

УДК 544.473

## Хлорирование метана на стекловолокнистых катализаторах

Н. В. ТЕСТОВА, Е. А. ПАУКШТИС, В. Б. ГОНЧАРОВ, В. Н. ПАРМОН

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,  
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: testova@catalysis.ru*

(Поступила 03.12.13)

### Аннотация

Исследовано газофазное хлорирование метана в присутствии стекловолокнистых катализаторов. Показано, что повышение кислотности стекловолокон приводит к росту селективности образования хлористого метила. В отличие от цеолитных катализаторов стекловолокнистые катализаторы обладают устойчивостью и не дезактивируются на протяжении десятков часов.

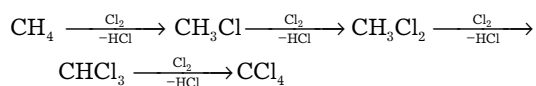
**Ключевые слова:** стекловолокнистые катализаторы, хлористый метил, хлорирование метана

### ВВЕДЕНИЕ

Стабильность к воздействию хлористого водорода – неперемное условие для катализаторов, применяемых во многих химических процессах с участием элементарного хлора. К их числу относится и новая группа катализаторов на основе силикатных стекловолокнистых материалов. Установлено [1–3], что катализаторы на основе выщелоченных стекловолокнистых материалов с низким содержанием металлов (Pt, Pd, Ag, Cr, Co и др.) перспективны для использования во многих химических процессах, таких как окисление метана, пропана, бутана, SO<sub>2</sub> и нитроароматических соединений. Кроме того, эти катализаторы проявляют даже более высокую активность по сравнению с традиционными нанесенными катализаторами. Для катализаторов на основе стекловолокон характерны высокая прочность, малые аэродинамические сопротивления, улучшенные массо- и теплоперенос вследствие небольшой толщины элементарных нитей. Эти силикатные стекловолокна обычно имеют низкую удельную поверхность (1 м<sup>2</sup>/г) и не имеют мезо- и микропор. Однако обнаружено [1–3], что в

результате специально подобранных процедур выщелачивания стекловолокна и последующего введения металла в приповерхностном объеме силикатных стекловолокон могут образовываться высокоактивные состояния наносимых компонентов, вероятно, в виде кластеров металлов. В то же время нам неизвестны из литературы попытки использовать данный класс катализаторов для осуществления процессов, сопровождаемых выделением высокоактивного хлористого водорода. В этом плане представляет интерес реакция хлорирования метана, одним из продуктов которой является хлористый метил – важный химический полупродукт в производстве силиконовых полимеров, лекарств и др.

Среди радикально-цепных реакций наиболее полно изучено хлорирование метана молекулярным хлором [4–6]. Эту реакцию можно инициировать тремя способами: фотохимическим, термическим или каталитическим. Однако при осуществлении этого процесса в любом случае наступает момент, когда, несмотря на присутствие значительного количества непрореагировавшего метана, начинается образование всех четырех возможных хлорметанов за счет последовательных реакций:



Селективность по первому продукту – хлористому метилу – обычно относительно невелика вследствие радикального механизма процесса. Присоединение хлора повышает реакционную способность последующего продукта относительно предыдущего. В результате скорость хлорирования возрастает в ряду:  $\text{CH}_4 < \text{CH}_3\text{Cl} < \text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CHCl}_3$ .

Глубина хлорирования метана растет с увеличением температуры реакции, времени контакта и концентрации хлора. Селективность образования хлористого метила сложным образом зависит от условий проведения реакции. Чтобы получить хлористый метил с высоким выходом (около 95 %), молярное отношение  $\text{CH}_4/\text{Cl}_2$  рекомендуется поддерживать на уровне как минимум 10 : 1 [7, 8].

Катализаторы для хлорирования метана заметно облегчают протекание этого процесса. В частности, удается избежать взрывов и образования побочных продуктов хлорирования.

В противоположность фотохимическим реакциям и термическому хлорированию каталитическое хлорирование в присутствии твердых катализаторов не зависит от наличия веществ, вызывающих обрыв цепей превращений свободных радикалов. Гетерогенные каталитические превращения обычно осуществляются посредством ионного механизма, при котором катализатор вызывает поляризацию молекулы хлора [6]. В дальнейшем хлорирование протекает через образование катионов при взаимодействии иона  $\text{Cl}^+$  с молекулой метана.

