

УДК 547.562.39:542.943

ГИДРОПЕРОКСИДНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА 3,4-КСИЛЕНОЛА

© 2018 г. Е. А. Курганова¹, А. С. Фролов¹, Г. Н. Кошель^{1,*},
Т. Н. Нестерова², В. А. Шакун², О. А. Мазурин²

¹Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

²Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

*E-mail: koshelgn@ystu.ru

Поступила в редакцию 12.07.2017 г.

Изучена реакция аэробного окисления 1,2-диметил-4-изопропилбензола до гидропероксида в присутствии *N*-гидроксифталимида и его производных. Установлено, что вплоть до конверсии углеводорода (УВ) 25–30% селективность образования третичного гидропероксида 1,2-диметил-4-изопропилбензола составляла более 90–95%. Предложен метод оценки каталитической активности фталимидных соединений в реакциях жидкофазного окисления 1,2-диметил-4-изопропилбензола с использованием значений энергий однократнозанятых молекулярных орбиталей ($\Delta E_{\text{озмо}}$) квантово-химического расчета.

Ключевые слова: *N*-гидроксифталимид, гидропероксид, окисление, 3,4-ксиленол, 1,2-диметил-4-изопропилбензол.

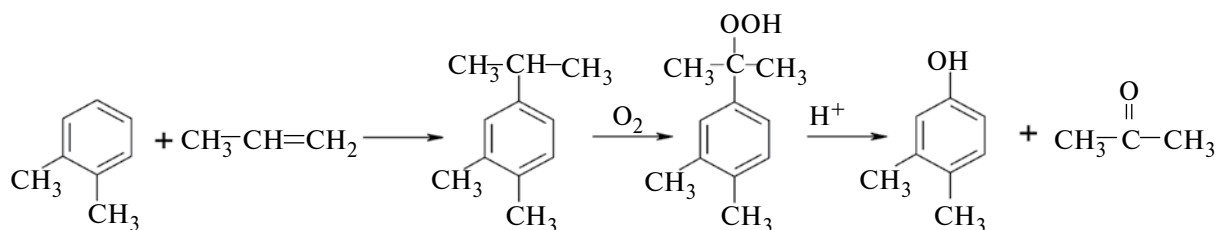
DOI: 10.7868/S0028242118030140

Ксиленолы (диметилфенолы) являются крупнотоннажными продуктами основного органического и нефтехимического синтеза. Они широко используются в производстве пластификаторов, синтетических смол, витаминов [1], мономеров для производства полимеров и пластмасс с более ценными свойствами, по сравнению с аналогичными материалами, полученными на основе фенола [2, 3]. В значительной степени увеличивается ценность индивидуальных изомеров ксиленолов, в том числе и 3,4-ксиленола, на основе которого производятся высокоэффективные пластификаторы (например, триксилилфосфаты) и высококачественные электротехнические изделия. Перспективно также применение 3,4-ксиленола для синтеза 3,3',4,4'-бензофенокситетракарбоновой кислоты – мономера для получения жидкокристаллических термотропных полимеров [4].

Основной источник промышленного получения ксиленолов – крезольные (фенольные) фракции, образующиеся при термической обработке топлив. Известные на сегодняшний день синтетические методы получения 3,4-ксиленола, такие как диазотирование ксилидинов и сульфатный процесс не нашли своего широкого применения ввиду низких выходов и большого расхода вспомогательных материалов [2]. В литературе имеется информация о прямом региоселективном окислении *o*-ксилола до 3,4-ксиленола пероксидом водорода

в присутствии катализатора. Несмотря на высокую селективность, конверсия УВ за 1 ч реакции составляет менее 1% [5]. В работе [6] описан синтез алкилфенолов реакцией аренов с перексидом фталоила с последующим гидролизом образующегося эфира фталоила. Также известен способ получения смесей изомеров диметилфенола, основанный на гидроксировании ксилолов в присутствии молибденового катализатора [7] и фосфотвольфрамата ванадия [8]. В работах показано, что конверсия исходного сырья не превышает 18% за 4 ч реакции. В этой связи разработка эффективного, отвечающего современным производственным и экологическим требованиям, метода получения 3,4-ксиленола, является актуальной задачей.

