

ПРИМЕНЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ АМИНОМЕТИЛИРОВАНИЯ

© Гаджиева Гюльсум Энвер гызы (а), Мамедбейли Эльдар Гусейнгулу оглу (b), Астанова Арзу Дамир гызы (с)

(а) Институт Нефтехимических процессов, Азербайджан, г. Баку; кандидат химических наук, вед.н.с. лаборатории «Изучение антимикробных свойств и биоповреждений» ИНХП, guslum.mete@mail.ru

(b) Институт Нефтехимических процессов, Азербайджан, г. Баку; д.х.н., зав. лабораторией «Изучение антимикробных свойств и биоповреждений» ИНХП, eldar_mamedbeyli@mail.ru

(с) Азербайджанский Государственный Педагогический Университет, Азербайджан, г. Баку; старший преподаватель кафедры «Органическая химия»

Аннотация. Редкоземельные металлы представляют собой группу из 17 элементов, включающая скандий, иттрий и лантаноиды (лантан, церий, празеодим, неодим, прометий, самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий, лютеций). Эти элементы проявляют между собой большое сходство химических и некоторых физических свойств, что объясняется почти одинаковым строением наружных электронных уровней их атомов. Все они являются металлами серебристо-белого цвета, при том все имеют сходные химические свойства (наиболее характерна степень окисления +3). Соединения редкоземельных элементов — металлов находят широкое применение в качестве катализаторов для различных химических процессов. Отмечается, что они используются для катализа реакций Дильса-Альдера, алкилирования, аминометилирования и ряда других реакций. В этой работе нами представлены результаты исследований в области применения комплексов редкоземельных металлов в качестве катализаторов реакции Манниха, а также показаны результаты собственных исследований авторов работы в области трехкомпонентной реакции аминометилирования с участием норборненилметанола, формальдегида и вторичных аминов. Рассмотрены основные преимущества и недостатки комплексов редкоземельных металлов в процессе их применения в различных каталитических процессах

Ключевые слова: комплексы редкоземельных металлов, катализаторы, биметаллический катализ, активность, селективность реакции.

APPLICATION OF RARE-EARTH METAL COMPOUNDS AS CATALYSTS OF THE AMINOMETHYLATION REACTION

© Hadjiyeva Gulsum Enver (a), Mammadbayli Eldar Huseynqulu (b), Astanova Arzu Damir (c)

- (a) Institute of Petrochemical Processes, Azerbaijan, Baku; Candidate of Chemical Sciences, Head of the N.S. Laboratory "Study of anti-microbial properties and bio-damage", guslum.mete@mail.ru
- (b) Institute of Petrochemical Processes, Azerbaijan, Baku; Doctor of Chemical Sciences, head. laboratories "Study of antimicrobial properties and biological damage" INHP, eldar_mamedbeyli@mail.ru
- (c) Azerbaijan State Pedagogical University, Azerbaijan, Baku; Senior Lecturer of the Department of Organic Chemistry

Abstract. Rare earth metals are a group of 17 elements, including scandium, yttrium and lanthanides (lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, promethium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutetium). These elements show a great similarity of chemical and some physical properties, which is explained by the almost identical structure of the outer electronic levels of their atoms. All of them are silver-white metals, while all have similar chemical properties (the most characteristic oxidation state is +3). Compounds of rare earth elements - metals are widely used as catalysts for various chemical processes. It is noted that they are used to catalyze Diels-Alder reactions, alkylation, aminomethylation, and a number of other reactions. In this paper, we present the results of studies in the field of using rare-earth metal complexes as catalysts for the Mannich reaction, and also show the results of our own studies of the authors of the work in the field of a three-component aminomethylation reaction involving norbornenylmethanol, formaldehyde, and secondary amines. The main advantages and disadvantages of complexes of rare earth metals in the course of their application in various catalytic processes are considered.

Key words: complexes of rare earth metals, catalysts, bimetallic catalysis, activity, reaction selectivity.

