

УДК 547.512

## АЛКИЛИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ 2-МЕТИЛ-2-ВИНИЛ-ГЕМ-ДИХЛОРЦИКЛОПРОПАНОМ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2019 г. А. В. Байбуртли<sup>1</sup>, Г. З. Раскильдина<sup>1,\*</sup>, Н. Г. Григорьева<sup>1,2</sup>, С. С. Злотский<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 450062 Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, Уфа, 450075 Россия

\*E-mail: graskildina444@mail.ru

Поступила в редакцию 26.09.2018 г.

После доработки 02.02.2019 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

В результате исследования каталитических свойств различных микропористых цеолитов (структурный тип FAU, BEA, MOR, MFI) и микро-мезо-макропористого цеолита H-Ymmm (FAU) в реакции алкилирования аренов (бензола **II**, толуола **III**) непредельным соединением (2-метил-2-винил-гем-дихлорциклопропаном **I**) установлено, что реакция идет с образованием хлоралкиларенов: [1-(2,2-дихлор-1-метилциклопропил)этил]бензола **IV** и 1-[1-(2,2-дихлор-1-метилциклопропил)этил]-4-метилбензола **V**. Наиболее селективно соединения **IV** и **V** образуются на цеолитных катализаторах H-Beta (до 82%) и H-Ymmm (до 79%) с высокой конверсией соединения **I** (от 90% до полной). Показано, что высокая селективность по хлоралкиларенам **IV** и **V** достигается при 100°C, мольном соотношении арен:непредельное соединение = 8:1, концентрации катализатора 20 мас.% на реакционную массу, продолжительности реакции 2 ч.

*Ключевые слова:* алкилирование, арены, винил-гем-дихлорциклопропан, цеолиты

DOI: 10.1134/S0028242119070050

Винил-гем-дихлорциклопропаны, представляющие значительный интерес как полупродукты органического синтеза, легко образуются с количественными выходами при дихлоркарбенировании промышленно доступных диенов (дивинил, изопрен) [1–4].

Алкилирование ароматических структур винил-гем-дихлорциклопропанами может быть с успехом использовано для получения широкой гаммы малотоннажных продуктов, содержащих гем-дихлорциклопропановый фрагмент. Образующиеся замещенные бензолы представляют значительный интерес как присадки и добавки к топливам, маслам, полимерам [5].

Ранее изучено кислотно-катализируемое алкилирование бензола и толуола винил-гем-дихлорциклопропанами в присутствии концентрированной серной кислоты. Получены соответствующие алкиларены с низким выходом (до 34%). Показано, что соотношение *o*-, *n*-изомеров при алкилировании толуола винил-гем-дихлорциклопропанами составляет 1 : 4 в пользу *n*-изомера [6]. Кроме низкого выхода целевого продукта, использованный метод характеризуется смолообразованием, использованием дорогих органических растворителей, а также многоста-

дийностью – требует стадии нейтрализации и отмывки реакционной массы. Альтернативный метод, исключаящий все вышеперечисленные недостатки – катализ с использованием гетерогенных катализаторов. Как признано в последние годы, наиболее эффективными гетерогенными каталитическими системами процессов алкилирования ароматических углеводородов (УВ) олефинами, в том числе промышленных, являются цеолитные [7–11].

В связи с этим, в настоящей работе изучена реакция аренов (бензола, толуола) с 2-метил-2-винил-гем-дихлорциклопропаном под действием различных цеолитных катализаторов: микропористых – H-Y (структурный тип FAU), H-Beta (BEA), H-MOR (MOR), H-ZSM-5 (MFI) и микро-мезо-макропористого – H-Ymmm (FAU).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали бензол (х. ч.) и толуол (х. ч.), выпускаемые фирмой АО “ЭККОС-1”. Исходные ароматические УВ были тщательно очищены и осушены по методике [12].

Непредельное соединение — 2-метил-2-винил-*гем*-дихлорциклопропан **I** был получен по методике [4].

