

На правах рукописи



УСМАНОВА ЮЛДУЗ ХАЙРУЛЛОЕВНА

**КАТАЛИЗ РАСПАДА ГИДРОПЕРОКСИДА ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА
СОЕДИНЕНИЯМИ НА ОСНОВЕ НЕПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
ПОДГРУППЫ КАЛЬЦИЯ**

1.4.14. Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Казань – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Научный руководитель: Харлампиди Харлампий Эвклидович,
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: Кабальнова Наталья Нурулловна,
доктор химических наук, профессор,
Уфимский Институт химии – обособленное
структурное подразделение Федерального
государственного бюджетного научного учреждения
Уфимского федерального исследовательского центра
Российской академии наук, лаборатория
окислительных процессов, заведующая;

Бекмухамедов Гияз Эдуардович,
кандидат химических наук, федеральное
государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Казанский
(Приволжский) федеральный университет», научно-
исследовательская лаборатория «Промышленный
катализ», старший научный сотрудник.

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Федеральный исследовательский центр
химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, г.
Москва.

Защита диссертации состоится 26 ноября 2021 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.03, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета, А-330.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте КНИТУ <http://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=369487>.

Отзыв на автореферат в 2-х экземплярах просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, КНИТУ, учёному секретарю диссертационного совета 24.2.312.03 и по e-mail: gulia_nn@yahoo.com.

Автореферат разослан: _____ 2021 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета



Нугуманова
Гульнара Наиловна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень её разработанности.

Теория цепных реакций окисления явилась научным фундаментом для разработки эффективных технологических процессов получения различных кислородсодержащих соединений: гидропероксидов, оксидов, спиртов, альдегидов, кетонов, кислот. Проблема же увеличения выхода и улучшения качества продуктов окисления за счет снижения доли нежелательных побочных процессов, продолжает оставаться актуальной.

Трудности при выборе методов управления процессами жидкофазного окисления связаны со сложным многостадийным радикально-цепным механизмом этих реакций. Поэтому без современного научного обоснования решение прикладных задач в этой области практически невозможно.

Скорость и селективность процессов окисления во многом определяется выбором каталитической системы. Роль катализатора и реакций с его участием достаточно велика, а результаты исследований каталитических процессов открывают новые возможности в интенсификации промышленных процессов. Особенно важны реакции катализаторов с гидропероксидами, часто определяющие скорость и селективность процесса в целом. Изучение механизма катализированного превращения гидропероксидов дает возможность понять роль гидропероксида в сложном процессе окисления и с учетом этих знаний – воздействовать на процесс с целью достижения высокой селективности.

Углубление научных представлений о кинетике и механизме окисления является основой для широкого и целенаправленного совершенствования существующих и создание новых высокоселективных технологических процессов.

Процессы жидкофазного окисления углеводородов (УВ) молекулярным кислородом утвердились в качестве одного из способов получения кислородсодержащих продуктов в промышленности основного и нефтехимического синтеза, как наиболее эффективные в экономическом отношении. Окислительные превращения углеводородов, в том числе алкилароматических и циклоалкилароматических, лежат в основе получения таких продуктов как стирол и оксид пропилена, изобутилен и оксид дивинила, фенол и ацетальдегид, алкилфенолы, циклические и алифатические кетоны. Кислородсодержащие продукты, обладающие комплексом ценных свойств, весьма востребованы, и селективное окисление углеводородов остается актуальной проблемой уже на протяжении многих десятков лет.

Исследования механизма и кинетики процессов жидкофазного окисления, выполненные в ведущих центрах страны, посвящены в основном изучению закономерностей на неглубоких стадиях окисления. При осуществлении этих процессов в промышленности достигают значительно большей глубины (конверсия до 40%).

С ростом глубины процесса окисления скорость и селективность процесса в большей степени будет зависеть от природы получаемых продуктов реакции (гидропероксидов, кетонов, спиртов, альдегидов, кислот), которые могут образовывать ассоциаты и продукты нерадикального характера, участвовать в радикальных, ионных и молекулярных реакциях, способствовать сольватации катализатора.

Управление окислительными процессами возможно путем подбора соответствующих катализаторов и исследования механизма их действия на глубоких стадиях окисления.

В связи с этим к числу наиболее актуальных относится проблема создания новых гомогенных катализаторов, устойчивых в условиях окисления, позволяющих увеличить селективность, выход и качество получаемых продуктов.

Цель работы: изучение кинетики и механизма гомогенного распада гидропероксида изопропилбензола в присутствии каталитических систем на основе соединений непереходных металлов II группы периодической системы.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

1. Синтезировать и охарактеризовать катализаторы на основе соединений непереходных металлов II группы периодической системы (кальция, стронция, бария).

2. Изучить основные закономерности распада гидропероксида изопропилбензола (ГПИПБ) в присутствии комплексных соединений хлоридов кальция, стронция, бария с дибензо-18-краун-6 эфиром ($\text{CaCl}_2 \cdot \text{ДБК}$, $\text{SrCl}_2 \cdot \text{ДБК}$, $\text{BaCl}_2 \cdot \text{ДБК}$).

3. Установить механизм каталитического действия соединений непереходных металлов в реакциях разложения гидропероксида изопропилбензола.

4. Установить взаимосвязь между характеристиками катализаторов и их каталитической активностью.

Научная новизна.

1. На основании исследования кинетики каталитического разложения гидропероксида изопропилбензола в присутствии краун-эфирных соединений Ca, Sr, Ba впервые обнаружено, кинетически и квантово-химически доказано

образование промежуточного комплекса состава гидропероксид-катализатор (cat).

2. Установлено, что каталитический эффект краун-эфирных систем при разложении гидропероксида изопропилбензола уменьшается в ряду $Sr > Ca > Ba$.

3. На основании полученных кинетических и термодинамических параметров образования и распада активированного комплекса $nROOH-cat$, установлен предполагаемый механизм каталитического распада гидропероксида изопропилбензола в присутствии $CaCl_2 \cdot ДБК$, $SrCl_2 \cdot ДБК$, $BaCl_2 \cdot ДБК$.

4. Впервые на основании сравнения параметров разложения гидропероксида изопропилбензола в присутствии комплексов дибензо-18-краун-6-эфира с хлоридами кальция, стронция, бария и дибензо-18-краун-6-эфиром установлено, что в комплексах гидропероксид - катализатор имеется связь металла с атомом кислорода гидропероксида.

Теоретическая и практическая значимость. Установленные закономерности протекания процесса способствуют расширению и развитию представлений о формировании сложных комплексов третичных гидропероксидов с металлсодержащими катализаторами.

Полученные экспериментальные данные позволяют рекомендовать каталитические системы соединений металлов подгруппы кальция в качестве катализаторов разложения гидропероксидов.

Обнаруженный каталитический эффект соединений непереходных металлов подгруппы кальция при распаде гидропероксида изопропилбензола является перспективным направлением к решению проблемы селективности окислительных процессов через управление конкурирующими реакциями гидропероксидов и пероксидных радикалов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности каталитического разложения гидропероксида изопропилбензола и механизм действия металлорганических систем.

