

- нилкарбазола под действием тетрахлорида титана // Известия Томского политехнического университета. — 2008. — Т. 313. — № 3. — С. 59–65.
11. Кузнецов Н.Н., Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Иананкова А.А. Полимеризация дициклопентадиена под действием каталитических систем на основе $TiCl_4$ // Химическая промышленность. — 2009. — № 7. — С. 367–369.
 12. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радиальная полимеризация при глубоких степенях превращения. — М.: Наука, 1974. — 244 с.
 13. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Петренко Т.В. Исследование полимеризации индена под действием тетрахлорида титана // Кокс и химия. — 2009. — № 11. — С. 34–39.
 14. Ionova E.I., Lyapkov A.A., Bondaletov V.G., Bondaletova L.I., Petrenko T.V. Indene Polymerization under the Action of Titanium Tetrachloride // Coke and Chemistry. — 2009. — V. 52. — № 11. — P. 496–500. — DOI: 10.3103/S1068364X09110076.
 15. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Шипилова Н.С. Закономерности катионной полимеризации стирола под действием тетрахлорида титана // Известия Томского политехнического университета. — 2009. — Т. 314. — № 3. — С. 100–105.
 16. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Шипилова Н.В. Сополимеризация стирола с инденом в толуоле под действием тетрахлорида титана // Химия — XXI век: новые технологии, новые продукты: Матер. XII научно-практ. конф. — г. Кемерово, 21–24 апреля 2009. — Кемерово, 2009. — С. 53–55.
 17. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г. Закономерности полимеризации и сополимеризации стирола под действием тетрахлорида титана // Ползуновский вестник. — 2009. — № 3. — С. 192–197.

Поступила 25.02.2010 г.

УДК 547.551+547.546

КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ АНИЛИНА С НИТРОБЕЗОЛОМ ВЫСОКООСНОВНЫМИ АНИОНИТАМИ

В.В. Бочкарев, Л.С. Сорока

Томский политехнический университет
E-mail: walery_w_b@mail.ru

Установлено, что высокоосновные аниониты, содержащие четвертичную аммонийную группу $-N(CH_3)_3^+$, могут служить селективными катализаторами процесса конденсации нитробензола с анилином в щелочной среде с образованием 4-нитрозо- и 4-нитродифениламина. Использование полимерного катализатора исключает стадию его отделения от реакционной массы, снимает жесткие температурные и концентрационные ограничения на последующих стадиях процесса получения 4-аминодифениламина.

Ключевые слова:

Анилин, нитробензол, аниониты высокоосновные, 4-нитрозодифениламин, 4-нитродифениламин, 4-аминодифениламин.

Key words:

Aniline, nitrobenzene, strong base anion exchange resins, 4-nitrozodiphenylamine, 4-nitrodiphenylamine, 4-aminodiphenylamine.

4-Аминодифениламин (4-АДФА) является промежуточным продуктом при получении алкилированных производных 4-АДФА, используемых в качестве антиозонантов, антиоксидантов и стабилизаторов мономеров и различных полимерных материалов. Существующая в России технология производства широко используемого стабилизатора диафена ФП предполагает синтез целевого продукта в пять технологических стадий из относительно дорогостоящего анилина. Помимо того, что одним из полупродуктов синтеза является канцерогенное соединение, указанный процесс сопровождается образованием большого количества нежелательных твердых и жидких отходов. Поэтому в настоящее время остро стоит вопрос о необходимости разработки альтернативной технологии синтеза 4-АДФА (основного полупродукта синтеза диафена ФП), предполагающей осуществление процесса из доступного и недорогого сырья, за меньшее количество стадий, исключение в качестве полупродуктов канцерогенных соединений, существенное уменьшение отходов производства.

К настоящему времени разработаны новые способы получения 4-АДФА, сущность которых состоит в конденсации нитробензола с анилином в щелочной среде в присутствии гидроксида тетраметиламмония (или хлорида тетраметиламмония, или раствора цвиттерионной соли с гидроксидами натрия или калия) с образованием 4-нитродифениламина (4-НОДФА) и 4-нитрозодифениламина (4-НОДФА) и последующим их каталитическим гидрированием до 4-АДФА. Различные варианты этого способа получения 4-АДФА описаны в патентах США [1–7], России [8–10]. Первое описание синтеза 4-АДФА по данному способу было сделано М.К. Stern и J.К. Bashkin [1]. Далее этот метод был использован для получения замещенных 4-аминодифениламинов [2].

Взаимодействие нитробензола с анилином является одним из ярких примеров уникальной реакции нуклеофильного замещения водорода. Механизм реакции конденсации анилина с нитробензолом рассматривался в работе [11] и представлен на рисунке.