Цеолит H-Y (мольное соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5$ , степень декатионирования  $\alpha_{\text{Na}} = 0.95$ ) получали ионным обменом в растворе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при  $70^\circ\text{C}$  цеолита Na-Y, синтезированного в Институте нефтехимии и катализа (ИНК РАН) по методике, описанной в [13]. Цеолит Beta ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18$ ) синтезирован в ОАО “Ангарский завод катализаторов и органического синтеза” в  $\text{NH}_4^+$ -форме, в H-форму его переводили термообработкой в атмосфере воздуха при  $540^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Цеолит H-ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ ) получен в ООО “Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов”. Цеолит Na-MOR ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.0$ ) синтезирован в ИНК РАН по методике, описанной в [14], и переведен в H-форму с помощью ионного обмена катионов  $\text{Na}^+$  на катионы  $\text{NH}_4^+$  с последующей термообработкой полученной аммонийной формы.

Способ приготовления микро-мезо-макропористого цеолита Ymmm в H-форме ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7.2$ ) описан в [15, 16] и основан на селективной кристаллизации в растворах силиката натрия при  $96\text{--}98^\circ\text{C}$  гранул, состоящих из высокодисперсного цеолита Na-Y и аморфного связующего материала (метакаолин). С помощью ионного обмена образца Na-Ymmm приготовлен образец цеолита H-Ymmm с  $\alpha_{\text{Na}} = 0.95$ .

Перед каталитическими испытаниями образцы цеолитов подвергали термообработке в атмосфере воздуха при  $350^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

Цеолитные катализаторы охарактеризованы с помощью рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного анализа (РСА), адсорбционных методов, низкотемпературной адсорбции азота, ртутной порометрии, термопрограммированной адсорбции–десорбции аммиака (ТПД  $\text{NH}_3$ ) [17–20].

**Общая методика С-алкилирования бензола и толуола 2-метил-2-винил-гем-дихлорциклопропаном.** В стеклянную ампулу загружали расчетное количество цеолита, исходное ароматическое соединение (бензол **II** либо толуол **III**) и непредельное соединение (2-метил-2-винил-гем-дихлорциклопропан **I**) в мольном соотношении (2 : 1)–(8 : 1). После запаивания ампулу помещали внутрь металлического “пальчикового” автоклава объемом 17 мл, который нагревали при заданной температуре и непрерывном вращении в термостатируемом шкафу в течение определенного времени. Затем реакционную массу охлаждали, катализатор отфильтровывали и анализировали методом ГЖХ. Продукты реакции выделяли вакуумной перегонкой. По данной методике получены соединения **IV**, **V**.

Хроматографический анализ продуктов реакции выполняли на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором (стеклянная капиллярная колонка длиной 25 м, фаза SE-30, температура анализа  $50\text{--}280^\circ\text{C}$  с программированным нагревом со скоростью  $8^\circ\text{C}/\text{мин}$ , температура детектора  $250^\circ\text{C}$ , температура испарителя  $300^\circ\text{C}$ , газ-носитель — гелий —  $30\text{ мл}/\text{мин}$ ). Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре SHIMADZU GCMS-QP2010Plus (капиллярная колонка SPB-5  $30\text{ м} \times 0.25\text{ мм}$ , газ-носитель — гелий, температура программирования от  $40$  до  $300^\circ\text{C}$  со скоростью подъема  $8^\circ\text{C}/\text{мин}$ , температура испарения  $280^\circ\text{C}$ , температура ионного источника  $200^\circ\text{C}$ , энергия ионизации  $70\text{ эВ}$ ). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , гомо- и гетероядерные методики COSY, HSQC, HMBC регистрировали на приборах “Bruker Avance-400” (рабочая частота для  $^1\text{H}$  —  $400.13\text{ МГц}$ ; для  $^{13}\text{C}$  —  $100.62\text{ МГц}$ ), растворитель —  $\text{CDCl}_3$ .