Авторы работы [9] исследовали хлорирование метана в присутствии как нанесенных твердых кислотных катализаторов ( $\text{FeO}_x\text{Cl}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TaOF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NbOF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrOF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SbOF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SbF}_5/\text{графит}$  и  $\text{Nafion-H}/\text{TaF}_3$ ), так и катализаторов, содержащих благородные металлы ( $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pd}/\text{BaSO}_4$ ). Для большинства испытанных катализаторов при глубине превращения метана 20–30 % и температуре 250 °С селективность образования хлористого метила превышала 90 %. По мнению авторов [9], кислотные центры гетерогенной поверхности катализатора поляризуют молекулы хлора, и последующее при-

соединение хлора к метану осуществляется по ионному механизму. Иными словами, хлор, связанный с каталитической поверхностью, действует как электрофильный реагент, взаимодействуя с метаном в типичной реакции замещения.

В работе [10] исследовано хлорирование метана в присутствии аморфного алюмосиликата, силикалита и цеолитных катализаторов типа Н-морденит, X, Y, NaL и HZSM-5. Обнаружено, что хлорирование метана на этих катализаторах в интервале температур 200–300 °С протекает не селективно. По мнению авторов [10], это указывает на радикальный механизм процесса в данных условиях. В то же время при температуре свыше 300–350 °С наблюдалось селективное монохлорирование, которое зависит от природы цеолита и свидетельствует о смене механизма процесса на ионный. Наибольшая селективность (99.2 %) по отношению к хлористому метилу обнаружена для Н-морденита (при 350 °С и степени конверсии метана 19.1 %). Установлено, что аморфный алюмосиликат при 350 °С также катализирует хлорирование метана по ионному механизму.

В работе [11] каталитическое хлорирование метана изучали в присутствии твердых катализаторов на основе сульфатированного оксида циркония. Обнаружено, что модифицирование таких катализаторов катионами платины или железа и марганца приводит к повышению селективности образования хлористого метила по сравнению с непрототированными катализаторами. Изученные катализаторы сохраняли свою активность в течение опыта (5–7 ч), однако при температуре выше 225 °С они дезактивировались ввиду образования летучих хлоридов металлов-промоторов под действием хлористого водорода. Металлы-промоторы постепенно удалялись с поверхности катализатора и в виде соответствующих хлоридов оседали на холодных трубках установки.

Таким образом, при использовании кислотных катализаторов возможен переход от радикального механизма хлорирования метана к ионному, что позволяет повысить селективность образования хлористого метила. Однако оксидные катализаторы в условиях агрессивной реакционной среды нестабильны, поэтому необходимы поиски более стабильных катализаторов.

В данном сообщении изложены результаты предварительных исследований влияния природы модифицированных стекловолоконистых материалов на селективность образования хлористого метила в реакции хлорирования метана.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Приготовление катализаторов

Исследованы образцы стекловолоконистых материалов, подвергнутые кислотным и термическим обработкам, с нанесенными на них соединениями платины. Исходным материалом служила выщелоченная 5 % водным раствором серной кислоты промышленная стеклоткань (производитель “НПО Стеклопластик”) с диаметром волокон 7–10 мкм из цирконий-силикатного стекла следующего состава, мас. %:  $\text{SiO}_2$  81.7,  $\text{ZrO}_2$  15.9,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1.1,  $\text{Na}_2\text{O}$  0.07,  $\text{K}_2\text{O}$  0.07,  $\text{CaO}$  0.10,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.09. Активный компонент вводили путем пропитки исходного стекловолокна (СВ) раствором тетрааммиаката платины при комнатной температуре. Далее образцы промывали деионизированной водой для удаления слабо связанных с носителем соединений металла, сушили при 110 °С и прокачивали на воздухе при 300 °С. Стекловолоконистые образцы, содержащие платину, дополнительно восстанавливали в водороде при 300 °С. Количество платины в стекловолокне, определенное методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Optima 4300 DV PerkinElmer, составляло 0.02 мас. %. Приготовленные таким методом Pt-содержащие образцы и исходный выщелоченный образец (СВ) подвергали сульфатированию путем обработки их парогазовой смесью состава (10 об. %  $\text{SO}_2$  + 88 об. %  $\text{O}_2$  + 2 об. %  $\text{H}_2\text{O}$ ) при температуре 800 °С (образцы Н-Pt/СВ и Н-СВ соответственно). Образец Pt/Н-СВ приготовлен путем нанесения тетрааммиаката платины на предварительно сульфатированное стекловолокно (Н-СВ) с последующим прогревом при 485 °С.