Наиболее перспективным промышленным и приемлемым в техническом отношении способом получения 3,4-ксиленола может стать так называемый “окислительный” метод, базирующийся на доступном нефтехимическом сырье и хорошо отработанной технологии “кумольного” процесса совместного синтеза фенола и ацетона. В основе предлагаемого метода лежат три стадии: синтез 1,2-диметил-4-изопропилбензола (1,2-диметил-4-ИПБ), его жидкофазное окисление до третичного гидропероксида (*трет*-ГП) и последующее кислотное разложение *трет*-ГП 1,2-диметил-4-ИПБ до 3,4-ксиленола и ацетона по реакциям:



Ключевой стадией, от которой во многом зависит эффективность всего процесса в целом, является жидкофазное окисление 1,2-диметил-4-ИПБ до трет-ГП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1,2-Диметил-4-изопропилбензол (1,2-диметил-4-ИПБ) был получен алкилированием *o*-ксилола по известной методике [9]. Синтезированный продукт имел следующие константы: $T_{\text{кип}}$ 201–203 °С, d_4^{20} 0.8802, n_D^{20} 1.5034. ИК-спектр (КВr), см^{-1} : 2961, 2925, 2890, 2870 (ν CH_3), 1382, 1362 (Δ $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3039, 3006, ($=\text{CH}$ аром.), 1505, 1578 (ароматическое кольцо). На замещение 1,2,4 указывают полосы 818 см^{-1} и 879 см^{-1} . ИК-спектрометрический анализ проводили на приборе ИК-Фурье RX-1. Обработку спектров выполнили по программе "Spektrum", предоставленной фирмой PerkinElmer. Спектры записывались в области $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$, в виде микрослоя между стеклами из бромида калия и в кювете с $d = 0.0011 \text{ см}$, выполненной из бромида калия. ЯМР ^1H -спектр: 7.02 д (1H, H-6, $^3J = 7.68$); 6.98 д (1H, H-3, $^4J = 1.33$); 6.92 д. д (1H, H-3, $^3J = 7.68$, $^4J = 1.33$); 2.82–2.75 м (1H, H-4); 2.18 с (3H, 2- CH_3); 2.16 с (3H, 1- CH_3); 1.19–1.13 м (6H, 4'- CH_3 , 4''- CH_3) ЯМР ^{13}C -спектры записаны с использованием ЯМР-спектрометра Bruker DRX 400 (400.4 МГц). Растворитель – смесь ДМСО-*d*6- CCl_4 , внутренний эталон – тетраметилсилан.

Окисление 1,2-диметил-4-ИПБ проводили на установке проточно-замкнутого типа, которая позволяет замерять количество поглощенного в ходе реакции кислорода [9]. Окисление воздухом под давлением осуществляли в аппарате типа "УОСУГ" в реакторе, выполненном из стали 18ХН9Т [10]. Схема установки изображена на рис. 1.

Оксидаты анализировали на содержание ГП 1,2-диметил-4-ИПБ иодометрическим титрованием. Гидропероксид выделяли из продуктов окисления методом экстракции 90%-ным водным раствором метанола. Процесс проводили в двугорлой колбе, снабженной магнитной мешалкой, водяной баней, обратным холодильником и термометром. В колбу загружали 100 мл исходной смеси и 100 мл экстрагента после чего подвергали интенсивному

перемешиванию в течение 20 мин при 20 °С. Затем реакционную массу выдерживали до полного расслаивания. ГП выделяли из экстракта вакуумной ректификацией. Характеристики полученного ГП 1,2-диметил-4-ИПБ: $T_{\text{кип}}$ 90–93 °С при 1 мм рт.ст., n_D^{20} 1.5232, d_4^{20} 1.014. ИК-спектр (КВr), см^{-1} : 3349 (ν $-\text{O}-\text{OH}$), 2963, 2925, 2896, 2872 (ν CH_3) 1382, 1362 (Δ CH_3), 1460, 1510, 1600 (ароматическое кольцо), 1220, 1168 ($\text{C}-\text{O}-\text{O}$).