Характеристики соединений:

[1-(2,2-дихлор-1-метилциклопропил)этил]бензол **IV**. Бесцветная жидкость,  $T_{\text{кип}} = 106^\circ\text{C}$  (2 мм рт. ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.31 (д, 3H,  $\text{CH}_3(5)$ ), 1.79 (с, 3H,  $\text{CH}_3(6)$ ), 2.45–2.65 (м, 2H,  $\text{CH}_2(2)$ ), 2.99–3.08 (м, H, CH (4)), 7.24 (с, H, CH (10)), 7.32 (с, H, CH (8, 12)), 7.34 (с, H, CH (9, 11)). ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 20.37 (C (5)), 21.17 (C (6)), 38.11 (C (4)), 38.21 (C (3)), 44.05 (C (2)), 126.36 (C (10)), 126.88 (C (8, 12)), 128.44 (C (9, 11)), 133.96 (C (7)), 146.11 (C1)). Масс-спектр  $m/e$ ,  $I_{\text{отн}}$ , %: 228 (8) [ $\text{M}^+$ ]; 201 (8); 199 (13); 165 (16); 163 (46); 157 (10); 129 (10), 115 (10); 105 (100); 103 (9), 91 (17), 77 (16).

1-[1-(2,2-дихлор-1-метилциклопропил)этил]-4-метилбензол **V**. Бесцветная жидкость.  $T_{\text{кип}} = 131^\circ\text{C}$  (2 мм рт. ст.). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 1.28 (д, 3H,  $\text{CH}_3(5)$ ), 1.79 (с, 3H,  $\text{CH}_3(6)$ ), 2.36 (с, 3H,  $\text{CH}_3(13)$ ), 2.45–2.65 (м, 2H,  $\text{CH}_2(2)$ ), 2.96–3.02 (м, H, CH (4)), 7.06 (с, H, CH (9, 11)), 7.28 (с, H, CH (8, 12)). ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , м.д.): 20.21 (C (5)), 21.20 (C (6)), 21.28 (C (13)), 37.77 (C (4)), 38.11 (C (3)), 44.06 (C (2)), 126.72 (C (9, 11)), 127.08 (C (8, 12)), 134.00 (C (10)), 143.77 (C1)). Масс-спектр  $m/e$ , ( $I_{\text{отн}}$ , %): 242 (2) [ $\text{M}^+$ ]; 206 (8); 191 (2); 171 (3); 141 (2); 119 (51); 103 (19); 91 (9); 77 (4).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Характеристика цеолитных катализаторов

В работе изучены каталитические свойства цеолитных катализаторов, отличающихся строением кристаллической решетки, кислотными свойствами и пористостью. Так, цеолиты H-Y, H-Beta, H-MOR и H-ZSM-5 имеют микропористую структуру, а цеолит H-Ymmm — иерархиче-

Таблица 1. Физико-химические характеристики цеолитов

Катализатор	Степень кристалличности, отн. %	Равновесная адсорбционная емкость (20°C и $P/P_s = 0.8$ ), см <sup>3</sup> /г, по парам:		$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Кислотные свойства*		
		H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		концентрация кислотных центров, мкмоль г <sup>-1</sup>		
					C <sub>I</sub>	C <sub>II</sub>	C
H-Y	100	0.30	0.30	870	610	520	1130
H-Beta	100	0.26	0.32	470	530	340	870
H-MOR	100	0.18	0.16	393	651	349	1000
H-ZSM-5	100	0.14	0.15	320	270	190	460
H-Ymmm	93	0.25	0.30	741	515	460	975

\* C<sub>I</sub>, C<sub>II</sub> и C – концентрация “слабых”, “сильных” кислотных центров и их суммарная концентрация соответственно.

скую структуру, образованную не только микро-, но также мезо- и макропорами [21, 22].

