

А. Р. Махмутов (к.х.н., доц.), С. М. Усманов (д.ф.-м.н., проф.)

$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ – ФОТОКАТАЛИЗАТОР ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ

Бирский филиал Башкирского государственного университета,
лаборатория экологического мониторинга физико-химических загрязнений окружающей среды
452453, г. Бирск, ул. Интернациональная, 10; тел. (34784)40455, e-mail: ainurmax@mail.ru

A. R. Makhmutov, S. M. Usmanov

$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ – PHOTOCATALYST OF LIQUID PHASE OXIDATION OF ALCOHOLS

Birsk branch of Bashkir state university
10, Internatsyonalnaya St., 452453, Birsk, Russia; ph. (34784)40455, e-mail: ainurmax@mail.ru

Гетерогенный высокодисперсный хромит железа $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, синтезированный фотохимическим способом, обладает фотокаталитической активностью в реакциях жидкофазного окисления первичных и вторичных алифатических спиртов, бензилового спирта, этиленгликоля и глицерина в присутствии водных растворов H_2O_2 и NaClO при комнатной температуре и атмосферном давлении. Жидкофазное окисление спиртов с помощью атмосферного воздуха (аэробное окисление) эффективно протекает под действием гетерогенной комбинированной фотокаталитической системы $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{CuO}$ при облучении Hg-лампой. Фотокатализатор на основе хромита $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ обладает высокой селективностью окисления спиртов до соответствующих карбонильных соединений.

Ключевые слова: алифатические спирты; бензиловый спирт; глицерин; фотокаталитическое окисление; хромит железа; этиленгликоль; карбонильные соединения.

Необходимость разработки новых протоколов синтеза востребованных карбонильных соединений из доступных и дешевых исходных реагентов – спиртов, для их успешного применения в тандемных каталитических процессах, обоснована в наших предыдущих работах ^{1–6}. Среди существующих подходов к окислению спиртов чрезвычайно актуальны современные фотокаталитические способы, соответствующие принципам «зеленой химии» ⁷. Применение для этих целей гетерогенных фотокаталитических систем создает особо благоприятные условия, позволяющие существенно удешевить и упростить процесс жидкофазного окисления спиртов в мягких, экологически безопасных условиях без дополнительных затрат

Дата поступления 27.08.18

Heterogeneous highly dispersed iron chromite $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, synthesized by a photochemical method, has photocatalytic activity in liquid-phase oxidation reactions of alcohols: primary and secondary aliphatic alcohols, benzyl alcohol, ethylene glycol and glycerol in the presence of aqueous solutions of H_2O_2 and NaClO at room temperature and atmospheric pressure. Liquid-phase oxidation of alcohols by atmospheric air (aerobic oxidation) effectively proceeds under the action of heterogeneous combined photocatalytic system $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{CuO}$ under irradiation with Hg-lamp. Photocatalyst based on chromite $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ has a high selectivity of oxidation of alcohols to the corresponding carbonyl compounds.

Key words: aliphatic alcohols; benzyl alcohol; carbonyl compounds; chromite iron; ethylene glycol; glycerol; photocatalytic oxidation.

на процедуры выделения и регенерации фотокатализатора ⁸.

В данной работе систематизированы результаты исследования процессов фотокаталитического жидкофазного окисления алифатических спиртов (первичных: MeOH , EtOH , PrOH , BuOH , $i\text{-BuOH}$, AmOH и вторичных: $i\text{-PrOH}$, $s\text{-BuOH}$), ароматического (BnOH), диола (этиленгликоль), триола (глицерин) под действием гетерогенного фотокатализатора хромита железа $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ и его модифицированных форм в присутствии неорганических окислителей (H_2O_2 , NaClO и $\text{O}_{2(\text{air})}$) при облучении Hg-лампой в мягких условиях (20 °C, атмосферное давление и водная среда).

Материалы и методы исследования

Исходные реагенты: метанол (MeOH), этанол (EtOH), пропанол (PrOH), бутанол-1 (BuOH), изобутанол (*i*-BuOH), амиловый спирт (AmOH), изопропанол (*i*-PrOH), бутанол-2 (*s*-BuOH), бензиловый спирт (BnOH), этиленгликоль, глицерин – коммерческие реагенты производителей АО «ЭКОС-1» и АО «Реахим» («ХЧ»; «ЧДА»). Перед экспериментами реагенты предварительно перегоняли согласно стандартным методикам^{9, 10}.