Также проведены эксперименты в присутствии цеолита Н-ZSM-5 с  $\text{Si}/\text{Al} \approx 40$  и его чисто кремниевого структурного аналога силикалита-1, которые получены методом гидротермального синтеза [12].

### Каталитические испытания

Эксперименты проводили в проточном реакторе (кварцевая трубка длиной 200 мм и внутренним диаметром 14 мм) с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении и нагреве с помощью электрической трубчатой печи в интервале температур 150–425 °С. В реактор помещали 5.0 г катализатора. Образцы стекловолоконистых материалов в виде распущенных нитей помещали в реактор и уплотняли до минимального объема. Образцы Н-ZSM-5 и силикалита-1 использовали в виде порошка с фракцией 0.25–0.50 мм.

Метан и аргон с чистотой не менее 99.9 % подавали из баллонов с помощью регуляторов расхода газа. Хлор, полученный путем электролиза хлорида натрия с применением графитовых электродов, разбавляли аргоном, осушали, пропуская через ловушку с концентрированной серной кислотой, и смешивали с метаном. Молярное отношение  $\text{Ar}/\text{CH}_4$  поддерживали на уровне 3 : 1. Все технологические трубки и объемы с хлором изолировали от света. Количество образовавшегося хлора рассчитывали по электрохимическому эквиваленту и количеству электричества, пропущенного через насыщенный раствор хлорида натрия, который служил электролитом. Молярное отношение  $\text{CH}_4/\text{Cl}_2$  в подаваемой в реактор исходной смеси равно 3 : 1. Скорость подачи исходной газовой смеси составляла 0.5–2.0 л/(г<sub>кат</sub> · ч).

Состав реакционной смеси на входе и продуктов реакции на выходе из реактора анализировали методом газовой хроматографии на хроматографе “Цвет-570” с использованием пламенно-ионизационного детектора и кварцевой капиллярной колонки длиной 20 м и диаметром 0.3 мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для всех исследованных образцов определены степень превращения метана и селективность образования хлорметанов в зависимости от температуры реакции в интервале 150–425 °С. Для сопоставления каталитической активности и селективности образцов эксперименты проводили при молярном отноше-

ТАБЛИЦА 1

Влияние температуры на степень превращения метана и селективность образования продуктов в реакции хлорирования метана в смеси  $\text{CH}_4/\text{Cl}_2 = 3 : 1$  на модифицированных стекловолнистых катализаторах Н-СВ (I), Pt/Н-СВ (II), Н-Pt/СВ (III)

T, °C	Степень превращения метана, %			Селективность образования хлорметанов, %											
				$\text{CH}_3\text{Cl}$			$\text{CH}_2\text{Cl}_2$			$\text{CHCl}_3$			$\text{CCl}_4$		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
200	0.4	1.5	3.2	100	94.5	97.5	–	5.5	2.5	–	–	–	–	–	–
250	1.6	4.2	7.2	96.8	92.3	92.8	3.2	7.7	7.2	–	–	–	–	–	–
300	8.6	12.8	18.9	86.5	79.6	81.6	13.5	18.5	17.5	–	1.9	0.9	–	–	–
350	15.0	17.6	24.3	75.5	71.3	74.5	24.2	25.6	23.7	0.3	3.1	1.8	–	–	–
400	19.4	19.4	24.9	66.4	71.0	71.5	28.9	26.9	26.4	4.5	2.1	2.1	0.2	–	–

Примечание. Прочерк означает, что продукт отсутствует.

нии  $\text{CH}_4/\text{Cl}_2 = 3 : 1$ , при котором образование хлористого метила предпочтительно по сравнению с образованием ди- и три-хлорметанов. Известно [8], что при хлорировании метана в газовой фазе состав продуктов зависит от исходного молярного отношения  $\text{CH}_4/\text{Cl}_2$  таким образом, что максимум выхода конкретного хлорметана в смеси хлорметанов наблюдается, как правило, при соотношении реагентов, которое соответствует стехиометрии его образования из исходных веществ.

В табл. 1 приведены результаты исследования хлорирования метана в зависимости от температуры (200–400 °C) над стекловолнистыми катализаторами Н-СВ, Pt/Н-СВ и Н-Pt/СВ. Видно, что природа образца катализатора и температура влияют как на сте-

пень превращения метана, так и на селективность образования хлорметанов.