Соли и комплексные соединения находят широкое применение в качестве катализаторов для различных химических реакций, о чем свидетельствуют многочисленные литературные сообщения [1-5]. В представленной статье нами рассмотрены результаты исследований в области применения соединений редкоземельных металлов в качестве катализаторов реакций аминометилирования (Манниха), а также показаны результаты собственных исследований.

Так, в работе [6] подробно описаны каталитические асимметричные син-селективные реакции нитро-Манниха, промотированные гетеробиметаллическими комплексами Cu/Sm/двухъядерные основания Шиффа, демонстрирующие

эффективность бифункционального катализа гетеробиметаллический переходный металл/редкоземельный металл. Система первого поколения, приготовленная из $\text{Cu}(\text{OAc})_2/\text{Sm}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$ /основание Шиффа в мольном соотношении 1:1:1 с добавкой ахирального фенола, частично удалась для получения аддукта син-селективной каталитической асимметричной нитро-Манниха реакции. Объем субстрата и ограничения системы первого поколения оставались проблематичными. После механических исследований ката-

лизатора, приготовленного из $\text{Sm}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$, авторы повторно оптимизировали способ приготовления катализатора, и при этом катализатор, полученный из $\text{Sm}5\text{O}(\text{O}-i\text{-Pr})_{13}$, показал более широкую универсальность субстрата, а также более высокую реакционную способность и стереоселективность по сравнению с $\text{Sm}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$. Оптимальная система с $\text{Sm}5\text{O}(\text{O}-i\text{-Pr})_{13}$ была применима к различным ароматическим, гетероароматическим и разветвленным алифатическим N-Вос имидам, давая продукты с 66-99% ee и син/анти = >20:1-13:1. Каталитический асимметричный синтез немонаприда также продемонстрирован с использованием катализатора, полученного из $\text{Sm}5\text{O}(\text{O}-i\text{-Pr})_{13}$.

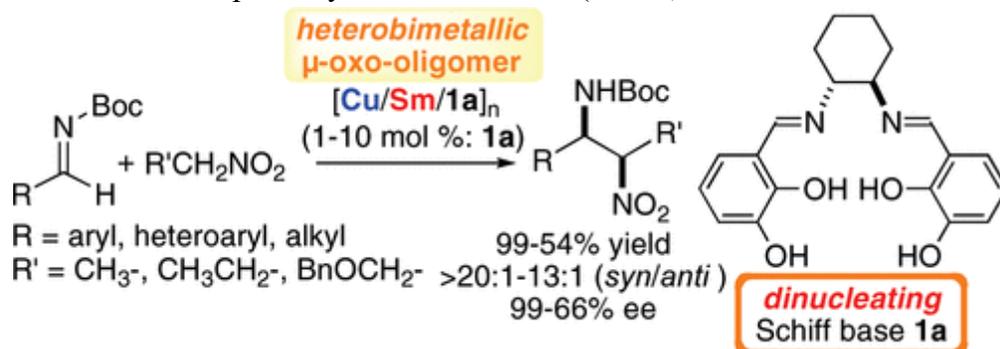
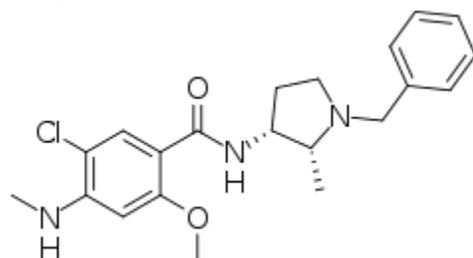


Схема 1. Реакция нитро-Манниха в присутствии комплекса самария

Полученный продукт является ключевым соединением в синтезе немонаприда – антипсихотического препарата



немонаприд

В работе [7] описаны син-селективные каталитические асимметричные реакции нитро-Манниха с использованием гетеробиметаллического комплекса Cu/Sm/основание Шиффа. Настоящий подход дополняет описанные ранее методы, и продукты были получены с высокой син-селективностью (>20:1), выходом (99-62%) и энантиоселективностью (98-83% ee). Оба металла Cu и Sm, соответствующим образом выровненные в двудерном лиганде с основанием Шиффа, были необходимы для реализации высокой син-селективности.