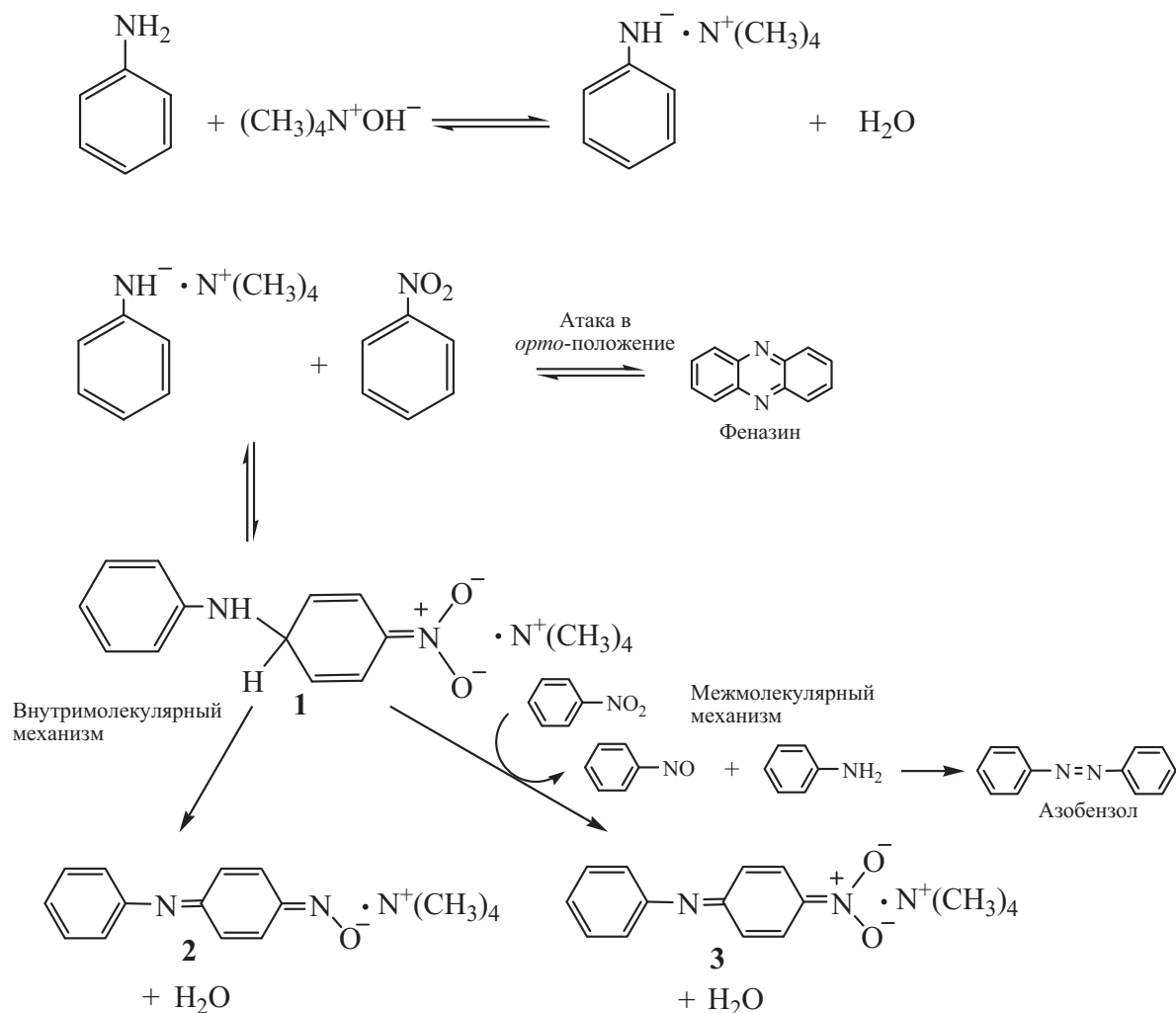


Рисунок. Механизм реакции конденсации нитробензола с анилином

В безводных высокополярных средах, под действием гидроксида тетраалкиламмония из анилина генерируется очень активный нуклеофильный реагент — анилид-ион. Атака анилид-иона на молекулу нитробензола приводит к образованию преимущественно анионного σ -комплекса **1**. Дальнейшие превращения комплекса **1**, по мнению авторов работы [11], связаны с протеканием окислительно-восстановительного процесса по двум возможным механизмам. Внутримолекулярный механизм отщепления и переноса водорода с участием нитрогруппы σ -комплекса **1** ведет к образованию соли 4-НОДФА **2**. Межмолекулярный механизм процесса с участием нитрогруппы нитробензола приводит к образованию соли 4-НО₂ДФА **3**.

Было установлено [4, 5], что на процесс конденсации оказывают сильное влияние количество и природа используемых в реакции основания и соли тетразамещенного аммония.

Основным недостатком этого способа являются большие потери гидроксида тетразамещенного аммония при его регенерации. Гидроксид тетраметиламмония (ГТМА) является неустойчивым соеди-

нением и разлагается в концентрированном виде и повышении температуры, поэтому его вынуждены хранить и использовать в виде разбавленных водных растворов. Но даже в водных растворах при температуре выше 80 °С он разлагается с образованием $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ и CH_3OH , что приводит к его потере и удорожанию целевого продукта из-за высокой стоимости ГТМА [12]. Степень разложения ГТМА зависит от молярного соотношения воды к ГТМА, температуры и продолжительности процесса [3, 8].

