

УДК 544.354+66.095.253.73+547.541

## СИНТЕЗ МАЛИНОВОГО КЕТОНА АЛКИЛИРОВАНИЕМ ПО ФРИДЕЛЮ–КРАФТСУ С ИОННОЙ ЖИДКОСТЬЮ, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОЙ СУЛЬФОКИСЛОТАМИ В РОЛИ КАТАЛИЗАТОРА

© 2018 г. Wang Wang, Zhenzhen He, Conghao Li, Zhixiang You, Hongyun Guo\*  
College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China  
\*E-mail: guohy63@163.com

Поступила в редакцию 16.02.2017 г.

Работа посвящена исследованию реакции получения малинового кетона (МК) с использованием фенола и бутанола (4-гидроксипентанона-2) при участии  $\text{SO}_3\text{H}$ -функционализованных ионных жидкостей (ИЖ) в качестве катализаторов. Рассмотрено влияние таких факторов, как природа и количество ионной жидкости, продолжительность и температура реакции, соотношения реагентов. Выход малинового кетона составил 82.5% в оптимальных условиях реакции. Кроме того, ИЖ (3-сульфо)пропилтриамин бисульфат ( $[\text{TEA-PS}][\text{HSO}_4]$ ) может быть возвращена в цикл реакции до пяти раз без потери активности. Преимуществами рассматриваемого метода являются мягкие условия реакции, высокий выход целевого продукта, легкость выделения продукта, а также экологическая безопасность метода. Также в работе обсуждается предположительный механизм реакции.

**Ключевые слова:** фенол, 4-гидроксипентанон-2,  $\text{SO}_3\text{H}$ -функционализованный ионный жидкость, малиновый кетон, рециркуляция, механизм реакции.

DOI: 10.7868/S0028242118010082

### ВВЕДЕНИЕ

С развитием общества и улучшением качества жизни ароматы стали ее частью и находят применение для ароматизации товаров повседневного спроса, таких как чистящие вещества, парфюмерия, масла и даже продукты питания [1]. Одним из необходимых компонентов для удовлетворения растущего спроса на синтетические ароматы является малиновый кетон, который был открыт в 1957 г. Шинцем (Schinz) и Зайделем (Seidel) [2, 3] как основной компонент запаха красной малины, как это очевидно из названия соединения. Малиновый кетон имеет большой потенциал использования в парфюмерии, косметике и пищевом производстве в качестве добавки к сладким напиткам и конфетам. Кроме того, малиновый кетон играет важную роль в качестве сырья и чистого промежуточного продукта при синтезе лекарственных препаратов [4] и красителей [5]. Производные малинового кетона оказывают терапевтический эффект при лечении гриппа [6]. Поскольку содержание малинового кетона в природном сырье очень мало и составляет 1–4 мг/кг малины, стоит вопрос о его синтетическом получении [7, 8]. Существует большое число методов синтеза малинового кетона, катализаторы которых включают кислоты Льюиса,

такие как  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{BF}_3$  [9], кислоты Бренстеда, такие как  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HClO}_4$  [10], катионообменные смолы [11], мезопористые материалы [12], цеолиты [13, 14], молекулярные сита [15], а также сверхкритическую и субкритическую воду [16]. Жидкие кислотные катализаторы вызывают коррозию оборудования и приводят к загрязнению окружающей среды, а твердые кислоты быстро теряют активность вследствие коксования. Высокую эффективность имеют катионообменные смолы, однако они обладают низкой термостабильностью и легко загрязняются.

В литературе, однако, имеется небольшое количество публикаций, посвященных синтезу малинового кетона с использованием в качестве катализаторов ионных жидкостей – растворителей нового типа состоящих исключительно из ионов. Их использование представляет собой экологически безопасную альтернативу традиционным растворителям и привлекает большое внимание исследователей [17–23]. Среди последних достижений в области синтеза ИЖ находится метод получения специфических ИЖ предназначенных для конкретных применений, в которых функциональная группа ковалентно связана с катионом или анионом ИЖ, например, через атом N триэтиламина [24–26]. Если на катионе ИЖ ковалентно закреплена алкилсульфоновая группа, то ИЖ

будет выступать в роли сильной кислоты Бренстеда [27]. Такие  $\text{SO}_3\text{H}$ -функционализованные ИЖ имеют большой потенциал применения для замены традиционных гомогенных и гетерогенных кислотных катализаторов благодаря своей текучести, нелетучести, отсутствию коррозионной активности и несмешиваемости со многими органическими растворителями [28–30].