Окислители: водный раствор H₂O₂ с массовой концентрацией 10% готовили из коммерческого 30%-ного раствора пероксида водорода (марки «ОСЧ», ООО «Лега»), водный раствор гипохлорита NaOCl с массовой долей 10% получали из хлорной извести (Марка А, ЗАО «Вектон») по методике¹¹. Атмосферный воздух очищали от пыли и водяных паров с помощью фильтра-осушителя (поликарбонатный патрон с комбинированным поглотителем влаги силикагель + CaCl₂), соединенный с барботером пробоотборного устройства ПОУ-04.

Реагенты для синтеза фотокатализаторов: FeCl₃·H₂O (марки «Ч», ОАО «Бром»), K₂Cr₂O₇ (марки «ХЧ», ЗАО «Русский хром»), TiO₂ (марки «ОСЧ», ЗАО «Промхимперм»), Fe(NO₃)₃·9H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O (марки «Ч», АО «ЛенРеактив»), Cu(NO₃)₂·3H₂O, Cr(NO₃)₃·9H₂O (марки «ЧДА», АО «ЛенРеактив»), LaCl₃·6H₂O, PrCl₃·6H₂O, EuCl₃·6H₂O и TbCl₃·6H₂O (Alfa Aesar GmbH & Co KG, Reacton*, 99.9% REO) не подвергали дополнительной очистке.

Синтез фотокатализаторов на основе Fe(CrO₂)₂ проводили фотохимическим способом по методикам, описанным в работе¹.

Общая методика фотокаталитического окисления спиртов. Процесс фотокаталитического окисления спиртов проводили в фотокаталитической установке *Photo Catalytic*

Reactor Lelesil Innovative Systems с кварцевым реактором объемом на 250 мл (фотореактор типа Штроемера с магнитной мешалкой). В колбу реактора вносили 1.0 г пасты фотокатализатора и 0.15 моль соответствующего спирта. В экспериментах с водными растворами окислителей дополнительно вносили 105 мл H₂O₂ или 225 мл NaClO. Загруженный реактор подсоединяли к установке, снабжали обратным холодильником и барботером для пропускания атмосферного воздуха через реакционную среду (для экспериментов с атмосферным воздухом в роли окислителя). Источником излучения служила Hg-лампа среднего давления мощностью 250 W. Спектральный состав излучения по энергии: 48% – УФ-области, 43% – видимой области и 9% – ИК-области. Спектральная область: 222–1368 нм. Световой поток достигал реакционную систему, проходя через водный слой, термостатируемый при 20 °С. Время облучения – 6–24 ч. После завершения реакции отделяли осадок фотокатализатора, раствор сушили безводным сульфатом магния и фракционировали.

Для идентификации продуктов реакции применяли газовый хроматомасс-спектрометр GCMS-QP2010S Ultra фирмы SHIMADZU (Колонка Restek Rtx-5MS, 30 м × 0.25 мм ID, 0.25 μm).

Обсуждение результатов

Жидкофазное окисление первичных спиртов под действием фотокатализатора хромита Fe(CrO₂)₂ протекает с преимущественным образованием соответствующих альдегидов. Влияние природы спиртов и окислителя, а также способа облучения на фотокаталитическую активность хромита Fe(CrO₂)₂, выраженную через конверсию первичного спирта и выход альдегидов, представлено в табл. 1.