3,4-Ксиленол получен кислотным разложением трет-ГП 1,2-диметил-4-ИПБ. В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и термометром, загружали 50 мл ГП 1,2-диметил-4-ИПБ, 50 мл ацетона, 0.14 мл концентрированной серной кислоты (массовая доля 95%). Процесс проводили при температуре 45 °С и постоянном перемешивании до полного разложения ГП. Хроматографический анализ продуктов кислотного разложения ГП осуществляли на хроматографе "Хроматек-кристалл 5000.2" с пламенно-ионизационным детектором. Колонка капиллярная СК-5 длиной 30 м и диаметром 0.32 мм (состав фазы: 5% фенил-, 95% диметилполисилоксан). Газ-носитель – азот, расход $2 \text{ см}^3/\text{мин}$. Программированный подъем температуры от 80 до 200 °С со скоростью $8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$. Константы синтезированного 3,4-ксиленола: $T_{\text{плав}}$ 64 °С, d_4^{20} 1.023. ИК-спектр (КВr), см^{-1} : 3222,

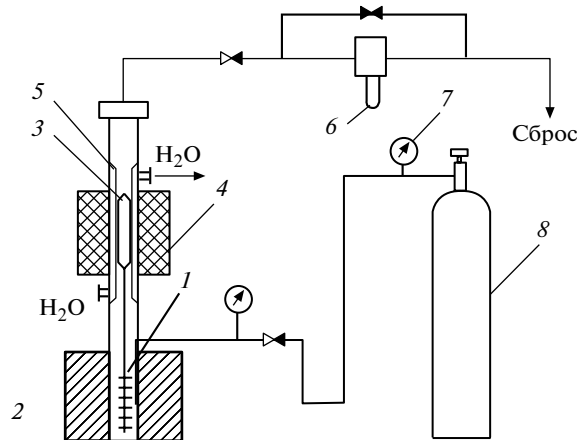


Рис. 1. Установка для жидкофазного окисления: 1 – автоклав, 2 – электропечь, 3 – магнитная мешалка, 4 – электромагнит, 5 – холодильник, 6 – реометр, 7 – редуктор, 8 – баллон со сжатым воздухом.

3017 (ν O–H), 1509, 1379 (ароматическое кольцо), (Δ CH₃), 1240 (C–O–H). Замещение 1,2,4 подтверждается наличием полос 852 см⁻¹ и 810 см⁻¹. Спектр ЯМР¹H, Δ , м.д.: 8.95 с (1H, OH); 6.88 д (1H, H-5, 3J = 8.02); 6.56 д (1H, H-2, 4J = 2.92); 6.47 д.д (1H, H-6, 3J = 8.02, 4J = 2.92); 2.12 с (3H, 3-CH₃); 2.08 с (3H, 4-CH₃).

Квантово-химические расчеты проводили полупирическим квантово-химическим методом PM7 (неограниченный метод Хартри–Фока) с использованием программного комплекса МОРАС 2012 [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что при окислении 1,2-диметил-4-ИПБ в присутствии ГП изопропилбензола (ИПБ) в качестве инициатора, при температуре 130 °С за 1 ч реакции конверсия УВ составляет 12–14%, а селективность образования *трет*-ГП 1,2-диметил-4-ИПБ не превышает 85% [12]. Наряду с *трет*-ГП 1,2-диметил-4-ИПБ, в выбранных условиях, образуются диметилсилилкарбинол, диметилацетодифенон, ксилитовая кислота и формальдегид. До последнего времени указанные выше недостатки устранить не удалось, что в значительной степени сдерживает разработку “окислительного” метода синтеза 3,4-ксиленола совместно с ацетоном.

Повысить скорость окисления 1,2-диметил-4-ИПБ в 2–3 раза и селективность образования *трет*-ГП 1,2-диметил-4-ИПБ до 90–95% удалось за счет использования *N*-гидроксифталимида (*N*-ГФИ), который успешно проявил себя, как катализатор, в процессах окисления ароматических УВ [13–20]. Выбор *N*-ГФИ в качестве катализатора обусловлен доступностью исходных веществ и простотой его получения.