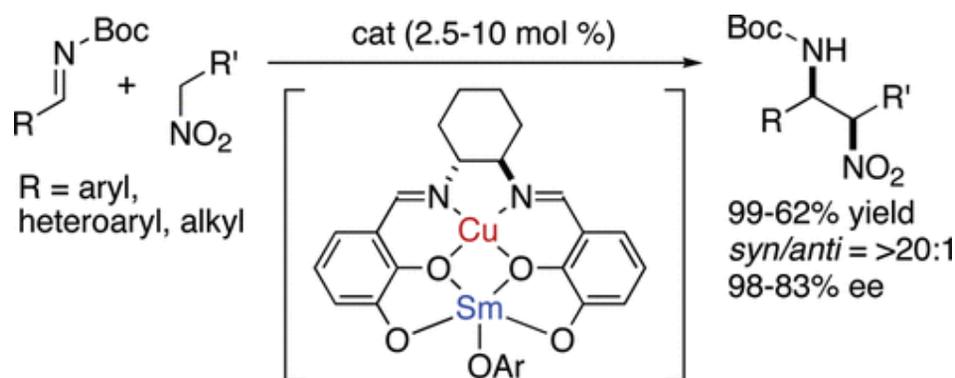


Схема 2. Реакция нитро-Манниха в присутствии двудерного диметаллического комплекса на основе самария

Описана каталитическая асимметричная реакция нитро-Манниха (аза-Генри) с гетеробиметаллическими катализаторами редкоземельного металла/щелочного металла [8]. Гетеробиметаллический катализатор Yb/K, собранный с помощью лиганда на основе амида, способствует протеканию асимметричной нитро-реакции Манниха с образованием энантиобогащенных *анти*-β-нитроаминов с ее до 86%. Легкое снижение нитрофункциональности позволило получить эффективный доступ к оптически активным 1,2-диаминам.

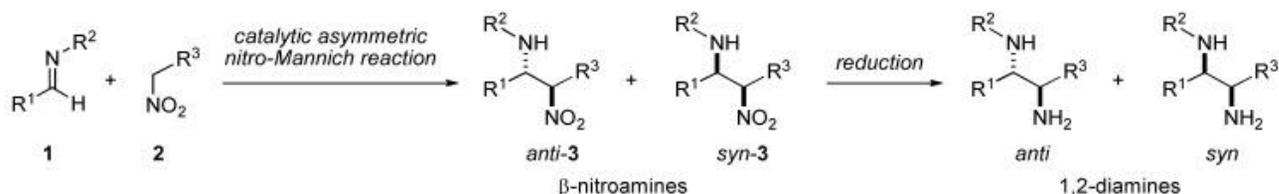


Схема 3. Каталитическая реакция нитро-Манниха для синтеза 1,2-диаминов

Авторы работы изучили влияние различных факторов реакции на выход и энантиоселективность аддукта (табл. 1)

Таблица 1.

Влияние различных параметров реакции на выход и селективность реакции нитро-Манниха

Редкоземельный металл	Щелочной металл	Время, ч.	Выход, %	dr (анти/син)	ee (анти), %
Nd ₅ O(O- <i>i</i> -Pr) ₁₃	Na	21	87	3.7/1	0
Nd ₅ O(O- <i>i</i> -Pr) ₁₃	Li	21	следы	-	-
Nd ₅ O(O- <i>i</i> -Pr) ₁₃	K	21	следы	-	-
La(O- <i>i</i> -Pr) ₃	Na	19	72	7.2/1	7
Sm(O- <i>i</i> -Pr) ₃	Na	19	89	3.5/1	11
Gd(O- <i>i</i> -Pr) ₃	Na	19	80	4.4/1	8
Er(O- <i>i</i> -Pr) ₃	Na	19	83	5/1	3
Yb(O- <i>i</i> -Pr) ₃	Na	19	92	5.2/1	6

