignati E.* GHG Emissions of All World Countries. 2021 Report, EUR30831 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg.
<https://doi.org/10.2760/173513>
153. *Shugurov M.* International cooperation on climate research and green technologies in the face of sanctions: The case of Russia // *Green Fin.* 2023. V. 5. № 2. P. 102–153.
<https://doi.org/10.3934/GF.2023006>
154. *Liu S., Wang M., Cheng Q., He Y., Ni J., Liu J., Yan C., Qian T.* Turning waste into wealth: sustainable production of high-value-added chemicals from catalytic coupling of carbon dioxide and nitrogenous small molecules // *ACS Nano.* 2022. V. 16. № 11. P. 17911–17930.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.2c09168>
155. *Blay-Roger R., Nawaz M.A., Baena-Moreno F.M., Bobadilla L.F., Reina T.R., Odriozola J.A.* Tandem catalytic approaches for CO₂ enriched Fischer–Tropsch synthesis // *Prog. Energy Combust. Sci.* 2024. V. 103. ID101159.
<https://doi.org/10.1016/J.PECS.2024.101159>
156. *Meng W., de Jong B.C.A., van de Bovenkamp H.V., Boer G.J., Leendert Bezemer G., Julian Dugulan A., Xie J.* Selectivity control between reverse water-gas shift and fischer-tropsch synthesis in carbon-supported iron-based catalysts for CO₂ hydrogenation // *Chem. Eng. J.* 2024. V. 489. ID151166.
<https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2024.151166>
157. *Murciano R., Serra J.M., Martínez A.* Direct hydrogenation of CO₂ to aromatics via Fischer–Tropsch route over tandem K–Fe/Al₂O₃+H–ZSM-5 catalysts: Influence of zeolite properties // *Catal. Today.* 2024. V. 427. ID114404.
<https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2023.114404>
158. *Gredig S.V., Koeppel R.A., Baiker A.* Synthesis of methylamines from carbon dioxide and ammonia //

- J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1995. № 1. P. 73–74.
<https://doi.org/10.1039/C39950000073>
159. *Gredig S.V., Maurer R., Koeppel R.A., Baiker A.* Copper-catalyzed synthesis of methylamines from CO_2 , H_2 and NH_3 . Influence of support // J. Mol. Catal. A: Chem. 1997. V. 127. № 1–3. P. 133–142.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(97\)00117-9](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(97)00117-9)
160. *Auer S.M., Gredig S.V., Köppel R.A., Baiker A.* Synthesis of methylamines from CO_2 , H_2 and NH_3 over Cu–Mg–Al mixed oxides // J. Mol. Catal. A: Chem. 1999. V. 141. № 1–3. P. 193–203.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(98\)00263-5](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(98)00263-5)
161. *Gredig S.V., Koeppel R.A., Baiker A.* Synthesis of methylamines from CO_2 , H_2 and NH_3 // Catalytic behaviour of various metal-alumina catalysts. Appl. Catal. A: Gen. 1997. V. 162. № 1–2. P. 249–260.
[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(97\)00107-5](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(97)00107-5)
162. *Beydoun K., Thenert K., Streng E.S., Brosinski S., Leitner W., Klankermayer J.* Selective synthesis of trimethylamine by catalytic N-methylation of ammonia and ammonium chloride by utilizing carbon dioxide and molecular hydrogen // Chem. Cat. Chem. 2016. V. 8. № 1. P. 135–138.
<https://doi.org/10.1002/CCTC.201501116>
163. *Kalck P., Urrutigoity M.* Tandem Hydroaminomethylation Reaction to Synthesize Amines from Alkenes // Chem. Rev. 2018. V. 118. № 7. P. 3833–3861.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00667>
164. *Knifton J.F.* Primary amine syntheses from syngas, olefins and ammonia // Catal. Today. 1997. V. 36. № 3. P. 305–310.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00225-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00225-8)
165. *Knifton J.F., Lin J.J.* Syngas reactions Part XV. Primary amine syntheses from olefins, syngas and ammonia // J. Mol. Catal. 1993. V. 81. № 1. P. 27–36.
[https://doi.org/10.1016/0304-5102\(93\)80020-U](https://doi.org/10.1016/0304-5102(93)80020-U)
166. *Zimmermann B., Herwig J., Beller M.* The first efficient hydroaminomethylation with ammonia: with dual metal catalysts and two-phase catalysis to primary amines // Angew. Chem. Int. Ed. 1999. V. 38. № 16. P. 2372–2375.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990816\)38:16<2372::AID-ANIE2372>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990816)38:16<2372::AID-ANIE2372>3.0.CO;2-H)
167. *Karakhanov E., Maksimov A., Kardasheva Y., Runova E., Zakharov R., Terenina M., Kenneally C., Arredondo V.* Methylformate as replacement of syngas in one-pot catalytic synthesis of amines from olefins // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. № 2. P. 540–547.
<https://doi.org/10.1039/C3CY00862B>
168. *Fuchs S., Rösler T., Grabe B., Kampwerth A., Meier G., Strutz H., Behr A., Vorholt A.J.* Synthesis of primary amines via linkage of hydroaminomethylation of olefins and splitting of secondary amines // Appl. Catal. A: Gen. 2018. V. 550. P. 198–205.
<https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2017.11.010>