В настоящей работе мы обратились в первую очередь к эффективной и экологически безопасной реакции алкилирования фенола 4-гидроксипропаном-2 с использованием  $\text{SO}_3\text{H}$ -функционализованных ИЖ в качестве замены традиционных гомогенных и гетерогенных кислотных катализаторов. Также были оптимизированы и выбраны условия реакции. В работе также предложен механизм алкилирования фенола 4-гидроксипропаном-2.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы и реагенты.** Все использованные растворители и реагенты были приобретены у коммерческих поставщиков и использовались без дополнительной очистки, если не указано иное. Триэтиламин и 1,3-бутан султон

приобретены у компании Aladdin. Полученные продукты исследовали с использованием газовой хроматографии (Agilent 7890B; капиллярная колонка Agilent DB 5.30 м × 0.25 м × 0.25 мм; программа термостата колонок: 100 °С (5 мин), далее подъем до 250 °С со скоростью 5 °С/мин (10 мин); газ-носитель  $\text{N}_2$ ).

**Приготовление  $\text{SO}_3\text{H}$ -функционализованных ИЖ [31].** В стандартной процедуре приготовления [TEA-PS][X] смесь этилацетата (250 мл) и 1,3-бутан султона (0.5 моля) помещали в круглодонную колбу объемом 500 мл, после чего добавляли триэтиламин (0.5 моля). Полученную смесь тщательно перемешивали в течение 12 ч при 60 °С. Твердый продукт фильтровали и промывали этилацетатом (3 × 50 мл), после чего высушивали под вакуумом (70 °С, 0.1 МПа). После этого 0.1 моля цвиттериона растворяли в 50 мл деионизованной воды и добавляли по каплям 0.1 моля кислоты (серной, хлороводородной, *n*-толуолсульфоновой, фосфорной) при интенсивном перемешивании, а полученную смесь перемешивали в течение 8 ч при 70 °С. Дополнительную воду удаляли в роторном испарителе (70 °С, 0.1 МПа). Выход  $\text{SO}_3\text{H}$ -функционализованных ИЖ составлял порядка 68% (см. схему 1).

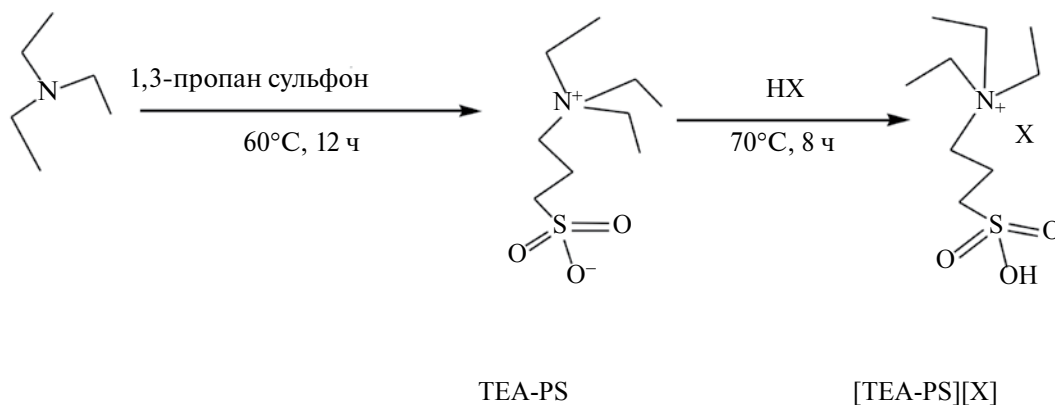


Схема 1. Процесс синтеза [TEA-PS][X] ( $\text{X}^- = \text{HSO}_4^-, \text{Cl}^-, \text{PTSA}^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-$ ).