2. Термодинамические характеристики процессов, протекающих при проведении реакции разложения гидропероксида изопропилбензола.

3. Механизм промежуточного комплексообразования при действии каталитических систем $CaCl_2 \cdot ДБК$, $SrCl_2 \cdot ДБК$, $BaCl_2 \cdot ДБК$ на гидропероксид изопропилбензола.

Апробация результатов исследования. Результаты работы были доложены на международных конференциях: 4-th International school-conference «Catalyst Design. From molecular to industrial level» 5-6 сентября 2015г., Казань; на Международной конференции молодых ученых «Окисление, окислительный

стресс, антиоксиданты» 1-3 октября 2015г., Москва; на конкурсе им. Кирпичникова П.А. 5 февраля 2016г., Казань, КНИТУ с присуждением диплома III степени; на международной конференции «Современные решения научных и производственных задач в химии и нефтехимии», май 2016г., Казань; на международной научно-практической конференции «Современные научно-практические решения и подходы», август 2016г., Москва; на II международной школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века», 20-23 сентября 2016г., Казань; на VLI Студенческой международной заочной научно-практической конференции «Молодежный научный форум: Естественные и медицинские науки», январь 2017г., Москва; на II Международной конференции «Современные решения научных и производственных задач в химии и нефтехимии», май 2017г., Казань; на III Международной школе-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века», 29-31 октября 2018г., Казань; на Конференции молодых ученых «Молодежь и инновации Татарстана», 26-27 октября 2017г., Казань; на Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2019», 8-12 апреля 2019г., Москва; на Международной конференции «Актуальные вопросы органической химии и биотехнологии», 2020г., Екатеринбург; на Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием «Инновационное развитие техники и технологий в промышленности (ИНТЕКС-2021), апрель 2021 г., Москва.

Результаты диссертации были представлены в конкурсной работе проекта УМНИК-2017 (победа в конкурсе).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 7 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций, принята 1 заявка на патент (регистрационный номер 2020140094), а также 16 тезисов докладов в сборниках научных трудов и материалов конференций.

Методы и методология исследования. В качестве методов исследования использовались: ампульный метод изучения распада ГПИПБ, йодометрическое титрование, аппроксимация кинетических кривых, хроматографический анализ, квантово-химические расчеты в программном пакете Piroda (метод теории функционала плотности PBE, базисный набор 6-31G(d,p)). Выполненный анализ литературных данных позволил сформулировать цель и задачи исследования, для достижения которых были выбраны методы исследования и изучены закономерности протекания реакций разложения алкилароматических гидропероксидов в присутствии различных каталитических систем. Полученные характеристики процесса способствовали установлению механизма образования промежуточного каталитического комплекса.

Обсуждение результатов проведенного исследования базировалось на устоявшихся в научном сообществе взглядах на процессы окисления алкилароматических углеводородов.

Степень достоверности результатов исследований. Достоверность представленных результатов обеспечена высоким методическим уровнем проведения работы, воспроизводимостью экспериментальных данных, хорошим согласованием с литературными данными, применением современных инструментальных методов исследования (газожидкостная хроматография), а также проведением метрологической обработки полученных результатов на каждой стадии исследования.

Личный вклад автора состоит в участии в постановке цели и задач исследования, выборе объектов и методов исследования, написании литературного обзора, непосредственном синтезе и выделении всех исследуемых катализаторов (комплексов хлоридов кальция, стронция, бария с дибензо-18-краун-6 эфиром), самостоятельной постановке кинетического эксперимента. Все расчеты, связанные с получением кинетических и термодинамических характеристик каталитического разложения гидропероксида изопропилбензола, а также квантово-химические расчеты выполнены автором диссертации самостоятельно. Автор участвовал в анализе и интерпретации полученных данных, подготовке статей и тезисов докладов по теме исследования.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Научные положения и полученные результаты соответствуют паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ, п.1 («Скорости элементарных и сложных химических превращений в гомогенных, микрогетерогенных и гетерогенных системах. Экспериментальные исследования и теория скоростей химических превращений. Квантово-химические исследования элементарного акта химических превращений») и п.2 («Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений. Исследование природы каталитического действия и промежуточных соединений реагентов с катализатором с использованием химических, физических, квантово-химических и других методов исследования»).

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы и приложения. Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов,

приведены структура диссертации, сведения о научных публикациях и апробации работы.

В **первой главе** приведен анализ литературных данных по жидкофазному окислению алкилароматических углеводородов. Рассмотрены особенности каталитического распада гидропероксидов – первичных продуктов окисления – в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов на основе соединений переходных и непереходных металлов. На основании проведенного обзора литературы определены задачи настоящего исследования. Во **второй главе** представлена методическая часть работы, включающая процедуры синтеза каталитических систем, а также методики проведения физико-химических исследований, каталитических, кинетических и теоретических экспериментов. В **третьей главе** приведены экспериментальные данные и изложены результаты исследования основных закономерностей каталитического разложения гидропероксида изопропилбензола. **Четвертая глава** посвящена обсуждению результатов кинетического эксперимента и анализу механизма каталитического распада гидропероксида изопропилбензола. **Пятая глава** содержит данные теоретического исследования основных закономерностей каталитического действия соединений на основе металлов IIa группы (квантово-химический расчет). В **Приложении** представлена метрологическая обработка результатов эксперимента.

Работа изложена на 156 страницах, содержит 34 рисунка, 32 таблицы и Приложение. Список литературы включает 213 источников.

Автор выражает особую благодарность к.х.н., доценту кафедры ОХТ ФГБОУ ВО КНИТУ Нуруллиной Наталье Михайловне за всестороннюю поддержку на всех этапах проведения исследования, и коллективу кафедры ОХТ в целом. Автор также искренне признателен к.х.н., доценту кафедры неорганической химии им. проф. Н.С. Ахметова ФГБОУ ВО КНИТУ Маслию Алексею Николаевичу за помощь в проведении квантово-химических расчетов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Экспериментальная часть

Катализаторы $MeCl_2 \cdot ДБК$ (где Me – Ca, Sr, Ba) получали взаимодействием безводных хлоридов металлов и дибензо-18-краун-6 эфира. Молекулярная масса синтезированных каталитических систем определялась методом криоскопии.

Методика получения **2-этилгексаноата кальция $Ca(ЭГ)_2$** состоит во взаимодействии свежеперегнанной 2-этилгексановой кислоты и оксида кальция. Содержание 2-этилгексаноата кальция в синтезированном препарате определялось комплексометрически.

Гидропероксид изопропилбензола подвергали дополнительной очистке через его натриевую соль.

Каталитические реакции и анализ продуктов. Разложение гидропероксида изопропилбензола изучали ампульным методом в интервале температур 90–130⁰С, интервал концентраций реагентов составил $[ГПИПБ]_0 = 0,1 \div 2,5$ моль/л, $[cat]_0 = 5 \cdot 10^{-4} \div 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Продукты распада ГПИПБ анализировались *методом ГЖХ* на хроматографе Хроматэк-Кристалл (Россия), снабженном капиллярной колонкой с полярной фазой (носитель - полиэтиленгликоль).