В ряду микропористых цеолитов наиболее широкими порами обладают цеолиты Y (полости с входным окном 0.74 × 0.74 нм) и Beta (прямолинейные каналы размером 0.66 × 0.67 нм и извилистые каналы размером 0.56 × 0.56 нм). Для пентасила ZSM-5 характерны более узкие поры (прямолинейные каналы размером 0.51 × 0.55 нм и извилистые каналы размером 0.53 × 0.56 нм). Цеолит H-MOR имеет одномерную канальную структуру (два вида каналов размером 0.70 × 0.65 нм и 0.26 × 0.57 нм) [23].

Физико-химические свойства исследованных цеолитных катализаторов представлены в табл. 1.

Согласно данным РФА и значениям адсорбционных характеристик цеолитов, для всех образцов микропористых цеолитов степень кристалличности близка к 100%. Для цеолита H-Ymmm степень кристалличности составляет 93%, что связано с неполной кристаллизацией его аморфной составляющей.

По данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии для образца цеолита H-Ymmm, “кажущаяся” удельная площадь поверхности образцов по БЭТ составляет 741 м<sup>2</sup>/г, а удельная площадь поверхности вторичной пористой структуры, определяемая с помощью ртутной порометрии – 12.1 м<sup>2</sup>/г. Объемы микро-, мезо- и макропор составляют 0.28; 0.15 и 0.15 см<sup>3</sup>/г соответственно.

В спектрах ТПД NH<sub>3</sub> микропористых цеолитов наблюдаются два пика: низкотемпературный, имеющий максимум в области 250–300°C, и высокотемпературный пик с максимумом в интервале 410–480°C. Это свидетельствует о присутствии в исследуемых образцах кислотных центров двух типов: “слабых”, которые характеризуются низкотемпературным пиком, и “сильных”, характеризующихся

высокотемпературным пиком [18]. Концентрация наиболее важных для каталитических превращений “сильных” кислотных центров уменьшается в ряду: H-Y > H-MOR ≥ H-Beta > H-ZSM-5. Аналогично изменяется и суммарная концентрация кислотных центров.

В спектрах кислотности цеолита H-Ymmm присутствуют два пика, характеризующие слабые кислотные центры с температурным максимумом  $T_{max}$  в области температур 250–280°C и сильно-кислотные центры с  $T_{max}$  в области температур 350–420°C. Концентрация “сильных” кислотных центров в цеолите H-Ymmm ниже, чем в микропористом цеолите H-Y.

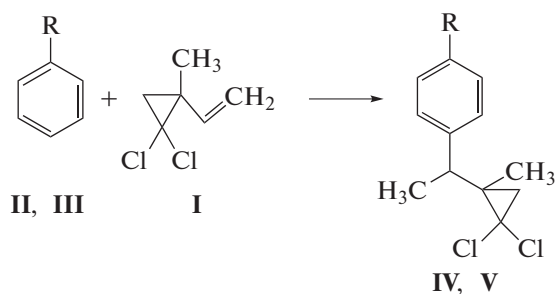
#### Каталитические свойства микропористых цеолитов в синтезе алкиларенов

Алкилирование аренов II, III непредельным соединением I в присутствии исследованных цеолитных катализаторов проходит с образованием хлоралкиларенов IV, V (см. схему). Кроме них, в реакционной массе идентифицированы продукты трансформации исходного непредельного соединения I, обозначенные как “легкие” продукты.

Отметим, что при алкилировании толуола винилциклопропаном I в присутствии исследованных цеолитов образуется только *n*-изомер. Благодаря наличию двух хиральных центров в соединениях IV, V могут образоваться два диастереоизомера R\*R\* и R\*S\* конфигураций. Наличие диастереоизомерной пары в продуктах реакции подтверждается присутствием в спектре ЯМР <sup>13</sup>C удвоенного набора сигналов с соотношением 2 : 3. К сожалению, провести прямую идентификацию преобладающего изомера затруднительно из-за отсутствия в соединениях IV, V функциональных групп, способных к селективному связыванию дериватирующих реагентов сдвига.