**Характеристика ИЖ.** Приготовленные ИЖ были исследованы методами  $^1\text{H}$  ЯМР и  $^{13}\text{C}$  ЯМР.

**(3-Сульфо)пропилтриэтиламин бисульфат ([TEA-PS][ $\text{HSO}_4$ ])**  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  2.78 ~ 2.56 (м, 8H), 2.44 ~ 2.21 (м, 2H), 1.47 (dd,  $J = 9.1, 4.5$  Гц, 2H), 0.66 (с, 9H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  59.86, 54.46, 52.41, 47.59, 46.95, 29.97, 26.55, 16.88, 6.32.

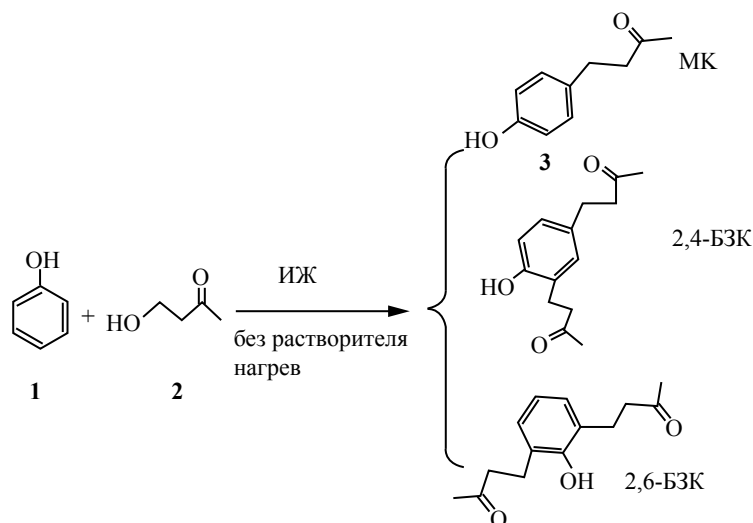
**(3-Сульфо)пропилтриэтиламин гидрохлорид ([TEA-PS][Cl])**  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  3.27 ~ 2.95 (м, 8H), 2.74 (t,  $J = 7.1$  Гц, 2H), 1.95 ~ 1.78 (м, 2H), 1.05 (t,  $J = 7.2$  Гц, 9H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  60.15, 54.74, 52.66, 47.94, 47.23, 30.25, 26.95, 17.20, 6.60.

**(3-Сульфо)пропилтриэтиламин *n*-толуолсульфонат ([TEA-PS][PTSA])**  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  7.39 (dd,  $J = 5.1, 3.0$  Гц, 2H), 7.04 (d,  $J = 4.8$  Гц, 2H), 3.02 ~ 2.78 (м, 8H), 2.65 (dd,  $J = 6.8, 4.0$  Гц, 3H), 1.94 ~ 1.83 (м, 2H), 1.80 ~ 1.66 (м, 2H), 0.91 (d,  $J = 3.9$  Гц, 9H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  142.19, 129.40, 125.36, 60.18, 54.75, 52.65, 47.96, 47.23, 20.45, 17.20, 6.57.

**(3-Сульфо)пропилтриэтиламин фосфат ([TEA-PS][ $\text{H}_2\text{PO}_4$ ])**  $^1\text{H}$  ЯМР (500 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  3.10 ~ 2.81 (м, 8H), 2.58 (t,  $J = 7.1$  Гц, 2H), 1.78 ~ 1.63 (м, 2H), 0.89 (t,  $J = 7.2$  Гц, 9H).  $^{13}\text{C}$  ЯМР (126 МГц,  $\text{D}_2\text{O}$ )  $\delta$  60.06, 54.69, 52.64, 47.84, 47.19, 30.24, 26.84, 17.14, 6.61.