Каталитическое поведение Dy(OTf)₃, DyCl₃ и дифосфоната редкоземельного комплекса Dy(OTf)₂L₂(H₂O)₂ (OTf)(CH₃CN) (L=(*i*-PrO)₂PO)CH₂P(O)(*i*-PrO)₂) были изучены для реакций Манниха. Результаты показали, что выход 54%, 8% и 47% был получен для Dy(OTf)₃, [Dy(OTf)₂L₂(H₂O)₂] (OTf)(CH₃CN) и DyCl₃, соответственно. Показано, что среди двенадцати хлоридов редкоземельных элементов максимальный выход аддукта 61 % был достигнут при использовании [9].

Показано [10], что многие катализаторы на носителе применяются для реакции Манниха, но они имеют недостатки, заключающиеся в низком выходе, нестабильности скорости на носителе и длительном воздействии. Хлорид редкоземельного самария на носителе из диоксида кремния ($\text{SiO}_2\text{-OSmCl}_2$) был приготовлен реакцией кремнезема и хлорида редкоземельного самария в толуоле или CCl_4 . Было исследовано влияние различных условий реакции на выходы. Этот метод имеет преимущества стабильности поддерживаемой скорости, короткое время, мягкие условия, высокий выход, высокую селективность, простую обработку, экологически чистую процедуру и возможность повторного использования катализатора. Три компонента *n*-метоксиацетофенона, ароматические альдегиды и ароматические амины реагировали по одnoreакторной реакции Манниха и катализировались $\text{SiO}_2\text{-OSmCl}_2$ в этаноле при комнатной температуре. В результате синтезирован ряд новых β -аминокарбонильных соединений. Катализатор охарактеризован методами ИК и РФА, одновременно продукты определены методами ЯМР ^1H -спектроскопии и элементного анализа.

Трис[*N,N*-бис(триметилсилил)амидо]комплексы металлов 3-й группы, особенно иттрия и гадолиния, служили катализаторами присоединения орто-C–H-связи производных пиридина и *N*-гетероароматических соединений по двойной связи C=N неактивированных иминов с получением соответствующих аминотетраметиллированных продуктов [11]. Добавление каталитических количеств вторичных аминов, таких как дибензиламин, значительно улучшало каталитическую активность за счет образования смешанного лигированного комплекса, такого как $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}]_2\text{Y}(\text{NBn}_2)(\text{TGF})$. Кроме того, кинетические исследования с использованием выделенного комплекса 4 предоставил правдоподобный механизм реакции, посредством которого координация двух производных пиридина давала пента-координированные частицы в качестве ключевого этапа.

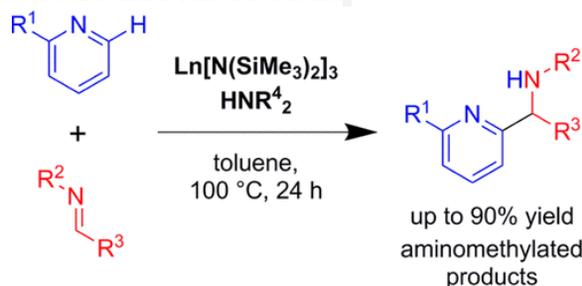


Схема 4. Реакция аминотетраметиллирования в присутствии комплексов металлов подгруппы лантана

Разработана новая методика аминотетраметиллирования терминальных ацетиленов *N,N,N',N'*-тетраметилметандиамином в присутствии переходных металлов и комплексов солей лантанидов. Методика обеспечивает образование соответствующих *N,N*-диметилпроп-2-ин-1-аминов с высоким выходом и селективностью [12].