**Таблица 2.** Синтез [1-(2,2-дихлор-1-метилциклопропил)этил]бензола **IV** и 1-[1-(2,2-дихлор-1-метилциклопропил)этил]-4-метилбензола **V** в присутствии цеолитных катализаторов. Условия синтеза: 20 мас. % катализатора,  $T = 100^\circ\text{C}$ , мольное соотношение арен : **I** = 8 : 1, 2 ч

Катализатор	Арен	Конверсия соед. <b>I</b> , %	Селективность, %	
			<b>IV, V</b>	“легкие” продукты
H-Y	Бензол	70	39	61
H-MOR		35	57	43
H-Beta		100	82	18
H-ZSM-5		0	0	0
H-Ymmm		90	79	21
H-Y	Толуол	86	29	71
H-MOR		15	52	48
H-Beta		97	81	19
H-ZSM-5		0	0	0
H-Ymmm		96	73	27



R = H (**II, IV**), R = CH<sub>3</sub> (**III, V**)

Схема взаимодействия бензола и толуола с 2-метил-2-винил-гем-дихлорциклопропаном.

Наиболее селективно алкилирование идет в присутствии микропористого цеолита H-Beta и микро-мезо-макропористого цеолита H-Ymmm (табл. 2). Значения селективности образования алкиларенов **IV, V** близки и составляют 73–82%. На этих же катализаторах (H-Beta и H-Ymmm) наблюдали самую высокую конверсию винилциклопропана **I**.

Высокая каталитическая активность и селективность цеолитов H-Beta и H-Ymmm обусловлена, по-видимому, характеристиками их пористой структуры, обеспечивающей хорошую доступность активных центров катализатора для реагирующих молекул и не создающей диффузионных ограничений для перемещения молекул реагентов и продуктов реакции. Более низкие значения селективности образования алкиларенов на цеолите H-Ymmm, по сравнению с цеолитом H-Beta (73 и 81%, соответственно, в реакции с толуолом), можно объяснить более высокой кислотностью цеолита H-Ymmm, что приводит к усилению реакций превращения винилциклопропана **I**,

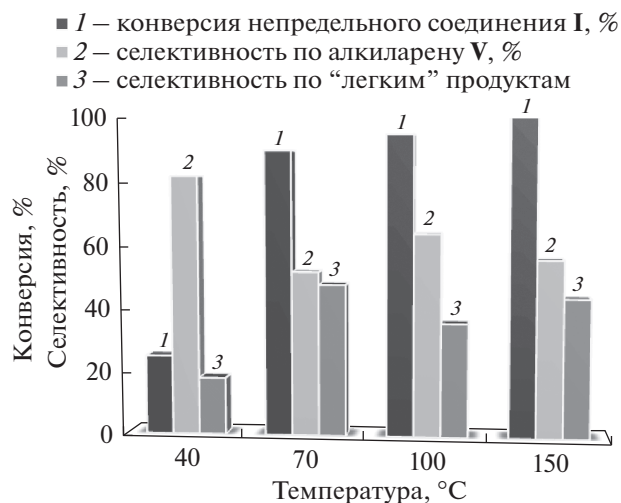
вследствие чего в продуктах повышается содержание “легких” соединений.

Этим же фактором – высокой концентрацией кислотных центров – объясняются и результаты, полученные на цеолитах H-Y и H-MOR. В реакционной массе, полученной в присутствии данных катализаторов, содержится значительное количество “легких” соединений, поэтому селективность образования алкиларенов **IV, V** ниже, чем на цеолите H-Beta. В то же время наблюдаемая на образцах H-Y и H-MOR существенная разница в значениях конверсии винилциклопропана **I** связана, по-видимому, с особенностями строения кристаллической решетки этих цеолитов. Трехмерная широкопористая структура цеолита H-Y обеспечивает лучшую доступность активных центров для реагентов, чем одномерная пористая структура цеолита H-MOR, поэтому конверсия винилциклопропана **I** на цеолите H-Y в 2–5 раз выше по сравнению с цеолитом H-MOR.