**Процедура синтеза.** Фенол (**1**, 0.5 моль) и ИЖ (0.03 моль) помещали в трехгорлую круглодонную колбу с магнитной мешалкой и добавляли по каплям 4-гидроксибутанон-2 (**2**, 0.1 моль). Полученную смесь нагревали до 50 °С и перемешивали при помощи магнитной мешалки в течение 30 мин после окончания добавления 4-гидроксибутанона-2. После

завершения реакции по данным тонкослойной хроматографии (ТСХ) верхнюю органическую фазу декантировали от ИЖ и анализировали методом газовой хроматографии (ГХ). ИЖ восстанавливали из водного раствора путем упаривания воды при 70 °С под вакуумом в течение 6 ч и использовали в следующем цикле реакции (см. схему 2).



**Схема 2.** Синтез малинового кетона с использованием ИЖ. МК — малиновый кетон; 2,4-БЗК — 2,4-дизамещенный малиновый кетон; 2,6-БЗК — 2,6-дизамещенный малиновый кетон.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Влияние природы ИЖ.** Все эксперименты проводили при мольном отношении фенол/4-гидроксибутанон-2 = 5/1 по двум причинам: (1) чтобы избежать образования большого количества таких побочных продуктов, как олигомеры 1-бутен-2-кетон, 2,4-дизамещенный малиновый кетон; 2,6-дизамещенный малиновый кетон, дифенилкетон, изомеры малиновых кетонов; (2) для сведения к минимуму влияния воды, образующейся *in situ* при дегидратации 4-гидроксибутанона-2. В то же время небольшой избыток фенола достаточен для того, чтобы оказать решающее влияние на течение реакции алкилирования [32]. Влияние природы ионных жидкостей на каталитическую активность в процессе алкилирования фенола

4-гидроксибутанон-2 показано в таблице. Видно, что выход продукта при использовании в качестве катализатора ионной жидкости [TEA-PS][HSO<sub>4</sub>] (вариант 1) был несколько выше, чем при использовании других ионных жидкостей (варианты 2–4), что указывает на несколько большую анионную активность (HSO<sub>4</sub>) [33], поскольку серная кислота является сильной.

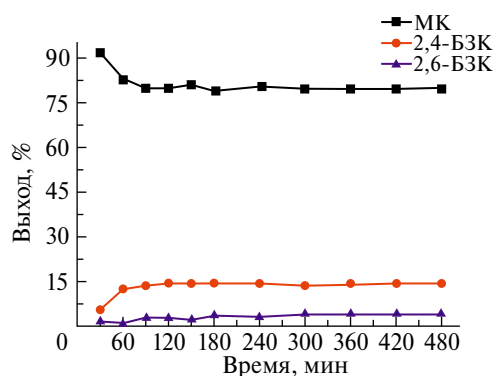
**Влияние времени реакции.** На рис. 1 показан выход различных продуктов реакции в зависимости от времени для алкилирования фенола 4-гидроксибутанон-2 при 50 °С с мольным отношением фенола к 4-гидроксибутанону-2 равным 5 : 1. На ранних стадиях реакции основными продуктами были МК, 2,4-БЗК и 2,6-БЗК, другие же продукты

Алкилирование фенола 4-гидроксибутанон-2 с использованием различных ИЖ<sup>а</sup>

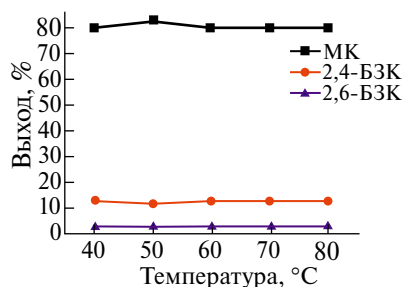
Вариант	ИЖ	Выход МК (%) <sup>б</sup>	Выход 2,4-БЗК (%) <sup>б</sup>	Выход 2,6-БЗК (%) <sup>б</sup>
1	[TEA-PS][HSO <sub>4</sub> ]	81.1	13.2	3.9
2	[TEA-PS][Cl]	77.5	18.3	3.2
3	[TEA-PS][PTSA]	80.1	14.5	3.9
4	[TEA-PS][H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	78.9	11.4	1.2

<sup>а</sup> Условия реакции: 50 °С, фенол/4-гидроксибутанон-2/ИЖ 5 : 1 : 0.03 моль/моль/моль, 5 ч.