Описана прямая каталитическая асимметричная реакция Манниха трихлорметилкетона в качестве донора, эквивалентного пропионату [13]. Новый комбинированный катализатор арилоксид лантана-*i*-Pr-пибокс + арилоксид лития оказался наиболее эффективным, способствуя реакции *N*-2-тиофенсульфонилиминов с трихлорметилкетонам. Аддукты *син*-Манниха были получены из различных арил-, гетероарил-, алкенил- и алкилиминов с выходом >99-72%, *син/анти* >30:1-8:1 и 98-92% ee (из пропионатно-эквивалентного донора). с использованием 2,5-10 мол. % катализатора. Аддукт Манниха превратился не только в сложный эфир, но и в полезные строительные блоки.

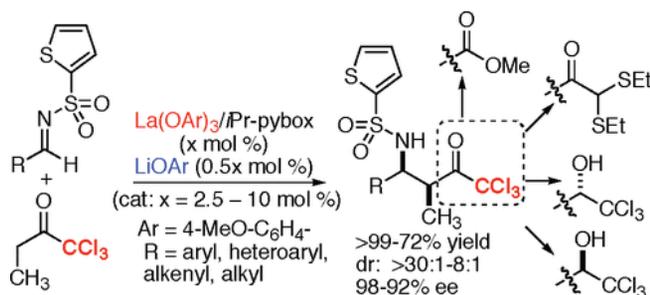


Схема 5. Реакция Манниха *N*-2-тиофенсульфонилиминов с трихлорметилкетонем в присутствии комплекса лантана

Описан высокоэффективный и энантиоселективный метод прямой асимметрической реакции дибензилмалоната с *N*-*tert*-бутоксикарбонилальдимидами в присутствии комплексов Yb(OTf)₃ и *i*-Pr-пибокса [14].

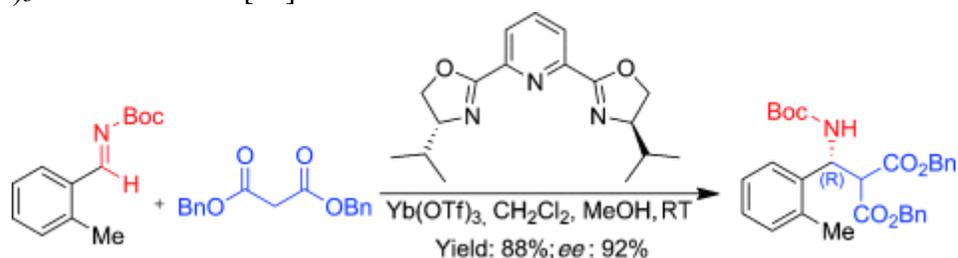
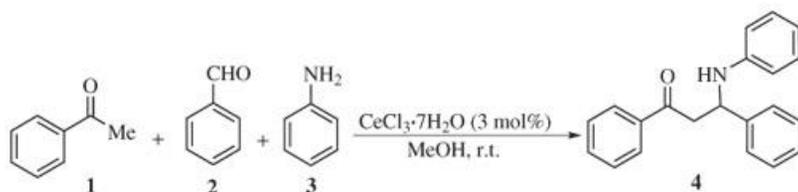


Схема 6. Асимметрическая реакция Манниха в присутствии комплекса иттербия

Авторы работы [15] продемонстрировали использование CeCl₃·7H₂O в качестве высокоэффективного катализатора одnoreакторной реакции Манниха для получения β-аминокарбонильных соединений с выходом от хорошего до превосходного в течение более короткого периода времени реакции. Процесс мягкий, эффективный, безвредный для окружающей среды с использованием небольшого количества катализатора.



Scheme 1. CeCl₃·7H₂O-catalyzed Mannich reaction.