Разложение гидропероксида изопропилбензола под действием соединений непереходных металлов

В настоящей работе представлены результаты по изучению гомогенного разложения ГПИПБ в присутствии комплексов краун-эфира дибензо-18-краун-6 с хлоридами кальция, стронция, бария и собственно самого краун-эфира.

Каталитическая активность краун-эфирных комплексов уменьшается в ряду: $SrCl_2 \cdot ДБК > CaCl_2 \cdot ДБК > BaCl_2 \cdot ДБК > ДБК$ (рис 1).

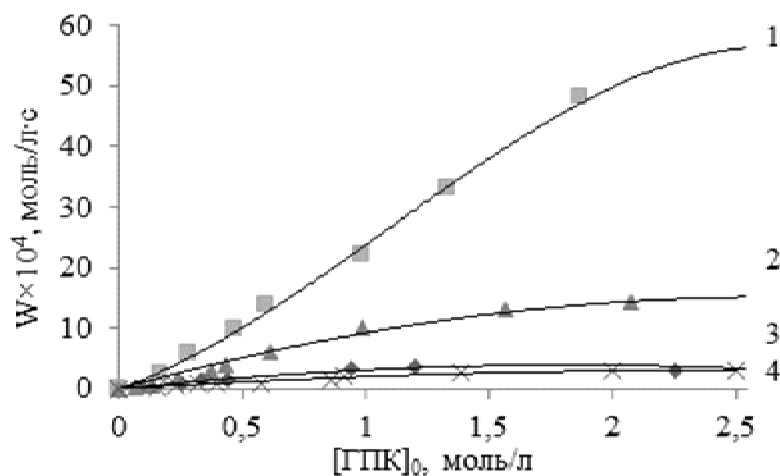
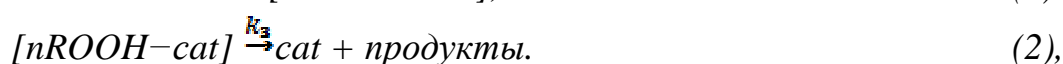
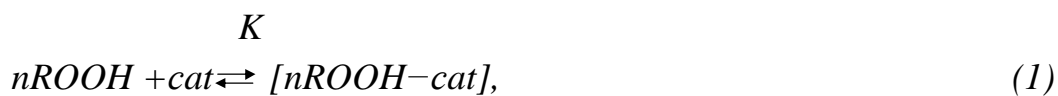


Рисунок 1 – Зависимость скорости распада ГПИПБ от его начальной концентрации в присутствии различных катализаторов ($[cat]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t = 130^\circ C$): 1 – $SrCl_2 \cdot ДБК$; 2 – $CaCl_2 \cdot ДБК$; 3 – $BaCl_2 \cdot ДБК$; 4 – ДБК

Вид кривых зависимости скорости распада ГПИПБ от его начальной концентрации («с выходом на плато») является кинетическим признаком образования промежуточного активированного комплекса гидропероксид – катализатор. Следовательно, процесс можно описать следующей формально – кинетической схемой:



где n – стехиометрическое содержание ГПИПБ в составе комплекса;
 K – константа равновесия комплексообразования;
 k_3 – константа скорости распада образующего комплекса состава гидропероксид-катализатор.

Скорость распада ГПИПБ определяли по уравнению Михаэлиса – Ментен:

$$W = \frac{k_3 K [\text{cat}]_0 [\text{ROOH}]_0^n}{1 + K [\text{ROOH}]_0^n} \quad (3)$$

Для определения числа связанных в комплекс с катализатором молекул органического соединения использовали уравнение (4):

$$\ln \left(\frac{1}{W} - \frac{1}{W_{\max}} \right) = \ln \left(\frac{1}{K \cdot W_{\max}} \right) - n \cdot \ln [\text{ROOH}]_0, \quad (4)$$

где W – скорость распада гидропероксида;

$W_{\max} = k_3 \times [\text{cat}]_0$ – максимальная скорость распада ГПИПБ, полученная экспериментально.

Число молекул ГПИПБ, связанных с катализатором в комплексе, формально равно двум.

При определении кинетических параметров брутто-распада уравнение Михаэлиса-Ментен (3) привели к линейному виду методом Лайнуивера-Берка:

$$W = \frac{1}{W_{\max}} + \frac{1}{W_{\max} \cdot K} \frac{1}{[\text{ГПК}]_0^n} \quad (5)$$

Получены аррениусовские выражения для константы скорости каталитического распада ГПИПБ в среде хлорбензола:

$$k_3 = 2,52 \cdot 10^8 \exp(-63,20 \cdot 10^3 / RT) \text{ c}^{-1} \quad \text{для SrCl}_2\text{-ДБК} \quad (6)$$

$$k_3 = 5,44 \cdot 10^{15} \exp(-125,26 \cdot 10^3 / RT) \cdot \text{c}^{-1} \quad \text{для CaCl}_2\text{-ДБК} \quad (7)$$

$$k_3 = 9,47 \cdot 10^7 \exp(-67,48 \cdot 10^3 / RT) \cdot \text{c}^{-1} \quad \text{для BaCl}_2\text{-ДБК} \quad (8)$$

$$k_3 = 1,76 \cdot 10^3 \exp(-31,35 \cdot 10^3 / RT) \cdot \text{c}^{-1} \quad \text{для ДБК} \quad (9)$$

Значения термодинамических характеристик реакции комплексообразования вычислены по уравнению Вант-Гоффа (10) и представлены в таблице 1.

$$\ln K = -\Delta H / RT + \Delta S / R \quad (10),$$

где ΔH – изменение энтальпии комплексообразования, кДж/моль;

ΔS – изменение энтропии комплексообразования, Дж/моль·К.

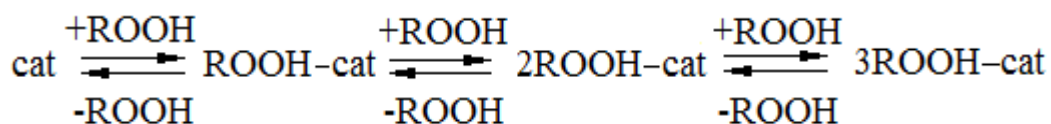
Таблица 1 – Кинетические и термодинамические параметры комплексообразования в системе катализатор–ГПИПБ

Катализатор	Температура, °С	K, л ² /моль ²	k, с ⁻¹	E _a , кДж/моль	-ΔH, кДж/моль	-ΔS, Дж/моль·К
BaCl ₂ ·ДБК	110	3,20	0,06	67	92,02	230,96
	120	1,35	0,09			
	130	0,76	0,18			
SrCl ₂ ·ДБК	100	4,91	0,39	63	117,98	300,44
	110	4,06	0,50			
	130	0,33	1,71			
CaCl ₂ ·ДБК	110	6,08	0,05	125	74,28	179,78
	120	2,47	0,10			
	130	1,92	0,34			
ДБК	90	17,08	0,04	31	59,12	154,13
	100	1,61	0,05			
	120	0,76	0,08			
	130	0,37	0,12			

Для рассмотренных соединений полученные значения теплоты комплексообразования довольно высоки и существенно выше известных значений прочности водородных связей в гидропероксидах (8–13 кДж/моль). Следовательно, при формировании комплекса ГПИПБ с катализатором образуется дополнительная координационная связь гидропероксида с центральным атомом металла.