Цеолит H-ZSM-5 не проявил активности в реакции. Можно предположить, что это связано с низкой концентрацией кислотных центров в нем или с пространственными ограничениями, создаваемыми узкими каналами цеолита H-ZSM-5 для реагентов и продуктов реакции.

Полученные результаты свидетельствуют, что для получения алкиларенов **IV, V** с высоким выходом цеолитный катализатор должен обладать как широкопористой структурой, так и оптимальной концентрацией кислотных центров. Как низкая, так и высокая кислотность нежелательны, потому что в первом случае катализатор не активен, а во втором катализирует преимущественно превращения винилциклопропана **I**.

В присутствии наиболее активного из цеолитных катализаторов H-Beta изучено влияние реак-



**Рис. 1.** Влияние температуры на конверсию I и селективность по 1-[1-(2,2-дихлор-1-метилциклопропил)этил]-4-метилбензолу V. Условия синтеза: мольное соотношение толуол : I = 5 : 1, 20 мас. % катализатора, 2 ч.

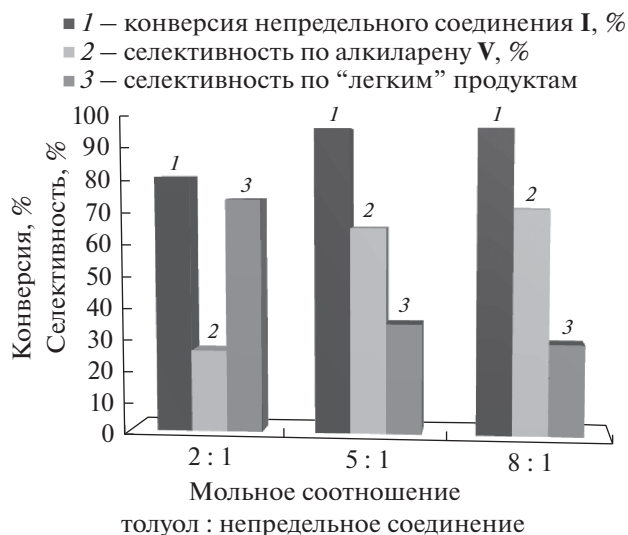
ционных параметров (температуры, мольного соотношения реагентов, концентрации катализатора, времени реакции) на конверсию винилциклопропана I и состав продуктов реакции.

Показано, что высокая конверсия винилциклопропана I (от 90% до полной) достигается при температуре 70–150°C (рис. 1). Максимальную селективность образования алкиларена V наблюдали при 100°C, дальнейшее повышение температуры приводит к увеличению выхода побочных продуктов.

Увеличение содержания толуола в исходной реакционной смеси от 2 : 1 до 8 : 1 приводит к повышению селективности по целевому продукту V (рис. 2). При минимальном содержании толуола в реакционной смеси селективность по алкиларену низкая, так как идут преимущественно побочные реакции трансформации винилциклопропана I. Высокая селективность по алкиларену при практически полной конверсии винилциклопропана I достигается при мольном соотношении толуол : I = 8 : 1.

На конверсию винилциклопропана I и селективность по алкиларену V также оказывает влияние концентрация цеолитного катализатора (рис. 3). Наиболее селективно и с высокой конверсией винилциклопропана I алкилирование проходит в присутствии 20% катализатора в расчете на реакционную массу.