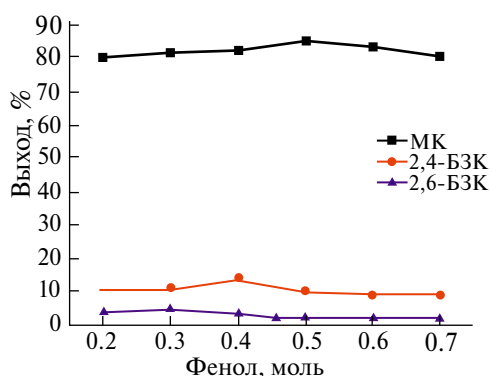
<sup>б</sup> Выход продукта определяли по данным ГХ.



**Рис. 1.** Влияние времени реакции алкилирования фенола 4-гидроксибутаном-2 на выход продуктов реакции. Условия: 50 °С, фенол/4-гидроксибутанон-2/ИЖ ([TEAPS][HSO<sub>4</sub>]) 5 : 1 : 0.3 моль/моль/моль.



**Рис. 2.** Влияние температуры реакции алкилирования фенола 4-гидроксибутаном-2 на выход продуктов реакции. Условия: фенол/4-гидроксибутанон-2/ИЖ ([TEAPS][HSO<sub>4</sub>]) 5 : 1 : 0.3 моль/моль/моль, 90 мин.



**Рис. 3.** Влияние количества фенола на выход реакции алкилирования фенола 4-гидроксибутаном-2. Условия: 0.1 моль 4-гидроксибутанона-2, 0.03 моль ИЖ, 50 °С, 90 мин.

были представлены в незначительных количествах. По мере протекания реакции доля МК снижалась, а доля 2,4-БЗК и 2,6-БЗК немного увеличивалась. На рис. 1 также видно, что равновесие реакции достигается через 180 мин. В процессе реакции ИЖ может хорошо смешиваться с реагентами и процесс протекает

в гомогенной фазе. После завершения добавления 4-гидроксибутанона-2 (в течение часа) содержание малинового кетона было наибольшим в течение следующих 30 мин, то есть 90 мин – это наилучшая продолжительность реакции. Эту продолжительность реакции мы будем считать оптимальной.

**Влияние температуры реакции.** Как видно на рис. 2, температура реакции составляла от 40 до 80 °С. Выход МК увеличивался в интервале температур 40–50 °С с максимумом при 50 °С, затем снижался и оставался неизменным при росте температуры. Возможная причина этого явления заключается в ускорении нежелательных явлений при слишком высокой температуре, что приводит к снижению выхода МК. Содержание 2,4-БЗК сначала немного растет, а потом остается неизменным, в то время как количество 2,6-БЗК постепенно снижается. Мы провели эксперименты и при более низкой температуре. При комнатной температуре фенол становится твердым, и эксперимент провести невозможно. При температуре ниже 40 °С ИЖ имеет высокую вязкость и низкую каталитическую активность, образования целевого продукта не происходит. Таким образом, наилучшей температурой реакции является 50 °С.

**Влияние соотношения реагентов.** Как показано на рис. 3, мы провели ряд экспериментов при постоянном содержании 4-гидроксибутанона-2 (0.1 моля) и пропорциональном росте содержания фенола в реакционной смеси. Выход МК при этом увеличивался и достигал максимума при соотношении реагентов, равном 5, а при дальнейшем росте этого соотношения выход целевого продукта снижался. Это может быть связано с тем, что слишком большое количество фенола разбавляет катализатор и, следовательно, снижает его активность. Максимум образования 2,4-БЗК при 0.4 моля фенола связан, вероятно, с избытком ионной жидкости: задействованы *орто*- и *пара*-положения, и количество 2,4-БЗК велико. При добавлении фенола ИЖ разбавляется, преимущественно играет роль *пара*-положение, и максимум образования МК приходится на 0.5 моля фенола. Если продолжать добавлять фенол, ИЖ слишком разбавляется, и каталитический эффект снижается. Было четко показано, что при максимальном выходе МК содержание 2,4-БЗК и 2,6-БЗК минимально. Таким образом, можно сделать вывод, что наилучшее молярное соотношение исходных реагентов фенол/4-гидроксибутанон-2 составляет 0.5 : 0.1.