Энергия активации каталитического распада комплексов гидропероксид–катализатор ниже прочности связи O–O в молекулах гидропероксида (163–200 кДж/моль). Этот факт также может свидетельствовать о наличии дополнительного связывания.

Процесс комплексообразования достаточно сложен и состоит из нескольких элементарных актов. Взаимодействие молекул ГПИПБ и катализатора осуществляется посредством формирования водородных связей, что ведет к созданию комплексов различной структуры. Одновременно осуществляется и обратное взаимодействие (распад комплексов), осложняется эта реакция тем, что не все молекулы ГПИПБ, связанные в интермедиат, распадаются одновременно. Следовательно, стадии образования и распада промежуточного комплекса протекают последовательно. В реакционной среде прослеживается сложная цепь реакций формирования и распада комплексов nГПИПБ–катализатор различной стехиометрии, которую в общем виде можно выразить следующей формально-кинетической схемой (без учета продуктов):



Как видно, одновременно может протекать распад сразу нескольких комплексов, что влечет завышение истинных значений константы скорости распада и, соответственно, занижение энергии активации. Следовательно, полученные характеристики описывают сложный суммарный процесс комплексообразования и распада и являются эффективными величинами.

Образование межмолекулярных связей будет оказывать влияние на прочность связи O–O в молекуле гидропероксида. Причем, чем прочнее такая межмолекулярная связь, тем существенней должна ослабляться связь O–O в молекуле гидропероксида, облегчая ее гомолиз. Как видно, именно комплекс 2ГПИПБ–SrCl₂·ДБК, характеризующийся наибольшей прочностью, распадается с наибольшими скоростями. Кальциевый катализатор также проявляет высокую активность в реакциях распада ГПИПБ. В присутствии бариевого катализатора процесс протекает с наименьшими скоростями, несмотря на низкий энергетический барьер реакции. Размер иона бария, возможно, провоцирует перекрывание центров межмолекулярного связывания. Ион бария обладает самым слабым поляризующим действием среди рассматриваемых ионов металлов и, как следствие, самой малой плотностью положительного заряда. Каталитическое действие ДБК обусловлено лишь способностью атомов кислорода краун-эфирного кольца к комплексообразованию с молекулами ГПИПБ.

При катализе распада ГПИПБ краун-эфирными соединениями в составе продуктов обнаружены диметилфенилкарбинол (ДМФК), ацетофенон (АФ), ацетон, метанол, фенол, формальдегид (ФА), бензальдегид (БА), α-метилстирол и др. В таблице 2 представлены полученные количества (моль/л) основных продуктов гомолитического разложения гидропероксида изопропилбензола.

В присутствии катализатора образующийся ДМФК за время термостатирования успевает превратиться в α-метилстирол, причем содержание последнего растет в ряду: BaCl₂·ДБК < ДБК < CaCl₂·ДБК < SrCl₂·ДБК.

Состав продуктов говорит о глубине процесса под действием кальциевого и стронциевого катализаторов. Исходя из анализа состава продуктов каталитического разложения ГПИПБ, можно говорить о доминировании механизма радикального распада.

Таблица 2 – Продукты разложения гидропероксида изопропилбензола ($[\text{ГПИПБ}]_0 = 1,5$ моль/л, $[\text{MeCl}_2 \cdot \text{ДБК}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t = 130^\circ\text{C}$, $\tau = 4$ ч)*

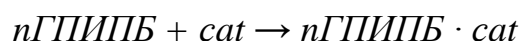
Катализатор	Продукты, моль/л									Конверсия ГПИПБ, %
	АФ	ДМФК	Ацетон	Фенол	Метанол	α -МС	ФА	БА	$\frac{[\text{ДМФК}]}{[\text{АФ}]}$	
ДБК	1,48	2,70	0,03	0,15	0,49	0,56	0,30	0,06	1,83	76,91
$\text{CaCl}_2 \cdot \text{ДБК}$	1,89	1,46	0,13	0,18	0,38	1,06	0,37	0,10	0,77	91,61
$\text{SrCl}_2 \cdot \text{ДБК}$	2,11	0,94	0,31	0,02	0,17	1,35	0,45	0,22	0,45	99,65
$\text{BaCl}_2 \cdot \text{ДБК}$	1,22	4,91	0,12	0,23	0,34	0,35	–	-	4,02	55,08

*в пересчете на 100 %-ный ГПИПБ

Квантово-химическое исследование каталитического разложения гидропероксида изопропилбензола

Анализируя возможные механизмы взаимодействия реагента и катализатора, мы провели квантово-химическое исследование реакций каталитического распада ГПИПБ под действием металлсодержащих краун-эфирных соединений.

Полученные оптимизированные структуры соединений и рассчитанные термодинамические характеристики говорят о термодинамической возможности образования промежуточного комплекса по следующей реакции:



В таблице 3 представлены термодинамические характеристики образования интермедиата $n\text{ГПИПБ}$ –катализатор.

Согласно квантово-химическому исследованию система на основе краун-эфира способна удерживать до трех молекул ГПИПБ.

Таблица 3 – Термодинамические характеристики промежуточного комплексообразования, полученные в рамках квантово-химического расчета, для систем $\text{ДБК} + n\text{ГПИПБ}$, $\text{Me}^{2+} \cdot \text{ДБК} + n\text{ГПИПБ}$ ($\text{Me}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$), ($n=1,2,3$)

Система	Параметр	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К
	1	2	3	4
$\text{Ba}^{2+} \cdot \text{ДБК}$ –ГПИПБ		-154,9	-113,4	-298,3
$\text{Ba}^{2+} \cdot \text{ДБК}$ –2ГПИПБ, конфигурация 1 (первоначальное расположение молекул гидропероксида по одну сторону краун-эфирного кольца)		-207,6	-125,9	-490,9

1	2	3	4
Ba^{2+} ·ДБК–2ГПИПБ, конфигурация 2 (первоначальное расположение молекул гидропероксида по разные стороны краун-эфирного кольца)	-208,6	-110,01	-547,8
Ba^{2+} ·ДБК–3ГПИПБ, конф. 1	-320,9	-173	-832,6
Ba^{2+} ·ДБК–3ГПИПБ, конф. 2	-300,1	-163,8	-771,2
Sr^{2+} ·ДБК–ГПИПБ	-175,8	-128,5	-337,9
Sr^{2+} ·ДБК–2ГПИПБ, конф.я 1	-285	-179,7	-647,7
Sr^{2+} ·ДБК–2ГПИПБ, конф. 2	-215,8	-123,4	-534,4
Sr^{2+} ·ДБК–3ГПИПБ, конф. 1	-301,9	-151,8	-821,3
Sr^{2+} ·ДБК–3ГПИПБ, конф. 2	-302,41	-160,40	-794,18
Ca^{2+} ·ДБК–2ГПИПБ, конф. 1	-298,1	-197,6	-336,9
Ca^{2+} ·ДБК–2ГПИПБ, конф. 2	-277,7	-180,6	-325,5
Ca^{2+} ·ДБК–3ГПИПБ, конф. 1	-338	-194,6	-481,01
Ca^{2+} ·ДБК–3ГПИПБ, конф. 2	-351,1	-206,6	-484,5
ДБК–ГПИПБ	-47,3	-1,7	-207,3
ДБК–2ГПИПБ, конф. 1	-96,2	2,9	-332,1
ДБК–3ГПИПБ, конф. 1	-133,4	12,2	-488,3

Параметры комплексообразования для металлсодержащих катализаторов и ДБК заметно различаются, что указывает на явное влияние иона металла на каталитическую активность исследуемых систем.