Схема 7. Трехкомпонентная реакция Манниха в присутствии комплекса церия

Таким образом, из представленного обзора результатов исследований в области применения комплексов редкоземельных металлов в реакции аминотетирования следует, что эти соединения являются весьма востребованными катализаторами для реакций Манниха. В этой связи в наших исследованиях в качестве катализатора был использован гексагидрат нитрата самария (III) Sm(NO₃)₃·6H₂O, являющийся коммерческим продуктом и имеющий температуру плавления 79⁰C и плотность 2,375 г/см³. В качестве модельной реакции использовали трехкомпонентную реакцию Манниха с участием норборненилметанола, формальдегида и вторичных аминов (алифатических, алициклических и гетероциклических) [16-21]. Показано, что в присутствии этого катализатора выход образующегося аддукта выше, чем в случае использования хлорида меди (I).

ЛИТЕРАТУРА

1. Wu Y-H., Zhang L-Y., Wang N-X., Xing Y. Recent advances in the rare-earth metal triflates-catalyzed organic reactions // *Catalysis Reviews. Science and Engineering*. 2022. Vol. 64. N 4. pp. 679-715
2. van Koten G., Gossage R. Rare Earth Pincer Complexes: Synthesis, Reaction Chemistry, and Catalysis // *The Privileged Pincer-Metal Platform: Coordination Chemistry & Applications*. Stuttgart- Halle. 2016. B05. Pp 3-5
3. Pellissier H. Recent developments in enantioselective scandium-catalyzed transformations // *Coordination Chemistry Reviews*. 2016. Vol. 313. N 2. pp. 141-172
4. Kapileswar S. Recent progress in rare-earth metal-catalyzed sp^2 and sp^3 C–H functionalization to construct C–C and C–heteroelement bonds // *Organic Chemistry Frontiers*. 2022. Vol. 9. N 11. pp. 3102-3141
5. Yun M., Wang L., Shao J., Tian X. Recent Developments of Lewis Acid Catalysis: Lanthanoid Catalysts with Long Perfluoro-Chain in Organic Chemistry // *Current Organic Chemistry*. 2007. Vol. 11. N 6. pp. 559-576
6. Handa Sh., Gnanadesikan V., Matsunaga Sh. Heterobimetallic Transition Metal/Rare Earth Metal Bifunctional Catalysis: A Cu/Sm/Schiff Base Complex for *Syn*-Selective Catalytic Asymmetric Nitro-Mannich Reaction // *J. Amer. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132. N 13. pp. 4925-4932
7. Shinya H., Vijav G., Shigeki M., Shibasaki M. *syn*-Selective Catalytic Asymmetric Nitro-Mannich Reactions Using a Heterobimetallic Cu–Sm–Schiff Base Complex // *J. Amer. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. N 16. pp. 4900-4901
8. Nitabaru T., Kumagai N., Shibasaki M. Catalytic asymmetric nitro-Mannich reactions with a Yb/K heterobimetallic catalyst // *Molecules*. 2010. Vol. 15. N 3. pp. 1280-1290
9. Xiaodong Y., Yuan Y., Jieqiang W., Qionghu J. Mannich reactions catalyzed by rare earth diphosphonates and rare earth chlorides // *Industrial Catalysis*. 2009. Vol. 17. N 7. pp. 43-48
10. Xue-Lin M., Xiao-Yong Z., Sheng-Li Y., Li-Ping D. Synthesis of Multiaryl-substituted Mannich Base Catalysed by Silica-supported Rare Earth Samarium Chloride // *Chem. J. Chinese Universities*. 2013. Vol. 34. N 12. pp. 2759-2764
11. Nagae H., Shibata Y., Tsurugi H., Mashima K. Aminomethylation Reaction of *ortho*-Pyridyl C–H Bonds Catalyzed by Group 3 Metal Triamido Complexes // *J. Amer. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137. N 2. pp. 640-643
12. Shaibakova M.G., Titova I.G., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *N,N,N',N'*-tetramethylmethanediamine—A new reagent for aminomethylation of acetylenes // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2008. Vol. 44. pp. 11126-1129
13. Morimoto H., Gang L., Aoyama N., Matsunaga Sh. Lanthanum Aryloxide/Pybox-Catalyzed Direct Asymmetric Mannich-Type Reactions Using a Trichloromethyl Ketone as a Propionate Equivalent Donor // *J. Amer. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. N 31. pp. 9588-9589
14. Karimi B., Jafari E., Enders D. Highly Efficient Catalytic Enantioselective Mannich Reaction of Malonates with *N-tert*-Butoxycarbonyl Imines by Using Yb(OTf)₃/Pybox Catalysts at Room Temperature // *Chemistry. A European Journal*. 2013. Vol. 19. N 31. pp. 10142-10145