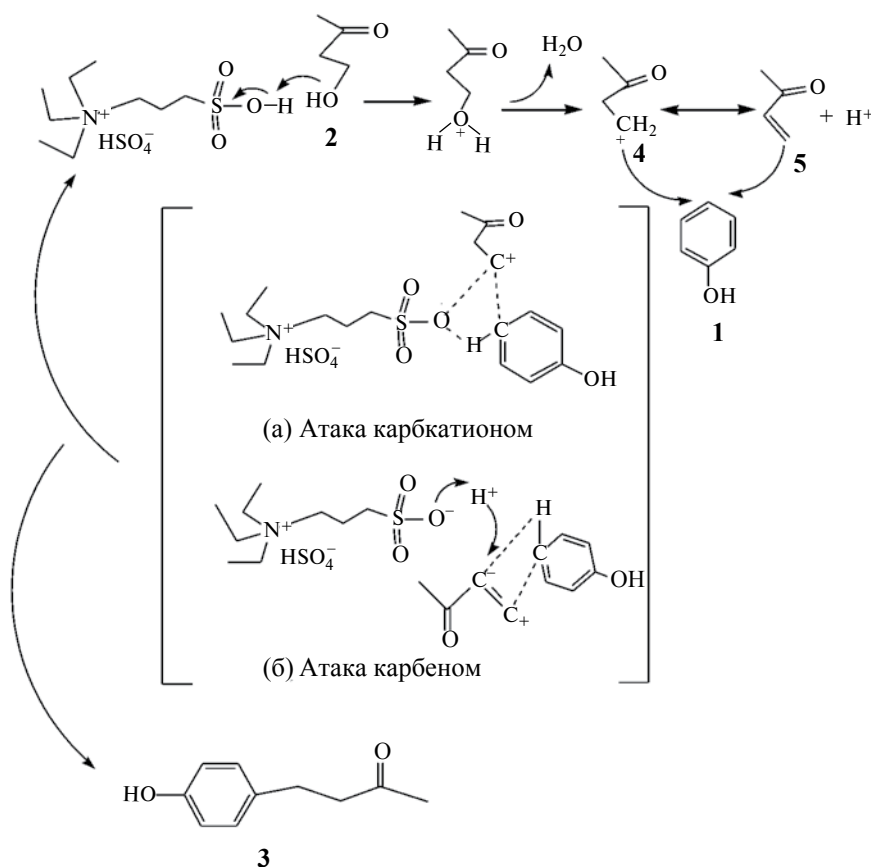
**Влияние количества ионной жидкости.** На рис. 4 видно, что содержание МК увеличивалось и достигало максимума при количестве катализатора (ИЖ) 0.02 моля, а затем несколько снижалось с ростом количества ИЖ. Аналогичным образом изменяются и количества 2,4-БЗК и 2,6-БЗК.

Побочные реакции также усиливаются при росте количества ионной жидкости, поэтому ее количество необходимо контролировать. Исходя из приведенных данных, наилучшее количество катализатора (ИЖ) составляет 0.02 моль.

**Рециркуляция ионных жидкостей.** Для проверки возможности рециркуляции ионных жидкостей мы провели восстановление катализатора (ИЖ). Поскольку в конце реакции выделяется слой ИЖ, мы можем легко выделить до 90% ИЖ путем декантации. Оставшееся количество ИЖ было экстрагировано *n*-гексаном, после чего растворитель упарили под вакуумом в течение 5 ч при 80 °С, а полученный продукт использовали в новом реакционном цикле. Ту же процедуру повторяли пятикратно. ИЖ была

исследована методом  $^1\text{H}$  ЯМР, и в ней не было обнаружено никаких следов реагентов или продуктов реакции. Результаты проведенных экспериментов приведены на рис. 5. На рисунке видно, что ИЖ [TEA-PS][HSO<sub>4</sub>] (1) может быть повторно использована последовательно 5 раз без потери каталитической активности.