На рисунках 2 и 3 представлены структуры описываемых интермедиатов с указанием длины водородных связей.

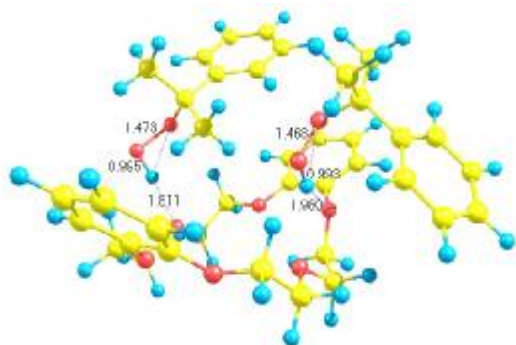


Рисунок 2 – Оптимизированная структура промежуточного комплекса состава ДБК–2ГПИПБ

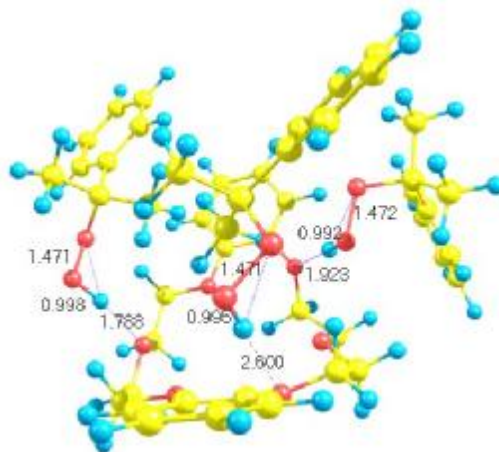


Рисунок 3 – Оптимизированная структура промежуточного комплекса состава ДБК–3ГПИПБ

Согласно проведенным расчетам установлено, что длина водородной связи между атомами водорода ГПИПБ и кислорода краун-эфирного кольца варьируется в пределах от 1.806 до 2.6 Å. Такие значения следует считать свидетельством межмолекулярного связывания.

На рисунках 4 и 5 представлены структуры некоторых металлсодержащих систем с указанием длины связи в комплексах.

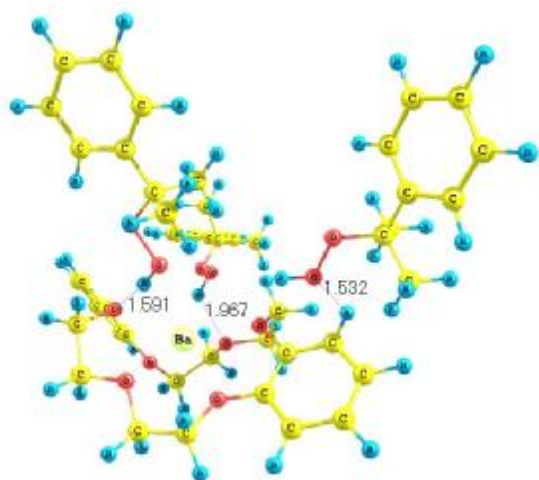


Рисунок 4 – Оптимизированная структура промежуточного комплекса состава $Ba^{2+} \cdot ДБК-3ГПИПБ$

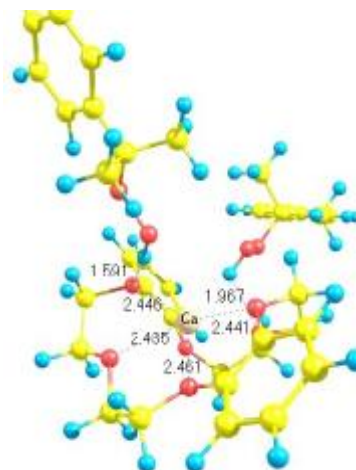


Рисунок 5 – Оптимизированная структура промежуточного комплекса состава $Ca^{2+} \cdot ДБК-2ГПИПБ$

Во многих полученных оптимизированных структурах при образовании водородных связей гидропероксида с молекулой катализатора не происходит значительной деформации и растяжения связей Н–О и О–О в молекулах ROOH.

В рамках теоретического расчета был проведен анализ данных изменения зарядов на атомах и ионах в молекулах соединений. При определении зарядов использовался анализ заселенностей по Малликену (табл. 4).

Таблица 4 – Полученные в рамках расчета значения зарядов на ионах в оптимизированных комплексах (а.е.)

Заряд на ионе Ca в системе Me·ДБК	0,567	Заряд на ионе Sr в системе Me·ДБК	0,686	Заряд на ионе Ba в системе Me·ДБК	0,749
Заряд на ионе Ca в системе Me·ДБК–2ГПИПБ	0,252	Заряд на ионе Sr в системе Me·ДБК–2ГПИПБ	0,395	Заряд на ионе Ba в системе Me·ДБК–2ГПИПБ	0,459
Заряд на ионе Ca в системе Me·ДБК–3ГПИПБ	0,257	Заряд на ионе Sr в системе Me·ДБК–3ГПИПБ	0,371	Заряд на ионе Ba в системе Me·ДБК–3ГПИПБ	0,408
Заряд на ионе Ca в системе Me·ДБК–3ГПИПБ ²	0,275	Заряд на ионе Sr в системе Me·ДБК–3ГПИПБ ²	0,302	Заряд на ионе Ba в системе Me·ДБК–3ГПИПБ ²	0,280

При образовании промежуточного комплекса заряд на ионе металла уменьшается практически вдвое, что говорит о перераспределении электронной плотности. Вероятно, электронная плотность частично «перетекает» к металлу, что может обосновываться наличием вакантных валентных орбиталей.

Для атомов кислорода каталитической системы, что связаны межмолекулярным взаимодействием с гидроксильной группой молекулы ГПИПБ, отчетливо прослеживается увеличение заряда (рис. 6).