На рис. 1 представлены зависимости степени превращения метана от температуры для этих образцов в сопоставлении с исходным образцом СВ. Видно, что процесс хлорирования метана на сульфатированных и модифицированных платиной образцах сдвигается в область более низких температур по сравнению с немодифицированным образцом СВ. Это свидетельствует о том, что модифицированные стекловолнистые катализаторы проявляют каталитическое действие. Степень превращения метана в смеси с молярным отношением  $\text{CH}_4/\text{Cl}_2 = 3 : 1$  из-за недостатка хлора не превышает порядка 30 % при условии, что образуется только хлористый метил. Более глубокое хлорирование с образованием хлористого метилена, хлороформа и четыреххлористого углерода еще заметнее снижает степень превращения метана. Так, при температуре реакции 400 °C для наиболее селективного функционирующего образца Н-Pt/СВ этот параметр составляет почти 25 %, а для менее селективных образцов Pt/Н-СВ и Н-СВ в тех же условиях не достигает и 20 %, поскольку значительный объем хлора используется в последовательных реакциях хлорирования хлорметанов.

Различия в свойствах образцов хорошо видны на рис. 2, где результаты испытаний представлены в виде зависимостей селективности образования хлористого метила ( $S$ ) от степени превращения метана ( $X$ ). Данные получены путем варьирования температуры в

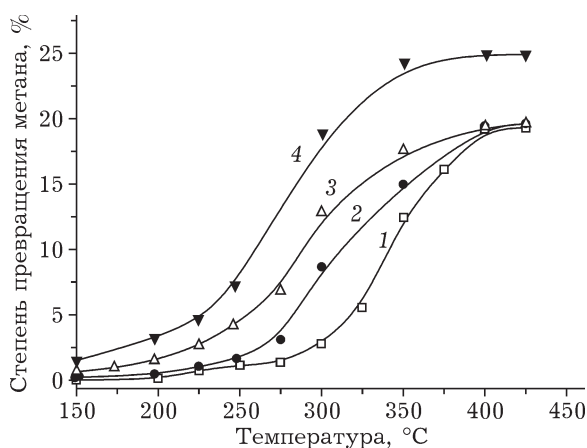


Рис. 1. Зависимость степени превращения метана от температуры в реакции хлорирования метана в смеси ( $\text{CH}_4 : \text{Cl}_2 = 3 : 1$ ) в присутствии стекловолнистых катализаторов: 1 – СВ, 2 – Н-СВ, 3 – Pt/Н-СВ, 4 – Н-Pt/СВ.

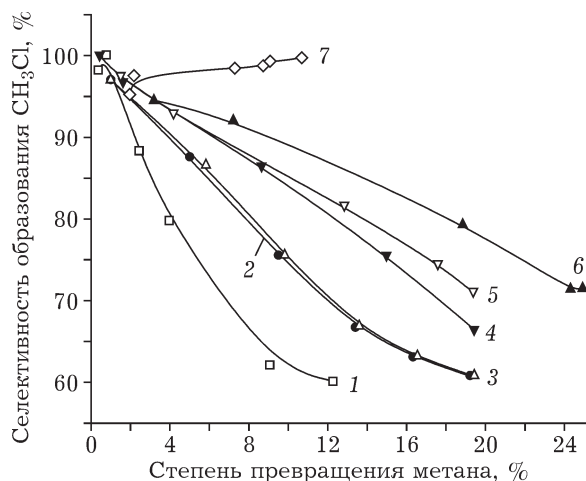


Рис. 2. Зависимость селективности образования  $\text{CH}_3\text{Cl}$  от степени превращения метана в реакции хлорирования метана в смеси  $\text{CH}_4/\text{Cl}_2 = 3:1$  в присутствии катализаторов: 1 – силкалит, 2 – полый реактор, 3 – СВ, 4 – Н-СВ, 5 – Pt/Н-СВ, 6 – Н-Pt/СВ, 7 – H-ZSM-5.

реакторе в интервале  $150\text{--}425\text{ }^\circ\text{C}$  при прочих равных условиях реакции (скорость подачи реагентов, их концентрация и соотношение  $\text{CH}_4/\text{Cl}_2$  в исходной смеси, навеска образца).

Полученные зависимости для всех образцов близки к линейным. Выходя практически из одной точки от  $S \approx 100\%$  при малых степенях превращения метана, они расходятся веерообразно под разными углами относительно линии, соответствующей зависимости для радикального хлорирования в полном реакторе. Чем выше расположена линия, тем с более высокой селективностью образуется хлористый метил при одной и той же степени превращения метана.