15. Kidwai M., Jahan A. Cerium Chloride (CeCl₃ center dot 7H₂O) as a Highly Efficient Catalyst for One-Pot Three-Component Mannich Reaction // Journal of the Brazilian Chemical Society. 2010. Vol. 21. N 12. pp. 2175-2179
16. Гаджиева Г.Э. Аминометоксипроизводные норборненилметанола как ингибиторы биокоррозии // Журнал практика противокоррозионной защиты. 2020. т. 25, № 1. с. 31-38.
17. Гаджиева Г.Э. Биологически активные производные норборнена: синтез бицикло (2.2.1)-гепт-5-ен-содержащих оснований Манниха // Химия в интересах устойчивого развития. 2021. № 4. с. 201-221
18. Гаджиева Г.Э. Ионные жидкости в реакциях аминотетилирования // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2020. № 4. с. 234-241
19. Hajiyeva G.E., Mammadbayli E.H., Ibrahimli S.I. Norbornene containing Mannich bases on the basis of cyclic amines. Processes of Petrochemistry and oil Refining. 2017. Vol. 18. No 4. pp. 331-340.
20. Hajiyeva G.E., Mammadbayli E.H., Ibrahimli S.I. Synthesis and properties of Mannich bases on the basis of norbornenylmethanol, aliphatic amines and benzaldehyde Processes of Petrochemistry and oil Refining. 2020. Vol. 21. No 1. pp. 36-44.
21. Hajiyeva G.E. Synthesis of Mannich bases based on norbornenylmethanol, cyclic amines and benzaldehyde and their antimicrobial activity. Azerbaijan Chemical Journal. 2019. No 3. pp. 68-74.

REFERENCES

1. Wu Y-H., Zhang L-Y., Wang N-X., Xing Y. Recent advances in the rare-earth metal triflates-catalyzed organic reactions // Catalysis Reviews. Science and Engineering. 2022. Vol. 64. N 4. pp. 679-715
2. van Koten G., Gossage R. Rare Earth Pincer Complexes: Synthesis, Reaction Chemistry, and Catalysis // The Privileged Pincer-Metal Platform: Coordination Chemistry & Applications. Stuttgart- Halle. 2016. B05. Pp 3-5
3. Pellissier H. Recent developments in enantioselective scandium-catalyzed transformations // Coordination Chemistry Reviews. 2016. Vol. 313. N 2. pp. 141-172
4. Kapileswar S. Recent progress in rare-earth metal-catalyzed sp² and sp³ C–H functionalization to construct C–C and C–heteroelement bonds // Organic Chemistry Frontiers. 2022. Vol. 9. N 11. pp. 3102-3141
5. Yun M., Wang L., Shao J., Tian X. Recent Developments of Lewis Acid Catalysis: Lanthanoid Catalysts with Long Perfluoro-Chain in Organic Chemistry // Current Organic Chemistry. 2007. Vol. 11. N 6. pp. 559-576
6. Handa Sh., Gnanadesikan V., Matsunaga Sh. Heterobimetallic Transition Metal/Rare Earth Metal Bifunctional Catalysis: A Cu/Sm/Schiff Base Complex for *Syn*-Selective Catalytic Asymmetric Nitro-Mannich Reaction // J. Amer. Chem. Soc. 2010. Vol. 132. N 13. pp. 4925-4932
7. Shinya H., Vijav G., Shigeki M., Shibasaki M. *syn*-Selective Catalytic Asymmetric Nitro-Mannich Reactions Using a Heterobimetallic Cu–Sm–Schiff Base Complex // J. Amer. Chem. Soc. 2007. Vol. 129. N 16. pp. 4900-4901