Изучение влияния температуры на аэробное окисление 1,2-диметил-4-ИПБ в присутствии *N*-ГФИ проводили в интервале от 110 до 140 °С на установке проточно-замкнутого типа при атмосферном давлении.

Как видно из табл. 1, повышение температуры со 110 до 130 °С приводит к равномерному увеличению скорости окисления. Максимальная конверсия УВ достигается за 1 ч реакции при температуре 130 °С и составляет примерно 29%. Достигнутые при этом показатели скорости окисления и накопления ГП (рис. 2) в полной мере соответствуют аналогичным показателям жидкофазного инициированного окисления ИПБ, а в ряде случаев превосходят их.

Селективность образования *трет*-ГП 1,2-диметил-4-ИПБ во всех экспериментах была не ниже 92–95%, что в значительной степени превышает

Таблица 1. Влияние температуры на селективность образования *трет*-ГП 1,2-диметил-4-ИПБ и конверсию 1,2-диметил-4-ИПБ при его жидкофазном окислении. Содержание катализатора (*N*-ГФИ) – 1.7 мас.%

| Температура, °С | Время реакции, ч | Селективность образования <i>трет</i> -ГП 1,2-диметил-4-ИПБ, % | Конверсия 1,2-диметил-4-ИПБ, % |
|-----------------|------------------|--|--------------------------------|
| 110 | | 97.8 | 6.4 |
| 120 | 1 | 94.9 | 15.7 |
| 130 | | 91.7 | 28.6 |
| 140 | 0.5 | 93.8 | 23.2 |

этот показатель при использовании инициатора. При окислении 1,2-диметил-4-ИПБ воздухом под давлением 5 атм. при температуре 125–130 °С в течение 1 ч конверсия УВ составила 24.2%, что аналогично показателям окисления этого УВ в стеклянном реакторе кислородом при атмосферном давлении.

Изменение концентрации *N*-ГФИ от 0.8 до 1.7 мас.% приводит к увеличению скорости окисления УВ (табл. 2) и накопления ГП (рис. 3). Дальнейшее повышение содержания катализатора является нежелательным ввиду его ограниченной растворимости. Известно, что использование полярных растворителей, таких как ацетонитрил, при аэробном окислении ИПБ и циклогексилбензола позволяет увеличить растворимость *N*-ГФИ и снизить температуру реакции до 40–60 °С [21–23]. Однако применение растворителей, по

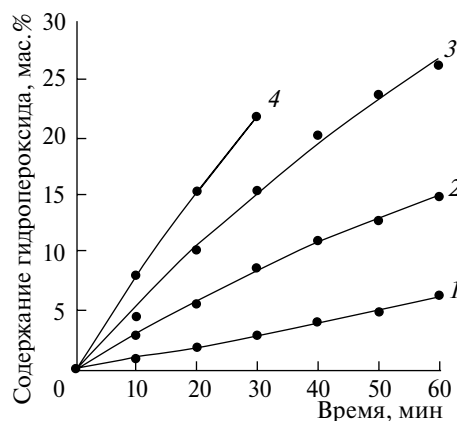


Рис. 2. Влияние температуры на реакцию жидкофазного окисления 1,2-диметил-4-ИПБ. Содержание катализатора *N*-ГФИ 1.7 мас.%. Т, °С: 1 – 110, 2 – 120, 3 – 130, 4 – 140.

нашему мнению, в процессах жидкофазного окисления 1,2-диметил-4-ИПБ и ИПБ нецелесообразно, т.к. приведет к значительному усложнению технологии концентрирования ГП.

Из табл. 3 видно, что при повторном использовании *N*-ГФИ в процессе жидкофазного окисления 1,2-диметил-4-ИПБ его каталитическая активность не снижается в течение, как минимум, 5 циклов.

Аналогичные результаты по повторному использованию *N*-ГФИ при окислении ИПБ были получены в работе [21].

Полученные ранее результаты по жидкофазному окислению целого ряда алкилароматических УВ [9, 24–26] в присутствии *N*-ГФИ доказывают возможность использования “окислительного” метода в качестве универсального способа получения не только 3,4-ксиленола, но и других (метил)фенолов.