Известно [10], что на силкалите высокоселективное монохлорирование метана невозможно, так как примесные количества алюминия из реактивов, используемых для приготовления силкалита, не могут создать активные центры в значительных концентрациях. Напротив, на H-ZSM-5 преимущественно образуется хлористый метил благодаря способности его кислых центров генерировать хлорооксониевые ионы. В этой связи в качестве катализаторов мы исследовали также цеолиты H-ZSM-5 и силкалит-1.

Для силкалита-1 (см. рис. 2, кривая 1) наблюдается наименьшая селективность образования хлористого метила. По-видимому, это связано с тем, что хлористый метил и поли-

хлорированные продукты адсорбируются в каналах силкалита-1 прочнее, нежели метан, и их хлорирование в порах идет относительно быстрее по сравнению с хлорированием метана. В результате селективность в отношении хлористого метила снижается.

Максимальная селективность в отношении образования хлористого метила достигнута для цеолита H-ZSM-5 (см. рис. 2, кривая 7). При температуре реакции  $400\text{ }^\circ\text{C}$  и молярном отношении  $\text{CH}_4/\text{Cl}_2 = 3:1$  в исходной смеси степень превращения метана составляла всего  $12\%$ . Однако селективность образования хлористого метила достигала практически  $100\%$ , но после  $5\text{--}6$  ч работы катализатора она резко снижалась до  $60\%$ , а степень превращения метана одновременно возрастала до  $20\text{--}25\%$ . Возможно, высокая селективность образования хлористого метила в присутствии H-ZSM-5 обусловлена не только наличием кислотных центров, но и другими причинами, например, расходом хлора на извлечение алюминия из каркаса исследуемого цеолита. Увеличение отношения  $\text{CH}_4/\text{Cl}_2$  может привести к росту селективности по хлористому метилу и снижению степени превращения метана. Непродолжительная работа образца H-ZSM-5 при повышенной температуре связана, очевидно, с разрушением цеолитного каркаса. Подобная ситуация описана в работе [10], где цеолитные катализаторы также теряли селективность после нескольких часов функционирования в проточном режиме по причине экстракции алюминия из цеолитного каркаса хлористым водородом, который образовывался в ходе реакции.

Зависимость селективности образования хлористого метила от степени превращения метана для газофазного хлорирования показана на кривой 2 (см. рис. 2). В случае немодифицированного образца СВ наблюдаемая селективность по хлористому метилу практически совпадает с селективностью, полученной для газофазного хлорирования в полном реакторе.

По характеру этой зависимости модифицированные образцы Н-СВ, Pt/Н-СВ и Н-Pt/СВ (см. рис. 2, кривые 4–6 соответственно) занимают промежуточное положение между исходным образцом СВ и H-ZSM-5.

Можно полагать, что кислотные центры в исходном образце стекловолокна СВ недо-



статочны сильные для поляризации молекулы хлора и последующего хлорирования метана по ионному механизму. При сульфатировании исходного СВ, содержащего в своей структуре фрагменты  $ZrO_n$  [11], можно ожидать появления сильнокислотных центров за счет оттягивания электронной плотности от атомов кислорода сульфат-анионами в  $ZrO_n$ -фрагментах. Сравнивая зависимости селективности образования  $CH_3Cl$  от степени превращения  $CH_4$  для образцов СВ и Н-СВ (см. рис. 2, кривые 3 и 4 соответственно), можно обнаружить, что для Н-СВ селективность по хлористому метилу увеличивается вследствие появления активных центров для хлорирования метана по ионному механизму.