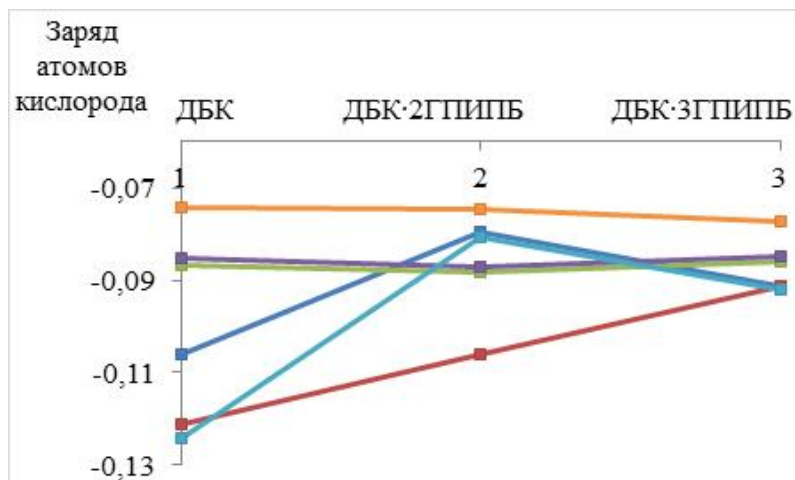


Рисунок 6 – Изменение зарядов на атомах кислорода краун-эфирного кольца при образовании промежуточного каталитического комплекса

Изменение зарядов атомов функциональной группы гидропероксида не столь явное, однако, все же присутствует. Следовательно, перераспределение электронной плотности в системах гидропероксид–катализатор может являться свидетельством межмолекулярного взаимодействия, при котором формируются связи $\text{Me}-\text{O}$ и $\text{O}_{\text{kat}}-\text{H}_{\text{ГПИПБ}}$.

Разложение гидропероксида изопропилбензола в присутствии 2-этилгексаноата кальция

Для более полного изучения влияния природы металла и его лигандного окружения уместно привести сравнение свойств соединений одного металла с различными лигандами.

Известно, что для металлов Пб подгруппы кислотный остаток 2-этилгексановой кислоты оказался лигандом, обеспечивающим их растворимость в органических средах.

Поэтому было решено провести исследование каталитического распада ГПИПБ в присутствии 2-этилгексаноата кальция ($\text{Ca}(\text{ЭГ})_2$) и сравнить полученные результаты с результатами для комплекса $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ДБК}$. Разложение гидропероксида изопропилбензола проводилось в тех же условиях, что и для краун-эфирных катализаторов.

На рисунке 7 представлены кривые зависимости скорости распада ГПИПБ от его концентрации под действием различных кальциевых катализаторов.

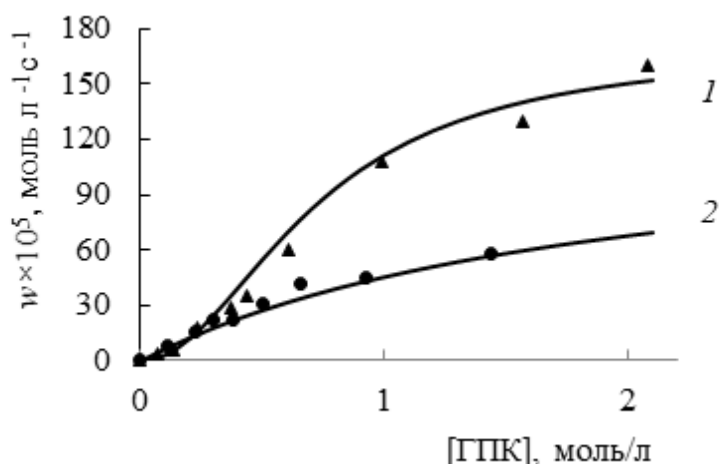


Рисунок 7 – Зависимость скорости распада ГПИПБ от его концентрации в присутствии катализаторов ($[cat]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $t = 130^\circ\text{C}$): 1– $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ДБК}$; 2– $\text{Ca}(\text{ЭГ})_2$

Как видно из рисунка 7, кривая, характеризующая скорость процесса в присутствии $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ДБК}$, имеет S-образный характер и выходит на плато первой (выход зависимостей скорости распада гидропероксида на плато является кинетическим доказательством образования промежуточного комплекса гидропероксида с катализатором).

Стехиометрия комплексов кальциевых катализаторов с ГПИПБ различна: $\text{Ca}(\text{ЭГ})_2$ удерживает только одну молекулу ГПИПБ, $\text{CaCl}_2 \cdot \text{ДБК}$ – две.

В результате обработки экспериментальных данных получены кинетические и термодинамические параметры каталитического разложения ГПИПБ в присутствии сравниваемых систем (табл. 5). Ниже приведены аррениусовские зависимости для исследуемых катализаторов:

$$k_3 = 3.84 \cdot 10^{16} \exp(-128.05 \cdot 10^3/RT) \text{ с}^{-1} \quad \text{в присутствии } \text{Ca}(\text{ЭГ})_2$$

$$k_3 = 5.44 \cdot 10^{15} \exp(-125.26 \cdot 10^3/RT) \text{ с}^{-1} \quad \text{в присутствии } \text{CaCl}_2 \cdot \text{ДБК}$$

В таблице 5 приведены полученные кинетические и термодинамические характеристики образования и активационные параметры распада промежуточных комплексов.

Таблица 5 – Кинетические и термодинамические параметры комплексообразования в системе катализатор–ГПИПБ ($[cat]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Катализатор	Температура, °C	K, л/моль * (л ² /моль ²)	k, с ⁻¹	E _a , кДж/моль	-ΔH, кДж/моль	-ΔS, кДж/моль
Ca(ЭГ) ₂	110	0,78	0,14	128	103,41	272,76
	120	0,27	0,32			
	130	0,16	0,99			
CaCl ₂ -ДБК	110	*6,08	0,05	125	74,28	179,78
	120	*2,47	0,10			
	130	*1,92	0,34			

Из табл. 5 видно, что значения энергии активации распада комплексов гидропероксид–катализатор в присутствии соединений кальция практически равны и ниже прочности связи O–O в молекулах гидропероксида.

В таблице 6 представлены количества (моль/л) основных продуктов распада ГПИПБ в присутствии соединений кальция. Значительное отличие показателей конверсии гидропероксида указывает на заметное влияние лигандного окружения на каталитическую активность металлоорганических соединений в реакциях окисления.

Таблица 6 – Продукты разложения гидропероксида изопропилбензола ($[\text{ГПИПБ}]_0 = 1,5$ моль/л, $[\text{cat}]_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T = 130^\circ\text{C}$, $\tau = 4\text{ч}$)*

Катализатор	Продукты, моль/л									Конверсия ГПИПБ, %
	АФ	ДМФК	Ацетон	Фенол	Метанол	α -МС	ФА	БА	$\frac{[\text{ДМФК}]}{[\text{АФ}]}$	
$\text{Ca}(\text{ЭГ})_2$	0,21	6,30	0,08	следы	0,58	–	–	–	29,95	27
$\text{CaCl}_2 \cdot \text{ДБК}$	1,89	1,46	0,13	0,18	0,38	1,06	0,37	0,10	0,77	91,61

*в пересчете на 100 %-ный ГПИПБ

На рисунке 8 представлены оптимизированные структуры 2-этилгексаноата кальция и интермедиата ГПИПБ– $\text{Ca}(\text{ЭГ})_2$.