Четырехступенчатой экстракцией 90%-ным водным раствором метанола была получена смесь,

Таблица 2. Влияние концентрации катализатора (*N*-ГФИ) на селективность образования третичного ГП 1,2-диметил-4-ИПБ и конверсию 1,2-диметил-4-ИПБ при его жидкофазном окислении. Время реакции – 1 ч, температура – 130 °С

| Содержание катализатора, мас.% | Селективность образования трет-ГП 1,2-диметил-4-ИПБ, % | Конверсия 1,2-диметил-4-ИПБ, % |
|--------------------------------|--|--------------------------------|
| 0.8 | 96.1 | 14.4 |
| 1.1 | 92.3 | 26.3 |
| 1.7 | 91.7 | 28.6 |
| 2.5 | 90.9 | 29.4 |
| 3.3 | 91.2 | 29.5 |

Таблица 3. Повторное использование катализатора в процессе окисления 1,2-диметил-4-ИПБ. Температура – 120 °С; содержание катализатора *N*-ГФИ – 2.0 мас.%; время реакции – 1.5 ч

| Цикл | Селективность образования ГП 1,2-диметил-4-ИПБ, % | Конверсия 1,2-диметил-4-ИПБ, % |
|------|---|--------------------------------|
| 1 | 96.4 | 14.9 |
| 2 | 96.2 | 14.8 |
| 3 | 96.4 | 15.1 |
| 4 | 96.4 | 15.1 |
| 5 | 96.7 | 14.7 |

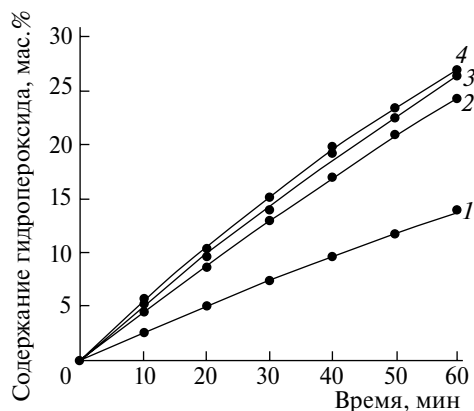


Рис. 3. Влияние концентрации *N*-ГФИ на реакцию жидкофазного окисления 1,2-диметил-4-ИПБ. Концентрация катализатора, мас.% от загрузки: 1 – 0.8; 2 – 1.1; 3 – 1.7; 4 – 3.3. Время реакции – 60 мин, температура – 130 °С.

состоящая из 97.2 мас.% ГП и 2.8% 1,2-диметил-4-ИПБ, которая была подвергнута кислотному разложению в присутствии концентрированной (95 мас.%) серной кислоты в качестве катализатора. Реакцию проводили в течение 1 ч. Соотношение растворитель (ацетон) : ГП : серная кислота составляло 1 : 1 : 0.005 по массе. 3,4-Ксиленол и ацетон были выделены из продуктов реакции ректификацией, выход которых составил 90–95% и 80–85% соответственно.

Одним из направлений увеличения эффективности окисления 1,2-диметил-4-ИПБ до трет-ГП может стать модификация *N*-ГФИ. Из табл. 4 видно, что наличие в молекуле *N*-ГФИ электронодонорных заместителей (метильная, фенильная группы) способствует повышению скорости окисления 1,2-диметил-4-ИПБ. В то же время, электроноакцепторные заместители (хлор, бром) приводят к ее снижению.

Для оценки каталитической активности *N*-ГФИ и его производных использован квантово-химический расчет разницы энергии однократно занятой молекулярной орбитали радикалов субстрата (1,2-диметил-4-ИПБ) и катализаторов – $\Delta E_{\text{озмо}}$.

Из табл. 4 видно, что все исследуемые фталидидные соединения будут проявлять каталитические свойства при аэробном окислении 1,2-диметил-4-ИПБ, так как рассчитанные значения $\Delta E_{\text{озмо}}$ находятся в интервале 0 до 4 эВ [27].