**Предложенный механизм алкилирования фенола 4-гидроксибутаном-2** [34]. Сильно кислотные ионные жидкости могут протонировать гидроксильную группу 4-гидроксибутанона-2 с освобождением воды и образованием карбокатиона **4** [35]. Карбокатион может или напрямую атаковать *орто*- или *пара*-положение фенола с образованием переходного состояния (а), как показано на схеме 3 (на которой приведена только

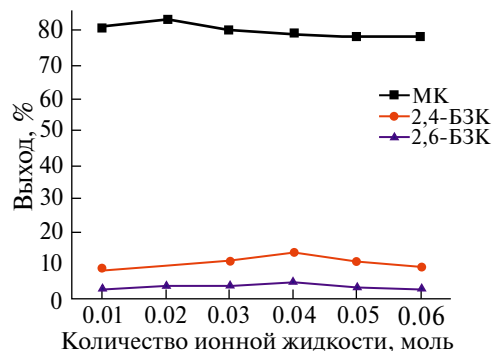


**Схема 3.** Возможный механизм каталитического синтеза малинового кетона: а) атака карбокатионом; б) атака алкеном.

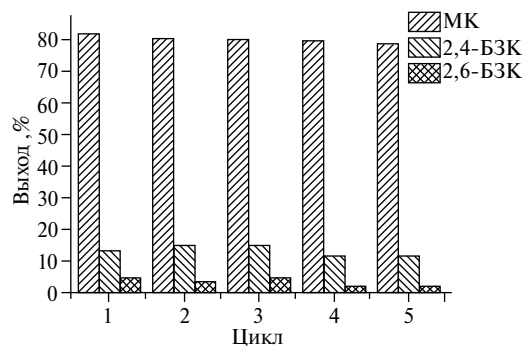
*орто*-атака) с образованием *орто*- или *пара*-алкил фенола, или же может отдавать протон с образованием алкена **5** [36], который может атаковать *орто*- или *пара*-положение фенола с образованием переходного состояния (б).

В настоящей работе были приготовлены SO<sub>3</sub>H-функционализированные ИЖ, которые затем были использованы для синтеза малинового кетона (МК) без использования растворителей. Были

выявлены следующие оптимальные условия: мольное отношение фенол : 4-гидроксибутанон-2 : ИЖ ([TEA-PS][HSO<sub>4</sub>]) = 5 : 1 : 0.2, температура 50 °С, 90 мин. Наибольший выход МК составил 82.5%. Использованная ИЖ может быть легко восстановлена путем простого разделения и повторно использована до пяти раз без снижения каталитической активности. Таким образом, можно заключить, что алкилирование фенола 4-гидроксибутаном-2



**Рис. 4.** Влияние количества ИЖ на выход реакции алкилирования фенола 4-гидроксибутанон-2. Условия: фенол/4-гидроксибутанон-2 0.5 : 0.1 моль/моль, 50 °С, 90 мин.