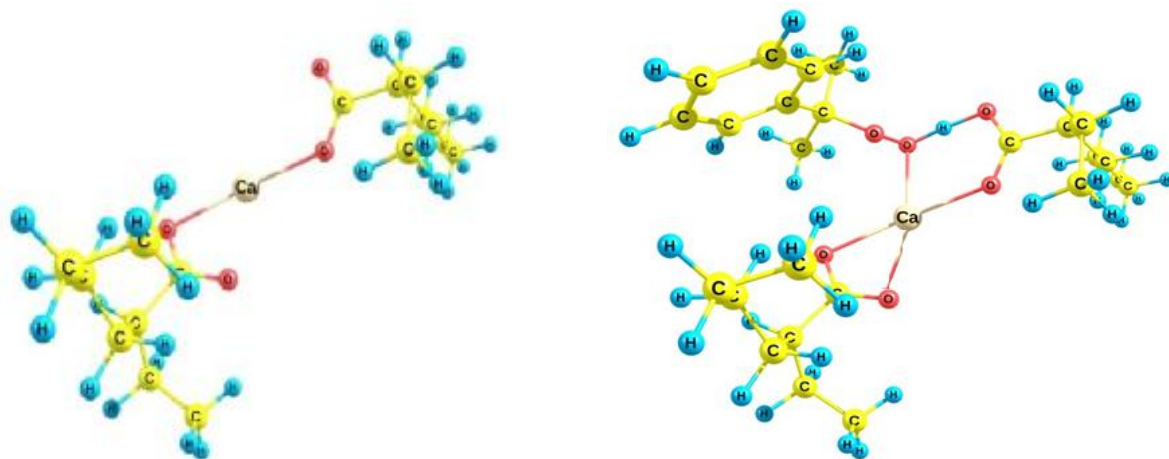
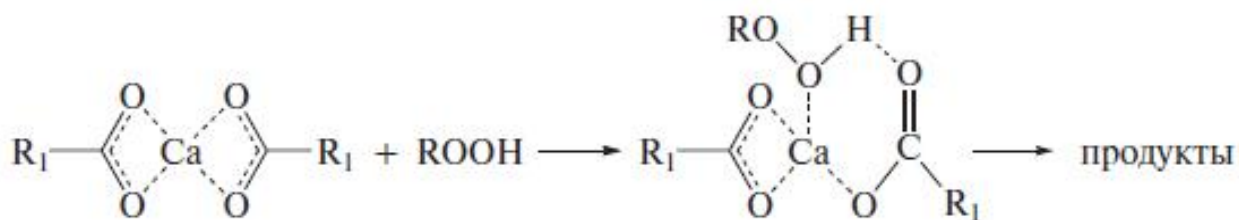


Рисунок 8 – Оптимизированные геометрические структуры $\text{Ca}(\text{ЭГ})_2$ и промежуточного активированного комплекса ГПИПБ– $\text{Ca}(\text{ЭГ})_2$

При комплексообразовании первоначально формируется водородная связь между атомом водорода ОН-группы молекулы ГПИПБ и кислородом кислотного остатка катализатора, после чего в результате вращения вокруг этой связи замыкается шестичленный цикл с образованием связи металл–кислород.



В случае краун-эфирных катализаторов образование промежуточных активированных комплексов обусловлено способностью атомов кислорода краун-эфира к формированию водородных связей с молекулой ГПИПБ, а также возможностью координации гидропероксида с ионом металла.

Анализируя результаты, полученные экспериментальным и расчетным способами, заключаем, что образование промежуточных комплексов кальциевых соединений и ГПИПБ возможно и энергетически выгодно. Соединения кальция ускоряют распад гидропероксида, снижая энергию активации разрыва связи O–O.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Установлены основные закономерности распада гидропероксида изопропилбензола под действием краун-эфирных катализаторов ДБК, CaCl₂·ДБК, SrCl₂·ДБК, BaCl₂·ДБК. Показано, что каталитическая активность краун-эфиров уменьшается в ряду SrCl₂·ДБК > CaCl₂·ДБК > BaCl₂·ДБК > ДБК.

2. Впервые обнаружено, кинетически и квантово-химически доказано формирование промежуточного активированного комплекса состава ГПИПБ–MeCl₂·ДБК, 2ГПИПБ–MeCl₂·ДБК, 3ГПИПБ–MeCl₂·ДБК для соединений CaCl₂·ДБК, SrCl₂·ДБК, BaCl₂·ДБК.

3. Определены кинетические и термодинамические параметры образования и распада промежуточного комплекса 2ГПИПБ–MeCl₂·ДБК (для Ca: ΔH=-74,28 кДж/моль, ΔS=-179,78 Дж/моль·К, E_a=125,26 кДж/моль, для Sr: ΔH=-117,98 кДж/моль, ΔS=-300,44 Дж/моль·К, E_a=63,20 кДж/моль, для Ba: ΔH=-92,02 кДж/моль, ΔS=-230,96 Дж/моль·К, E_a=67,48 кДж/моль). Показано, что кинетические и термодинамические характеристики распада в ряду Ca–Sr–Ba изменяются немонотонно. SrCl₂·ДБК образует наиболее прочные и упорядоченные структуры комплексов с гидропероксидом, распадающиеся с наибольшими скоростями. Соединения бария, вследствие слабого поляризующего действия иона металла обладают наименьшей каталитической активностью.

4. Установлено, что в комплексах 2ГПИПБ–MeCl₂·ДБК помимо водородной связи образуется связь металла с кислородом гидропероксида.

5. Предложенный механизм каталитического распада гидропероксида изопропилбензола в присутствии комплексов Ca²⁺·ДБК, Sr²⁺·ДБК, Ba²⁺·ДБК и ДБК идентичен механизму распада третичных гидропероксидов в присутствии соединений металлов I и II групп.

6. Получены структуры и рассмотрено предположительное строение промежуточных интермедиатов ГПИПБ–MeCl₂·ДБК, 2ГПИПБ–MeCl₂·ДБК, 3ГПИПБ–MeCl₂·ДБК. Возможность образования промежуточного комплекса состава 4ГПИПБ– MeCl₂·ДБК не выявлена.

7. Установлено влияние лигандного окружения на каталитическую активность соединений металлов IIa подгруппы в реакциях распада ГПИПБ. Показано, что соединения кальция ускоряют его распад, снижая энергию активации разрыва связи O–O в гидропероксиде. Определено, что в присутствии Ca(ЭГ)₂ распад ГПИПБ протекает с меньшими показателями конверсии по сравнению с CaCl₂·ДБК.

На основании полученных данных представляется перспективным исследовать влияние рассмотренных каталитических систем на процесс окисления алкилароматических углеводородов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций:

1. Нуруллина, Н.М. Влияние органических солей кальция на распад гидропероксидов / Н.М. Нуруллина, Н.Н. Батыршин, Ю.С. Разуваева, Ю.Х. Усманова // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 10. – С. 51-54.

2. Нуруллина, Н.М. Влияние природы катализатора на состав продуктов при распаде гидропероксида кумола / Н.М. Нуруллина, Н.Н. Батыршин, Ю.С. Разуваева, Ю.Х. Усманова // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 11. – С. 51-54.

3. Нуруллина, Н.М. Кинетическая модель распада гидропероксида кумола, катализированного 2-этилгексаноатом кальция / Н.М. Нуруллина, Н.Н. Батыршин, Ю.С. Разуваева, Ю.Х. Усманова // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 10. – С. 112-114.

4. Нуруллина, Н.М. Распад органических гидропероксидов, катализированный бинарными системами на основе соединений магния и цинка / Н.М. Нуруллина, Н.Н. Батыршин, Ю.С. Разуваева, Ю.Х. Усманова // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 13. – С. 42-45.