Таблица 1

Жидкофазное окисление первичных спиртов (ROH) под действием фотокатализатора Fe(CrO₂)₂*

№ п/п	ROH	Окислитель	Конверсия ROH, %	Выход альдегида, %
1	MeOH	H ₂ O ₂	>99	74
2	EtOH	H ₂ O ₂	>99	96
3	EtOH	NaClO	73	61
4	EtOH	O ₂ (air)	3	<2
5	EtOH	H ₂ O ₂	68	63
6***	EtOH	H ₂ O ₂	34	29
7	PrOH	H ₂ O ₂	96	92
8	BuOH	H ₂ O ₂	93	90
9	<i>i</i> -BuOH	H ₂ O ₂	91	87
10	AmOH	H ₂ O ₂	88	84

* – условия реакции: облучение Hg-лампой (λ < 400 нм), 20 °С, атмосферное давление, 6 ч;

** – видимый свет (λ ≥ 400 нм); *** – темновая камера.

Моделирование процесса жидкофазного окисления первичных спиртов под действием фотокатализатора $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ осуществлено на примере EtOH . Установлено, что оптимальной окислительной активностью обладает водный раствор H_2O_2 (п/п 2, табл. 1), при этом окислительная способность водного раствора NaClO несколько ниже (п/п 3, табл. 1). Аэробное окисление EtOH атмосферным воздухом ($\text{O}_{2(\text{air})}$) под действием фотокатализатора $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ является крайне неэффективным (п/п 4, табл. 1).

Обнаружено влияние способа облучения на процесс жидкофазного окисления EtOH водным раствором H_2O_2 под действием фотокатализатора $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$. Облучение гетерогенной реакционной системы излучением Hg-лампы ($\lambda < 400$ нм) наиболее эффективно (п/п 2, табл. 1), в отличие от излучения Хе-лампы ($\lambda > 400$ нм; п/п 5, табл. 1). Реакция окисления EtOH водным раствором H_2O_2 под действием $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ в темновой камере в отсутствие облучения протекает с минимальными значениями конверсии EtOH и выхода ацетальдегида (п/п 6, табл. 1).

Длина углеводородного радикала первичного спирта незначительно влияет на эффективность процесса жидкофазного окисления водным раствором H_2O_2 под действием фотокатализатора $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$. Нижние пределы конверсии спиртов и выхода альдегидов для изученного ряда спиртов (п/п 1, 2, 7, 8 и 10, табл. 1), составляют 88 и 84 %, соответственно. Влияние разветвления углеводородного радикала первичного спирта на процесс жидкофазного окисления водным раствором H_2O_2 под действием фотокатализатора $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ изучено на примерах бутанола-1, нормального строения, (п/п 8, табл. 1) и изобутанола (п/п 9, табл. 1). Видно, что нормальное строение уг-

леводородного радикала спирта благоприятнее отражается на эффективности фотокаталитической реакции. Вероятно, это связано со стерическими факторами.

Протестирована фотокаталитическая активность хромита $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ в реакции жидкофазного окисления вторичных алифатических спиртов (на примерах *i*-PrOH и *s*-BuOH), ароматического спирта (на примере BnOH), диола (на примере этиленгликоля) и триола (на примере глицерина) в присутствии водных растворов H_2O_2 и NaClO при облучении Hg-лампой (табл. 2).

Продукты окисления вторичных спиртов - соответствующие кетоны (п/п 1 и 2, табл. 2). Однако, как и в опытах с первичными спиртами пиковая окислительная активность (согласно показателю конверсии спирта) присуща только водному раствору H_2O_2 .

Ароматический спирт BnOH количественно окисляется до бензальдегида как водным раствором H_2O_2 , так и раствором NaClO (п/п 3, табл. 2).

Простейший представитель диолов – этиленгликоль в процессе жидкофазного окисления водным раствором H_2O_2 под действием фотокатализатора $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ превращается в глиоксаль с выходом до 58% (п/п 4, табл. 2).

Интересная особенность обнаружена в процессе фотокаталитического окисления представителя триолов – глицерина (п/п 5, табл. 2). Так, в присутствии водного раствора H_2O_2 основной продукт окисления – глицераль (с выходом до 44%). При замене окислителя на водный раствор NaClO продуктом жидкофазного окисления глицерина является дигидроксиацетон с выходом 38%. Однако, конверсия глицерина в обоих рассмотренных случаях не превышает 50%.