Стекловолоконные носители имеют очень низкую удельную поверхность, но могут стабилизировать дисперсные частицы нанесенного металла в объеме стекловолокон. При этом стабилизированные частицы платины находятся не в металлическом, а в положительно заряженном состоянии [3], что, по-видимому, и обуславливает их высокую каталитическую активность. Нанесение платины на поверхность сульфатированного стекловолокна (образец Pt/Н-СВ) сопровождается повышением активности (см. рис. 1) и селективности образования хлористого метила в меньшей степени, чем сульфатирование стекловолокна с уже нанесенной на него платиной (Н-Pt/СВ) (см. рис. 2, кривые 5 и 6). Очевидно, последовательность обработок существенно влияет на формирование активной поверхности стекловолокна. Можно полагать, что используемый раствор соли платины в процессе пропитки и последующее восстановление образца в водороде изменяют или нейтрализуют брэнстедовские кислотные центры, образовавшиеся в результате сульфатирующей обработки Н-СВ. Так, при степени превращения метана 10 % для стекловолоконных катализаторов селективность по хлористому метилу возрастет в следующем порядке, %: СВ 75.4, Н-СВ 84.0, Pt/СВ 85.2, Н-Pt/СВ 89.1. Столь существенное увеличение доли монохлорирования по сравнению с образованием других хлорметанов можно связать с появлением качественно новых кислотных центров в структуре модифицированных стекловолокон.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предварительные исследования реакции хлорирования метана в присутствии модифицированных стекловолоконных материалов свидетельствуют о возможности создавать катализаторы для процессов, идущих с участием агрессивных газов, таких как хлор и хлористый водород.

Благодаря специфическому нанесению активных компонентов на стекловолоконные материалы, полученные катализаторы в реакции хлорирования метана при одинаковой степени превращения метана проявляют более высокую селективность в отношении образования хлористого метила по сравнению с немодифицированными стекловолоконками. Учитывая высокую химическую устойчивость стекловолокон в реакционной среде, содержащей хлор и хлористый водород, катализаторы на их основе более привлекательны, чем традиционные оксидные катализаторы.

Обнаружено, что каталитические свойства исследованных образцов стекловолокон при контакте с реакционной средой зависят от способа их кислотной обработки. Согласно сложившимся представлениям, реакция хлорирования метана на гетерогенных катализаторах протекает по радикальному или ионному механизму в зависимости от состояния активной поверхности катализатора [13]. На основании этого можно предположить, что в результате на поверхности стекловолокон образуются кислотные центры, способные к хлорированию метана по ионному механизму. Следовательно, по крайней мере, часть метана в присутствии модифицированных стекловолокон хлорируется по ионному механизму, что способствует повышению селективности образования хлористого метила.

Таким образом, устойчивые в условиях агрессивной среды катализаторы на основе стекловолоконных материалов могут быть перспективными для использования их в процессе хлорирования метана.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Симонова Л. Г., Барелко В. В., Лапина О. Б., Паукштис Е. А., Терских В. В., Зайковский В. И., Бальжиницаев Б. С. // *Кинетика и катализ*. 2001. Т. 42, № 5. С. 762.

- 2 Симонова Л. Г., Барелко В. В., Паукштис Е. А., Лапина О. Б., Терских В. В., Зайковский В. И., Бальжинимаяев Б. С. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42, № 6. С. 907.
- 3 Симонова Л. Г., Барелко В. В., Токтарев А. В., Зайковский В. И., Бухтияров В. И., Каичев В. В., Бальжинимаяев Б. С. // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42, № 6. С. 917.
- 4 Эллис К. Химия углеводородов нефти и их производных. М.: ОНТИ, 1938. Т. 2. С. 749.
- 5 Трегер Ю. А., Розанов В. Н. // Успехи химии. 1989. Т. 43, № 1. С. 138.
- 6 Азингер Ф. Химия и технология парафиновых углеводородов. М.: ГНТИ, 1959. С. 153.
- 7 McBee E. T., Haas H. B., Neher C. M., Strikland H. // Ind. Eng. Chem. 1942. Vol. 34. P. 296.
- 8 Дьячкова Т. П., Орехов В. С., Субочева М. Ю., Воякина Н. В. // Химическая технология органических веществ. Ч. 1. Тамбов: ТГТУ, 2007. С. 14.
- 9 Olah G. A., Gupta B., Farina M., Felberg J. D., Wai M. I., Husain A., Karhtlts R., Lammertsma K., Melhotra A. K., Trivedi N. J. // J. Am. Chem. Soc. 1985. Vol. 107. P. 7097.
- 10 Bucs I., Olah G. A. // Catal. Lett. 1992. Vol. 16. P. 27.
- 11 Batamack P., Bucs I., Molnar A., Olah G. A. // Catal. Lett. 1994. Vol. 25. P. 11.
- 12 Ghamami M., L. B. Sand L. B. // Zeolites. 1983. Vol. 3, No. 2. P. 155.
- 13 Podcolzin S. G., Stangland E. E., Jones M. E., Peringer E., Lercher J. A. // J. Am. Chem. Soc. 2007. Vol. 129. P. 2569.