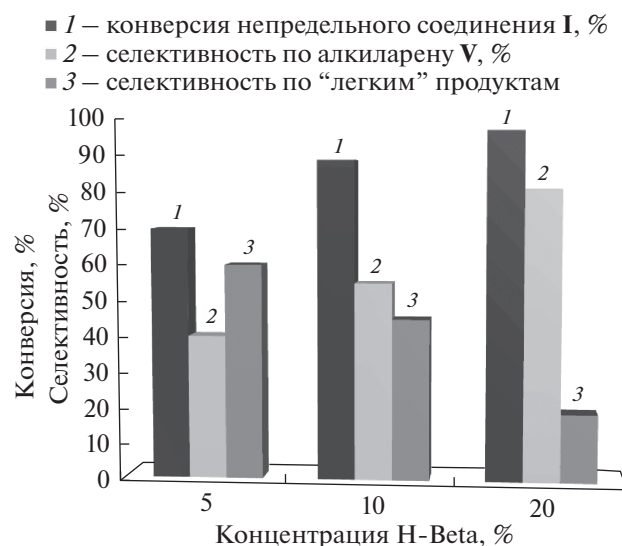
На рис. 4 показано влияние продолжительности реакции на степень превращения непредельного соединения I и селективность по 1-[1-(2,2-дихлор-1-метилциклопропил)этил]-4-метилбензолу V. Максимальная конверсия непредельного соединения и селективность по целевому продукту



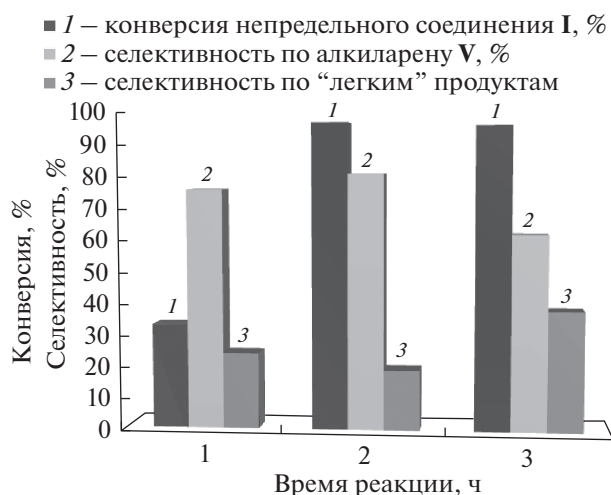
**Рис. 2.** Влияние мольного соотношения реагирующих веществ на конверсию I и селективность по 1-[1-(2,2-дихлор-1-метилциклопропил)этил]-4-метилбензолу V. Условия синтеза: 100°C, 20 мас. % катализатора, автоклав, 2 ч.

ту достигается после 2 ч. При дальнейшем проведении синтеза селективность по продукту V понижается.

Таким образом, в результате исследования каталитических свойств различных цеолитов в реакции алкилирования бензола и толуола 2-метил-2-винилгем-дихлорциклопропаном установлено, что наиболее активными и селективными катализаторами



**Рис. 3.** Влияние концентрации катализатора на конверсию непредельного соединения I и селективность по 1-[1-(2,2-дихлор-1-метилциклопропил)этил]-4-метилбензолу V. Условия синтеза: 100°C, мольное соотношение арен : I = 8 : 1, автоклав, 2 ч.



**Рис. 4.** Влияние времени реакции на конверсию непредельного соединения I и селективность по 1-[1-(2,2-дихлор-1-метилциклопропил)этил]-4-метилбензолу V. Условия синтеза: 100°C, мольное соотношение арен: I = 8 : 1, 20 мас. % катализатора.

синтеза алкиларенов являются цеолиты H-Beta (микропористый) и H-Ymm (микро-мезо-макропористый). Селективность по [1-(2,2-дихлор-1-метилциклопропил)этил]бензолу IV и 1-[1-(2,2-дихлор-1-метилциклопропил)этил]-4-метилбензолу V на этих катализаторах достигает 82% при конверсии винилциклопропана I 90–100%.