Таблица 2

Жидкофазное окисление вторичных спиртов, бензилового спирта, этиленгликоля и глицерина под действием фотокатализатора $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$

№ п/п	Спирт	Окислитель – раствор H_2O_2		Окислитель – раствор NaClO	
		Конверсия спирта, %	Основной продукт	Конверсия спирта, %	Основной продукт
1	<i>i</i> -PrOH	92	ацетон (99%)	71	ацетон (99%)
2	<i>s</i> -BuOH	77	бутанон (99%)	64	бутанон (99%)
3	BnOH	96	бензальдегид (99%)	92	бензальдегид (99%)
4	этиленгликоль	73	глиоксаль (58%)	45	глиоксаль (39%)
5	глицерин	51	глицераль (44%)	42	дигидроксиацетон (38%)

Аэробное жидкофазное окисление спиртов фотокаталитической системой $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{X}$.

Фотокаталитическая активность хромита $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ в процессе жидкофазного окисления спиртов полноценно проявляется исключительно в присутствии водных растворов сильных окислителей: H_2O_2 и NaClO . К сожалению, применение таких агрессивных окислителей накладывает существенные ограничения как на безопасность проведения процесса, так и в целом на всю технологическую линию.

Применение в качестве окислителя доступного и не агрессивного кислорода атмосферного воздуха приближает процесс к стандартам «зеленой химии». Для реализации данного подхода разработана уникальная гетерогенная фотокаталитическая система на основе хромита $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$, нанесенного особым фотохимическим способом на поверхность модифицированного диоксида титана TiO_2 ¹. Условное обозначение фотокаталитической системы: $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{X}$ (где X – промоторы: NiO, CuO, ZnO, Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , PrOCl, TbOCl, LaOCl, EuOCl).

Результаты проведенных испытаний гетерогенной модифицированной фотокаталитической системы $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{X}$ в процессе модельного жидкофазного окисления EtOH атмосферным воздухом $\text{O}_{2(\text{air})}$ при облучении Hg-лампой представлены в табл. 3.

Полученные данные модельного аэробного окисления EtOH коррелируют с ранее полученными результатами tandemного синтеза 2-метилхинолина из EtOH и анилина под действием фотокаталитической системы $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{X}$ ¹, т.к. сам процесс окисления спирта непосредственно лежит в основе tandemных процессов фотокаталитического

синтеза азотгетероциклических соединений. Эффективность аэробного окисления EtOH атмосферным воздухом $\text{O}_{2(\text{air})}$ под действием фотокаталитической системы $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$ (п/п 2, табл. 3) уступает активности его модифицированных форм. Так, максимальная конверсия EtOH в ацетальдегид достигнута под действием фотокатализаторов, содержащих в качестве промоторов оксиды никеля и меди: $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{NiO}$ (п/п 4, табл. 3) и $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{CuO}$ (п/п 5, табл. 3). Присутствие оксидов ZnO (п/п 6, табл. 3), Cr_2O_3 (п/п 7, табл. 3) и Fe_2O_3 (п/п 8, табл. 3) в качестве промоторов системы $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$ не влияет на эффективность аэробного окисления EtOH. Влияние на конверсию EtOH, а также выход ацетальдегида оксихлоридов лантанидов (LnOCl) в качестве промоторов системы $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$ (п/п 9-12, табл. 3) понижается в известном ряду $\text{Pr}^{3+} > \text{Tb}^{3+} > \text{La}^{3+} > \text{Eu}^{3+}$ описанному ранее в работе¹.

Увеличение времени облучения закономерно повышает конверсию EtOH в ацетальдегид. Так, для сравнения проведены реакции аэробного жидкофазного окисления EtOH под действием фотокаталитических систем $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$ и $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{NiO}$ при облучении Hg-лампой реакционной массы в течение 6 ч (п/п 1 и 3, табл. 3) и 24 ч (п/п 2 и 4, табл. 3). Видно, что при более длительном облучении реакционной массы наблюдаются максимальная конверсия. Вопросам исследования кинетических закономерностей процесса жидкофазного окисления EtOH под действием фотокаталитической системы $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{X}$ будет посвящена отдельная работа.