5. Усманова, Ю.Х. Квантово-химическое исследование каталитического влияния соединений металлов II группы на процесс разложения гидропероксида кумола / Ю.Х. Усманова, Н.М. Нуруллина, А.Н. Маслий, Н.Н. Батыршин, Ю.С.

Разуваева // Вестник технологического университета. – 2017. – Т. 20. – № 5. – С. 11-15.

6. Харлампида, Х.Э. Каталитические системы на основе соединений магния и цинка в реакциях окисления алкиларенов и распада соответствующих гидропероксидов / Х.Э. Харлампида, Н.М. Нуруллина, Н.Н. Батыршин, Ю.Х. Усманова // Кинетика и катализ. – 2018. – Т. 59. – № 3. – С. 335–339. (Scopus)

7. Нуруллина, Н.М. Катализ разложения гидропероксида кумола солями и комплексами кальция: кинетический эксперимент и квантово-химическое моделирование / Н.М. Нуруллина, Н.Н. Батыршин, Ю.Х. Усманова, А.Н. Маслий, Х.Э. Харлампида // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60. – № 6. – С. 776–781. (Scopus)

Статьи в сборниках научных трудов и материалов конференций:

1. Нуруллина, Н.М. Зависимость состава продуктов распада гидропероксида кумола от природы катализатора / Н.М. Нуруллина, Н.Н. Батыршин, Ю.С. Разуваева, Ю.Х. Усманова // Сборник материалов международной научной школы «Международное сотрудничество в области химии и химической технологии: образование, наука, производство». – Казань, 2014. – С. 16-17.

2. Усманова, Ю.Х. Распад органических гидропероксидов в присутствии соединений кальция / Ю.Х. Усманова, Ю.С. Разуваева // Сборник материалов международной научной школы «Особенности реализации совместных образовательных программ бакалавров и магистров по химической технологии: опыт университетов ECTNA стран ЕС». – Казань, 2014. – С. 54-57.

3. Usmanova, Y.K. Decomposition of cumene hydroperoxide under the action of magnesium and calcium 2-ethylhexanoates / Y.K. Usmanova, Y.S. Razuvayeva // Материалы международной конференции «Catalyst Design. From molecular to industrial level». – Казань, 2015. – С. 117.

4. Razuvayeva, Y.S. Effect of ligand of catalyst on the decay of cumene hydroperoxide / Y.S. Razuvayeva, Y.K. Usmanova // Материалы международной конференции «Catalyst Design. From molecular to industrial level». – Казань, 2015. – С. 115.

5. Усманова, Ю.Х. Брутто-распад гидропероксида изопропилбензола в присутствии соединений кальция / Ю.Х. Усманова, Н.М. Нуруллина, Х.Э. Харлампида // Материалы Международной конференции молодых ученых «Окисление, окислительный стресс, антиоксиданты». – Москва, 2015. – С. 260-262.

6. Нуруллина, Н.М. Распад гидропероксида изопропилбензола, катализированный дибензо-18-краун-6 эфиром / Н.М. Нуруллина, Н.Н. Батыршин, Ю.С. Разуваева, Ю.Х. Усманова // Материалы Международной конференции «Современные решения научных и производственных задач в химии и нефтехимии». – Казань, 2016. – С. 88-91.

7. Нуруллина, Н.М. Механизм разложения гидропероксида кумола под действием солей кальция / Н.М. Нуруллина, Ю.С. Разуваева, Ю.Х. Усманова // Материалы Пятой Международной научно-практической конференции «Современные научно-практические решения и подходы». – М.: Инфинити, 2016. – С. 115-122.

8. Разуваева, Ю.С. Влияние растворителя на процесс разложения гидропероксида кумола / Ю.С. Разуваева, Ю.Х. Усманова // Сборник тезисов II Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века». – Казань, КФУ, 2016. – С. 146.

9. Усманова, Ю.Х. Механизм начальной стадии распада гидропероксида кумола в присутствии соединения кальция / Ю.Х. Усманова, Ю.С. Разуваева // Сборник тезисов II Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века». – Казань, КФУ, 2016. – С. 147.
10. Разуваева, Ю.С. Распад гидропероксида изопропилбензола, катализированный дибензо-18-краун-6 эфиром / Ю.С. Разуваева, Ю.Х. Усманова, Н.М. Нуруллина, А.Н. Маслий // Молодежный научный форум «Естественные и медицинские науки»: сборник статей по материалам VI студенческой международной заочной научно-практической конференции. – М.: МЦНО, 2017. – № 1 (40). – С. 177.
11. Razuvayeva, Yu.S. Mechanism of the decomposition of hydroperoxide under the influence of salts of calcium / Yu.S. Razuvayeva, Yu.H. Usmanova, N.M. Nurullina // Материалы II Международной конференции «Современные решения научных и производственных задач в химии и нефтехимии». – Казань, 2017. – С. 23-28.
12. Усманова, Ю.Х. Каталитическое действие кальциевой соли на реакцию разложения гидропероксида кумола / Ю.Х. Усманова, Н.М. Нуруллина, А.Н. Маслий // Сборник тезисов III Международной школы-конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Материалы и технологии XXI века». – Казань, 2018. – С. 304.
13. Усманова, Ю.Х. Разработка гомогенных каталитических систем на основе соединений кальция для процессов окисления алкилароматических углеводородов / Ю.Х. Усманова // Сборник материалов конференции молодых ученых «Молодежь и инновации Татарстана». – Казань, 2017. – С. 32-34.
14. Усманова, Ю.Х. Исследование реакции разложения гидропероксида кумола в присутствии комплексов солей металлов IIa группы с краун-эфирами / Ю.Х. Усманова, Н.М. Нуруллина, А.Н. Маслий, Х.Э. Харлампиدي // Материалы XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2019», секция «Химия». – М.: Перо, 2019. – С. 331.
15. Усманова, Ю.Х. Катализ разложения гидропероксида кумола дибензо-18-краун-6 эфиром / Ю. Х. Усманова, Н. М. Нуруллина, А. Н. Маслий, Х. Э. Харлампиدي // Материалы международной конференции «Актуальные вопросы органической химии и биотехнологии». – Екатеринбург, 2020. – С. 261-262.
16. Усманова, Ю.Х. Разложение гидропероксида кумола в присутствии металлсодержащих краун-эфирных соединений / Ю.Х. Усманова, Н.М. Нуруллина, А.Н. Маслий, Х.Э. Харлампиدي // Сорник материалов Всероссийской научной конференции молодых исследователей с международным участием «Инновационное развитие техники и технологий в промышленности», ч. 4. – М.: ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина», 2021. – С.261-267.

Заявка на изобретение

ЗИ RU 2020140094. Способ разложения гидропероксида изопропилбензола с получением диметилфенилкарбинола / Х.Э. Харлампиди, Н.М. Нуруллина, Г.Г. Елиманова, Ю.Х. Усманова, М.Н. Денисова; заявитель ФГБОУ ВО «Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет», заявл. 04.12.2020; решение о выдаче патента 26.05.2021 – 5 с.