Показано, что максимальный выход алкиларенов достигается при мольном соотношении арен : I = 8 : 1, температуре 100°C, в присутствии 20% мас. катализатора и времени реакции 2 ч.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность зав. лаб. "Структурная химия" Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН, д.х.н., профессору Халилову Леонарду Мухибовичу за советы и участие в обсуждении спектров ЯМР.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Байбуртгли Алсу Ваидовна, аспирант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6819-2198>

Раскильдина Гульнара Зинуровна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9770-5434>

Григорьева Нелля Геннадиевна, д.х.н., в. н. с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6451-9205>

Злотский Семен Соломонович, д.х.н., зав. каф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6365-5010>

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Костиков Р.Р., Молчанов А.П., Беспалов А.А. // Журн. орг. химии. 1974. Т. 10. С. 10.
2. Зефирова Н.С., Казимирчик И.В., Лукин К.Л. Циклоприсоединение дихлоркарбена к олефинам. М.: Наука, 1985. С. 152.
3. Арбузова Т.В., Хамидуллина А.Р., Злотский С.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 6. С. 15.
4. Арбузова Т.В., Злотский С.С., Рахманкулов Д.Л. // Башкирский хим. журн. 2005. Т. 12. № 2. С. 19.
5. Брусенцова Е.А., Колесов С.В., Воробьева А.И., Злотский С.С., Хамидуллина А.Р., Муслухов Р.Р., Спирихин Л.В., Заиков Г.Е. // Журн. орг. химии. 2008. Т. 78(140). Вып. 5. С. 783.
6. Хамидуллина А.Р., Брусенцова Е.А., Злотский С.С. // Известия вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 9. С. 106.
7. Horňáček M., Hudeca P., Smiešková A., Jakubík T. // Acta Chimica Slovaca. 2009. V. 2. № 1. P. 31.
8. Пономарева О.А., Тимошин С.Е., Монахова Ю.В., Князева Е.Е., Юценко В.В., Иванова И.И. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 6. С. 438 [Petrol. Chemistry. 2010. V. 50. № 6. P. 427].
9. Gao N., Xie S., Liu S., Xin W., Gao Y., Wei H., Liu H., Xu L. // Microporous and Mesoporous Materials. 2015. V. 212. P. 1.
10. Боруцкий П.Н., Козлова Е.Г., Подклетнова Н.М., Гильченко Н.Д., Соколов Б.Г., Зуев В.А., Шатовкин А.А. // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 4. С. 276 [Petrol. Chemistry. 2007. V. 47. № 4. P. 250].
11. You H., Long W., Pan Y. // Petroleum Science and Technology. 2006. V. 24. P. 1079.
12. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 1999. 704 с.
13. Хазипова А.Н., Павлова И.Н., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И., Павлов М.Л., Басимова Р.А. // Химические технологии. 2012. № 1. С. 5.
14. Горицунова К.К. Ахмед Канаан Рамадан, Травкина О.С., Павлова И.Н., Григорьева Н.Г., Павлов М.Л., Кутепов Б.И. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 2. С. 136 [Petrol. Chemistry. 2014. V. 54. № 2. P. 132].
15. Басимова Р.А., Кутепов Б.И., Павлов М.Л., Павлова И.Н., Травкина О.С., Хазипова А.Н. // Патент РФ № 2456238. 2010. Б.И. 2012. № 20.
16. Кутепов Б.И., Травкина О.С., Павлова И.Н., Хазипова А.Н., Григорьева Н.Г., Павлов М.Л. // Журн. прикладной химии. 2015. Т. 88. № 1. С. 70.
17. Хазипова А.Н., Кутепов Б.И., Павлов М.Л., Григорьева Н.Г., Пашкина А.Н., Травкин Е.А., Шестопал Я.Л. // Журн. прикладной химии. 2007. Т. 80. № 11. С. 1815.
18. Юценко В.В. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 4. С. 628.
19. Плаченев Т.Г., Колосенцев С.Д. Порометрия. М.: Химия, 1988. 175 с.
20. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976. 512 с.
21. Басимова Р.А. Дис. ... канд. хим. наук. ИНК РАН, Уфа. 2009. 122 с.
22. Хазипова А.Н., Павлова И.Н., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И., Павлов М.Л., Басимова Р.А. // Химические технологии. 2012. Т. 13. № 1. С. 5.
23. Baerlocher Ch, McCusker L.B., Olson D.H. // Atlas of Zeolite Framework Types. Amsterdam: 6th Edn. Elsevier, 2007.