Самая эффективная фотокаталитическая система $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{CuO}$, подобранная в ходе модельного окисления EtOH, протести-

Таблица 3

Аэробное жидкофазное окисление EtOH фотокаталитической системой $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{X}$ атмосферным воздухом $\text{O}_{2(\text{air})}$

№ п/п	Фотокаталитическая система*	Время, ч	Конверсия EtOH, %	Выход ацетальдегида, %
1	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$	6	17	11
2	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2$	24	31	19
3	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{NiO}$	6	55	45
4	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{NiO}$	24	>99	91
5	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{CuO}$	24	>99	97
6	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{ZnO}$	24	32	24
7	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$	24	33	26
8	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$	24	28	19
9	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{LaOCl}$	24	35	27
10	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{PrOCl}$	24	52	41
11	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{EuOCl}$	24	34	20
12	$\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2\text{-TiO}_2/\text{TbOCl}$	24	45	34

* – содержание промотора X составляет 1.0 мол. % к TiO_2 .

**Жидкофазное окисление спиртов под действием
фотокаталитической системы Fe(CrO₂)₂-TiO₂/CuO ***

№ п/п	ROH	Конверсия ROH, %	Основной продукт	Выход, %
1	MeOH	>99	HCOH	69
2	EtOH	>99	MeCOH	97
3	PrOH	>99	EtCOH	94
4	BuOH	>99	PrCOH	93
5	<i>i</i> -BuOH	97	<i>i</i> -PrCOH	89
6	AmOH	92	BuCOH	87
7	<i>i</i> -PrOH	>99	Ацетон	>99
8	<i>s</i> -BuOH	>99	Бутанон	>99
9	BnOH	>99	PhCOH	>99
10	этиленгликоль	78	Глиоксаль	62
11	глицерин	63	Глицераль	55

* – условия реакции: облучение Hg-лампой ($\lambda < 400$ нм), 20 °С, атмосферное давление, 24 ч.

рована в процессах аэробного жидкофазного окисления ранее рассмотренных спиртов. Результаты представлены в табл. 4.

Как видно из приведенных результатов (табл. 4), метод аэробного окисления исследованного ряда спиртов фотокаталитической системой Fe(CrO₂)₂-TiO₂/CuO показал свою эффективность при селективном синтезе соответствующих карбонильных соединений без применения агрессивных окислителей.

Таким образом, рассмотрены и систематизированы результаты исследования процессов фотокаталитического жидкофазного окисления спиртов различной природы под действием гетерогенного фотокатализатора хромита железа Fe(CrO₂)₂ и его модифицированных форм Fe(CrO₂)₂-TiO₂/X (где X – промоторы: NiO, CuO, ZnO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, PrOCl, TbOCl, LaOCl, EuOCl) в присутствии неорганических окислителей (H₂O₂, NaClO и O₂(air)) при облучении Hg-лампой в мягких условиях (20 °С, атмосферное давление и водная среда).

Литература

1. Махмутов А.Р., Усманов С.М. Фотокаталитическая система Fe(CrO₂)₂-TiO₂ в синтезе алкилхинолинов // Баш. хим. ж. – 2018. – Т. 25, №2. – С.70-75. DOI: 10.17122/bcj-2018-2-70-75.
2. Махмутов А.Р. Однореакторный синтез алкилзамещенных хинолинов и индолов через фотоактивированное окисление первичных спиртов // ЖОХ. – 2018. – Т. 88, №5. – С.747-753. DOI: 10.17122/bcj-2018-2-70-75.
3. Махмутов А.Р. Синтез алкилхинолинов реакцией конденсации анилина с фотоокисленными спиртами под действием FeCl₃·6H₂O // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2017. – Т. 10, №2. – С.154-164. DOI: 10.17516/1998-2836-0014.
4. Махмутов А.Р., Усманов С.М. Фотоокисленные первичные спирты в каталитическом синтезе алкилхинолинов // Баш. хим. ж. – 2017. – Т. 24, №3. – С.45-49.
5. Makhmutov A.R., Mustafin A.G., Usmanov S.M. Fe(CrO₂)₂-catalyzed, photoactivated oxidative one-pot tandem synthesis of substituted quinolines from alcohols and arylamines // Chem. Heterocycl. Compd. – 2018. – Т. 54, №3. – Рр.369-374. DOI: 10.1007/s10593-018-2275-1.
6. Махмутов А.Р., Усманов С.М. Фотоокислительные превращения алифатических спиртов в системе FeCl₃·6H₂O-ROH // Баш. хим. ж. – 2017. – Т. 24, №1. – С.18-22.