В то же время, наибольшей активностью будут обладать соединения с наименьшим значением $\Delta E_{\text{озмо}}$. По результатам квантово-химического расчета к таким соединениям можно отнести 4-фенил-*N*-ГФИ, 4-метил-*N*-ГФИ, 3-метил-*N*-ГФИ

Таблица 4. Корреляция значений $\Delta E_{\text{озмо}}$ с экспериментальными данными по окислению 1,2-диметил-4-ИПБ до ГП. Температура – 120 °С, время реакции – 1 ч, содержание катализатора – 1.7 мас.%

| № | Катализатор | $\Delta E_{\text{озмо}}$, эВ | Содержание ГП 1,2-диметил-4-ИПБ, мас.% | Селективность образования <i>трет</i> -ГП 1,2-диметил-4-ИПБ, % | Конверсия 1,2-диметил-4-ИПБ, % |
|---|----------------------------------|-------------------------------|--|--|--------------------------------|
| 1 | 4-Фенил- <i>N</i> -ГФИ | 1.85 | 18.4 | 95.9 | 19.2 |
| 2 | 4-Метил- <i>N</i> -ГФИ | 1.83 | 21.7 | 94.7 | 22.9 |
| 3 | 3-Метил- <i>N</i> -ГФИ | 1.82 | 19.9 | 94.8 | 20.1 |
| 4 | <i>N</i> -ГФИ | 1.90 | 14.9 | 94.9 | 15.7 |
| 5 | 4-Бром- <i>N</i> -ГФИ | 2.06 | 10.4 | 96.3 | 10.8 |
| 6 | 4-Хлор- <i>N</i> -ГФИ | 2.08 | 9.9 | 96.7 | 11.4 |
| 7 | 1,2,3,4-Тетрабром- <i>N</i> -ГФИ | 2.21 | 7.2 | 97.2 | 7.4 |

и *N*-ГФИ. Меньшую каталитическую активность проявляют аналоги *N*-ГФИ, содержащие в бензольном кольце электроакцепторные заместители. Эти результаты хорошо согласуются с экспериментально полученными данными (рис. 4, табл. 4), что подтверждает правомерность предлагаемого метода оценки каталитической активности фталимидных соединений в процессе окисления 1,2-диметил-4-ИПБ.

По-видимому, электронодонорный заместитель в ароматическом ядре *N*-окисльного радикала (PINO[•]) будет повышать спиновую плотность на атоме кислорода, и поэтому его реакционная способность будет возрастать. В то же время,

электроноакцепторные заместители снижают спиновую плотность на атоме кислорода, что согласуется с полученными ранее результатами.

Механизм окисления УВ в присутствии *N*-ГФИ описан в работах [21–23, 28, 29]. Установлено, что при взаимодействии молекулы *N*-ГФИ с радикалом инициатора или пероксильным радикалом (ROO[•]) окисляющегося вещества образуется PINO[•], который способен с высокой селективностью отрывать атом водорода от С–Н-связи алкиларенов (RH) с образованием соответствующих алкильных радикалов (R[•]). Образующийся С-центрированный радикал в присутствии кислорода превращается в пероксильный радикал, который в свою очередь взаимодействует с *N*-ГФИ с образованием PINO[•] и ГП (ROOH).

Таким образом, экспериментально апробирован высокоселективный метод синтеза третичного гидропероксида 1,2-диметил-4-изопропилбензола жидкофазным окислением 1,2-диметил-4-изопропилбензола в присутствии *N*-гидроксифталимида, составляющий основу единого универсального метода получения метилфенолов совместно с ацетоном, отвечающий современным экологическим и экономическим требованиям.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Задание ФГБОУ ВПО “ЯГТУ” № 2014/259 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания, а также в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО “СамГТУ” (код проекта: 1708).