8. Nitabaru T., Kumagai N., Shibasaki M. Catalytic asymmetric nitro-Mannich reactions with a Yb/K heterobimetallic catalyst // *Molecules*. 2010. Vol. 15. N 3. pp. 1280-1290
9. Xiaodong Y., Yuan Y., Jieqiang W., Qionghu J. Mannich reactions catalyzed by rare earth diphosphonates and rare earth chlorides // *Industrial Catalysis*. 2009. Vol. 17. N 7. pp. 43-48
10. Xue-Lin M., Xiao-Yong Z., Sheng-Li Y., Li-Ping D. Synthesis of Multiaryl-substituted Mannich Base Catalysed by Silica-supported Rare Earth Samarium Chloride // *Chem. J. Chinese Universities*. 2013. Vol. 34. N 12. pp. 2759-2764
11. Nagae H., Shibata Y., Tsurugi H., Mashima K. Aminomethylation Reaction of *ortho*-Pyridyl C–H Bonds Catalyzed by Group 3 Metal Triamido Complexes // *J. Amer. Chem. Soc.* 2015. Vol. 137. N 2. pp. 640-643
12. Shaibakova M.G., Titova I.G., Ibragimov A.G., Dzhemilev U.M. *N,N,N',N'*-tetramethylmethanediamine—A new reagent for aminomethylation of acetylenes // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2008. Vol. 44. pp. 11126-1129
13. Morimoto H., Gang L., Aoyama N., Matsunaga Sh. Lanthanum Aryloxide/Pybox-Catalyzed Direct Asymmetric Mannich-Type Reactions Using a Trichloromethyl Ketone as a Propionate Equivalent Donor // *J. Amer. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129. N 31. pp. 9588-9589
14. Karimi B., Jafari E., Enders D. Highly Efficient Catalytic Enantioselective Mannich Reaction of Malonates with *N-tert*-Butoxycarbonyl Imines by Using Yb(OTf)₃/Pybox Catalysts at Room Temperature // *Chemistry. A European Journal*. 2013. Vol. 19. N 31. pp. 10142-10145
15. Kidwai M., Jahan A. Cerium Chloride (CeCl₃ center dot 7H₂O) as a Highly Efficient Catalyst for One-Pot Three-Component Mannich Reaction // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2010. Vol. 21. N 12. pp. 2175-2179
16. Гаджиева Г.Э. Аминометоксипроизводные норборненилметанола как ингибиторы биокоррозии // *Журнал практика противокоррозионной защиты*. 2020. т. 25, № 1. с. 31-38.
17. Гаджиева Г.Э. Биологически активные производные норборнена: синтез бицикло (2.2.1)-гепт-5-ен-содержщих оснований Манниха // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2021. № 4. с. 201-221
18. Гаджиева Г.Э. Ионные жидкости в реакциях аминометилирования // *Процессы нефтехимии и нефтепереработки*. 2020. № 4. с. 234-241
19. Hajiyeva G.E., Mammadbayli E.H., Ibrahimli S.I. Norbornene containing Mannich bases on the basis of cyclic amines. *Processes of Petrochemistry and oil Refining*. 2017. Vol. 18. No 4. pp. 331-340.
20. Hajiyeva G.E., Mammadbayli E.H., Ibrahimli S.I. Synthesis and properties of Mannich bases on the basis of norbornenylmethanol, aliphatic amines and benzaldehyde *Processes of Petrochemistry and oil Refining*. 2020. Vol. 21. No 1. pp. 36-44.
21. Hajiyeva G.E. Synthesis of Mannich bases based on norbornenylmethanol, cyclic amines and benzaldehyde and their antimicrobial activity. *Azerbaijan Chemical Journal*. 2019. No 3. pp. 68-74.