**Рис. 5.** Условия реакции: 50 °С, фенол: 4-гидроксибутанон-2: ИЖ = 5 : 1 : 0.2 моль/моль/моль, 90 мин.

с использованием Бренстедовской кислотной ионной жидкости ([TEA-PS][HSO<sub>4</sub>]) имеет большой потенциал как метод получения малинового кетона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Исследовательского фонда департамента образования провинции Чжэцзян (Research Foundation of Zhejiang Provincial Education Department (№ 20060811)).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rossiter K.J. // Chem. Rev. 1996. V. 96. P. 3201.
- Schinz H., Seidel C.F. // Helv. Chim. Acta. 1957. V. 40. P. 1839.
- Schinz H., Seidel C.F. // Helv. Chim. Acta. 1961. V. 44. P. 278.
- Yoshida D. JP 6 321 850. 1988.
- Matsui I., Masashi A., Yoshio Y., Masahiro F. JP 63258444. 1988.
- Nishimura T., Yoshii S., Toku H., Nomiya B. DE2142494. 1972.
- Deifel A., Lebensm Z. // Unters Forsch. 1989. V. 188. P. 330.
- Beekwilder J., Van Der Meer I.M., Sibbesen O., Broekgaarden M., Qvist I., Mikkelsen J.D., Hall R.D. // Biotechnol. J. 2007. V. 2. P. 1270.
- Sartori G., Bigi F., Casiraghi G., Carnati G., Chiesi L., Arduini A. // Chem. Ind. 1985. V. 22. P. 762.
- Carlton A.A. // J. Org. Chem. 1948. V. 13. P. 120.
- Herrmann W.A., W. Bohm V.P. // J. Organomet. Chem. 1999. V. 572. P. 141.
- Sakthivel A., Badamali S.K., Selvam P. // Micropor. Mesopor. Mater. 2000. V. 39. P. 457.
- Krishnan A.V., Ojha K., Pradhan N.C. // Org. Process. Res. Dev. 2002. V. 6. P. 132.
- Zhang K., Zhang H., Xia G., Xiang S., Xu D., Liu S., Li H. // Appl. Catal. A: Gen. 2001. V. 207. P. 183.
- Sumbramanian S., Mitra A., Satyanarayana C.V.V., Chakrabarty D.K. // Appl. Catal. A: Gen. 1997. V. 159. P. 229.
- Sato T., Sekiguchi G., Adschiri T., Arai K. // Chem. Commun. 2001. № 17. P. 1566.
- Wasserscheid P., Keim W. // Angew. Chem. Int. Ed. 2000. V. 39. P. 3772.
- Dupont J., De Souza R.F., Suarez P.A.Z. // Chem. Rev. 2002. V. 102. P. 3667.
- Gordon C.M. // Appl. Catal. A: Gen. 2002. V. 222. P. 101.
- Olivier H. // J. Mol. Catal. 1999. V. 146. P. 285.
- Welton T. // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 2071.
- Olivier H., Magna L. // J. Mol. Catal. A. 2002. V. 419. P. 182.
- Holbrey J.D., Seddon K.R. // Clean Prod. Processes. 1999. V. 1. P. 223.
- Kottsieper K.W., Stelzer O., Wasserscheid P. // J. Mol. Catal. A. 2001. V. 175. P. 285.
- Bates E.D., Mayton R.D., Ntai I., Davis J.H. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 926.
- Gui J., Deng Y., Hu Z., Sun Z. // Tetrahedron Lett. 2004. V. 45. P. 2681.
- Cole A.C., Jensen J.L., Ntai I., Tran K.L.T., Weave K.J., Forbes D.C., Davis J.H. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 5962.
- Forbes D.C., Weaver K.J. // J. Mol. Catal. A. 2004. V. 214. P. 129.
- Gu Y., Shi F., Deng Y. // J. Mol. Catal. A. 2004. V. 212. P. 71.
- Gui J., Cong X., Liu D., Zhang X., Hu Z., Sun Z. // Catal. Commun. 2004. V. 5. P. 473.
- Qian H., Liu D.B. // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. P. 1146.
- Dumitriu E., Hulea V. // J. Catal. 2003. V. 218. P. 249.
- Liao X.Y., Wang S.G., Xiang X.M., Zhu Y.L., She X.C., Li Y.W. // Fuel Process. Technol. 2012. V. 96. P. 74.
- Hello K.M., Adam F., Ali T.H. // J. Taiwan Inst. Chem. E. 2014. V. 45. P. 134.
- Nandhini K.U., Mabel J.H., Arabindoo B., Palani-chamy M., Murugesan V. // Micropor. Mesopor. Mater. 2006. V. 96. P. 21.
- Song K., Guan J., Wu S., Yang Y., Liu B., Kan Q. // Catal. Lett. 2008. V. 126. P. 333.