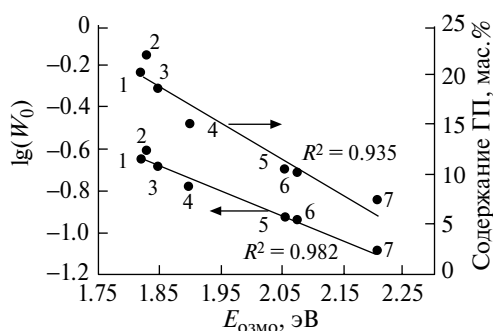


Рис. 4. Зависимость начальной скорости окисления 1,2-диметил-4-ИПБ и содержания *трет*-ГП 1,2-диметил-4-ИПБ от энергии однократно занятой молекулярной орбитали при использовании различных фталимидных катализаторов. 1–7 — номера в табл. 4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сборник научных трудов. Кислородсодержащие соединения из нефтяного сырья. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1989. 143 с.
2. Харламович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М: Химия. 1974. 376 с.
3. Кружалов Б.Д., Голованенко Б.И. Совместное получение фенола и ацетона. М.: Наука. 1963. 200 с.
4. Куреев В.В. Высокмолекулярные соединения. М.: Высшая школа. 1992. 512 с.
5. Marx S., Kleist W., Baiker A. // J. of Catalysis. 2011. № 281. P. 76.
6. Yuan C., Liang Y., Hernandez T., Berriochoa A., Houk K.N., Siegel D. // Nature. 2013. № 499. P. 192.
7. Zhang D., Gan L., Xue W., Zhao X., Wang S., Wang Y. // Chem. Lett. 2012. № 41. P. 369.
8. Katata K., Yamaura T., Mizuno N. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. № 51. P. 1.
9. Кошель Г.Н., Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Иванова А.А., Смирнова Е.В., Плахтинский В.В., Кошель С.Г. // Пат. РФ № 2466989 РФ. 2012.
10. Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус З.К. Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965. 375 с.
11. МОРАС2012 [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://orenmorac.net/МОРАС2012.html>
12. Курганова Е.А., Фролов А.С., Данилова А.С. // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. № 10. С. 72.
13. Ishii Y., Sakaguchi S., Iwahata T. // Adv. Synth. Catal. 2001. Т. 343. № 5. P. 393.
14. Koshino N., Cai Y., Espenson J.H. // J. Phys. Chem. A. 2003. № 107. P. 4262.
15. Hermans I., Vereecken L., Jacobs P.A., Peeters J. // Chem. Commun. 2004. № 9. P. 1140.
16. Ishii Y., Sakaguchi S. // Catalysis Surveys from Japan. 1999. № 3. P. 27.
17. Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Кошель Г.Н., Иванова А.А., Смирнова Е.В. // Химическая промышленность сегодня. 2012. № 4. С. 20.
18. Recupero F., Punta C. // Chem. Rev. 2007. № 107. P. 3800.
19. Sheldon R.A., Arends J.W.C.E. // J. of Molecular Catalysis A: Chemical. 2006. № 251. P. 200.
20. Wei Deng, Yan-ping Wan, Hui Jiang, Wei-Ping Luo, Ze Tan, Qing Jiang, Can-Cheng Guo. // Catal. Lett. 2014. Т. 144. № 2. P. 333.
21. Kasperczyk K., Orlińska B., Zawadiak J. // Cent. Eur. J. Chem. 2014. V. 12. № 11. P. 1176.
22. Orlińska B., Zawadiak J. // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2013. № 110. P. 15.
23. Fukuda O., Sakaguchi S., Ishii Y. // Adv. Synth. Catal. 2001. V. 343. № 8. P. 809.
24. Кошель Г.Н., Смирнова Е.В., Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Плахтинский В.В., Кошель С.Г. // Катализ в промышленности. 2012. № 1. С. 7.
25. Курганова Е.А., Румянцева Ю.Б., Кошель Г.Н., Иванова А.А., Смирнова Е.В. // Химическая промышленность сегодня. 2012. № 4. С. 20.
26. Frolov A.S., Kurganova E.A., Koshel' G.N., Nestorova T.N. // European J. of Anal. and Appl. Chem. 2015. № 1. P. 16.
27. Мацуи С., Курода Х., Хирокане Н., Макио Х., Такаи Т., Като К., Фудзита Т., Камимура М. // Пат. РФ № 2186767. 2002.
28. Опейда И.А., Компанец М.А., Куц О.В., Ястребова Е.Г. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 5. С. 409.
29. Sapunov V.N., Koshel' G.N., Rumyantseva Yu.B., Kurganova E.A., Kukushkina N.D. // Petrol. Chemistry. 2013. V. 53. № 3. P. 171.