References

1. Makhmutov A.R., Usmanov S.M. *Fotokataliticheskaya sistema Fe(CrO₂)₂-TiO₂ v sinteze alkilkhinolinov* [Synthesis of alkylquinolines under the action of photocatalytic system Fe(CrO₂)₂-TiO₂]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2018, vol.25, no.2, pp.70-75. DOI: 10.17122/bcj-2018-2-70-75.
2. Makhmutov A.R. [Single-pot synthesis of alkyl-substituted quinolines and indoles via photoinduced oxidation of primary alcohols]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2018, vol.88, no.5, pp.892-897. DOI: 10.1134/S1070363218050080.
3. Makhmutov A.R. *Sintez alkilkhinolinov reaktsiyey kondensatsii anilina s fotookislennymi spirtami pod deystviyem FeCl₃·6H₂O* [Synthesis of alkylquinolines by the reaction of aniline with photooxidation alcohols in the presence of FeCl₃·6H₂O]. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Khimiya* [Journal of Siberian Federal University. Chemistry], 2017, vol.10, no.2, pp.154-164. DOI: 10.17516/1998-2836-0014.
4. Makhmutov A.R., Usmanov S.M. *Fotookislennyye pervichnyye spirty v kataliticheskom sinteze alkilkhinolinov* [The photo-oxidized alcohols in the catalytic synthesis of alkylquinolines]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2017, vol.24, no.3, pp.45-49.

7. Rostamnia S., Doustkhah E. Nanoporous silica-supported organocatalyst: a heterogeneous and green hybrid catalyst for organic transformations // *RSC Adv.*— 2014.— №4.— Pp.28238-28248. DOI: 10.1039/C4RA03773A.
8. Rostamnia S., Doustkhah E., Golchin-Hosseini H., Zeynizadeh B., Xin H., Luque R. Efficient tandem aqueous room temperature oxidative amidations catalysed by supported Pd nanoparticles on graphene oxide // *Catal. Sci. Technol.*— 2016.— №6.— Pp.4124-4133. DOI: 10.1039/C5CY01596K.
9. Беккер Х., Беккерт Р., Бергер В., Гевальд К. и др. *Органикум*.— М.: Мир, 2008.— Т.2.— 488 с.
10. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. *Органические растворители*.— М.: Ин. лит-ра, 1958.— 518 с.
11. Карякин Ю.В., Ангелов И.И. *Чистые химические вещества*.— М.: Химия, 1974.— С.108.
5. Makhmutov A.R., Mustafin A.G., Usmanov S.M. [Fe(CrO₂)₂-catalyzed, photoactivated oxidative one-pot tandem synthesis of substituted quinolines from primary alcohols and arylamines]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2018, vol.54, no.2, pp.369-374. DOI: 10.1007/s10593-018-2275-1.
6. Makhmutov A.R., Usmanov S.M. *Fotookislitel'nyye prevrashcheniya alifaticheskikh spirtov v sisteme FeCl₃·6H₂O-ROH* [Photooxidative conversion of aliphatic alcohols in the system FeCl₃·6H₂O-ROH]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2017, vol.24, no.1, pp.18-22.
7. Rostamnia S., Doustkhah E. [Nanoporous silica-supported organocatalyst: a heterogeneous and green hybrid catalyst for organic transformations]. *RSC Advances*, 2014, is.54, no.4, pp.28238-28248. DOI: 10.1039/C4RA03773A.
8. Rostamnia S., Doustkhah E., Golchin-Hosseini H., Zeynizadeh B., Xin H., Luque R. [Efficient tandem aqueous room temperature oxidative amidations catalysed by supported Pd nanoparticles on graphene oxide]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, is.12, no.6, pp.4124-4133. DOI: 10.1039/C5CY01596K.
9. Becker H. *Organikum* [Organicum]. Moscow, Mir Publ., 2008, vol.2, 488 p.
10. Weisberger A., Proskauer E., Riddick J., Toops E. *Organicheskie rastvoriteli* [Organic solvents]. Moscow, Inostrannaya literatura Publ., 1958, 518 p.
11. Karyakin Yu.V., Angelov I.I. *Chistye khimicheskie veshstva* [Clean chemicals]. Moscow, Khimiya Publ., 1974, pp. 108.