Известны способы, в которых вместо дорогого и неустойчивого ГТМА было предложено использовать хлорид тетраметиламмония [9, 10], различные соли четвертичных аммонийных оснований [4, 5] в сочетании с сильным основанием, комплексные катализаторы [6, 7] состоящие из гидроксида тетраалкиламмония, гидроксида щелочного металла и соли тетраалкиламмония.

В наиболее совершенном по технологическому оформлению процессе [7] 4-АДФА получают из анилина и нитробензола в пять технологических стадий. На первой стадии проводят конденсацию анилина с нитробензолом в присутствии ком-

плексного основного катализатора в реакторе пленочного типа, на второй — полученную реакционную смесь разбавляют растворителем, в качестве которого используют низшие спирты или воду, и гидрируют на никель-алюминиевом катализаторе при 50...100 °С и 0,2...3 МПа. Третьей стадией процесса является отделение, восстановление комплексного основного катализатора и порошкообразного катализатора гидрирования. Эти катализаторы могут быть повторно использованы в процессе. На четвертой стадии проводят отделение и очистку непрореагировавшего анилина, для повторного использования; на пятой — очистку сырого 4-АДФА, с получением товарного продукта.

Недостатком этого способа является использование термически неустойчивых четвертичных аммонийных соединений — ГТМА и его солей в качестве компонентов комплексного основного катализатора стадии конденсации. Это накладывает очень жесткие требования к поддержанию температурного режима на первых трех стадиях технологического процесса. Перегрев реакционной массы выше 80 °С ведет к существенному ускорению процессов разложения катализатора, образованию побочных продуктов и снижению селективности процессов конденсации и гидрирования. Кроме того, использование органических полиэфиров на стадии выделения комплексного основного катализатора ведет к накоплению их в системе рециркуляции, что в свою очередь приводит к дополнительным затратам на их отделение и обезвреживание, загрязнению товарного продукта.

В настоящей работе мы исследовали возможность использования в качестве катализатора процесса конденсации высокоосновных анионитов, содержащих четвертичную аммонийную группу $\sim\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$. Получение 4-АДФА с использованием гетерогенного катализатора конденсации позволит существенно упростить его отделение от реакционной массы, снимет жесткие технологические ограничения на других стадиях процесса, улучшит технико-экономические показатели процесса.

Экспериментальная часть

Нитробензол, гидроксид калия, гидроксид натрия использовали марки «х.ч.». Анилин очищали двойной перегонкой под вакуумом (~2 кПа) непосредственно перед использованием.

В качестве катализаторов процесса конденсации нитробензола с анилином использованы высокоосновные аниониты: АВ-17-8, АВ-17-2П, АВ-17-10П (ГОСТ 20301-74); Amberlyst A26 [13]; Dowex Marathon MSA [14]; Tulsion A-74 MP [15]; Purolite A500 [16].

Реакцию конденсации анилина с нитробензолом, с использованием в качестве катализатора анионитов, проводили на периодической установке при температуре в зоне катализатора 58 ± 1 °С в течение 5 ч. Установка включала в себя циркуляционный насос и трехгорлую колбу снабженную

насадкой-реактором с капельной воронкой, насадкой-сепаратором с обратным холодильником, сифоном для рециркуляции реакционной массы. Насадка-реактор имела рубашку для термостатирования слоя катализатора. Объем анионита в реакторе 25 см³.

Температура в реакторе конденсации может варьироваться от 20 до 60 °С, предпочтительно от 50 до 60 °С; в отгонной емкости от 50 до около 150 °С, предпочтительно от ~70 до 100 °С. Давление на стадии конденсации поддерживается в диапазоне от 2 до 20 кПа, предпочтительно в диапазоне от 5 до 15 кПа.

Реакционная смесь перемешивается в течение всего времени протекания реакции конденсации. Перемешивание и циркуляция реакционной массы в реакционном узле реактор — отгонная емкость осуществляется при помощи циркуляционного насоса.

Использование вспомогательной отгонной емкости позволяет поддерживать оптимальный температурный режим в реакторе конденсации и снимает жесткие температурные и концентрационные ограничения при удалении воды из реакционной массы.

Методика проведения экспериментов (базовый опыт). В колбу загружали 11,5 г 35 мас. % раствора NaOH (0,0936 моля NaOH), 37,8 г (0,4065 моля) анилина и нагревали до температуры 60 °С. Вакуумировали установку до остаточного давления 12...17 кПа, включали циркуляционный насос, устанавливали скорость циркуляции реакционной массы из отгонной колбы в реактор 100 см³/ч и начинали дозировку нитробензола в количестве 10 г (0,0813 моля). Продолжительность дозирования нитробензола 90 мин. В отгонной колбе поддерживали температуру, при которой происходит непрерывная отгонка азеотропной смеси анилин-вода. Анилин постоянно возвращался в отгонную колбу. Общее количество воды, отогнанное в ходе процесса конденсации во всех опытах 6,7 г. Контроль за процессом конденсации осуществляли при помощи тонкослойной хроматографии (пластинки Silufol UV 254, элюент—гексан—этиловый спирт в объемном соотношении 2:1) и УФ спектроскопии. После проведения каждого синтеза определяли обменную емкость анионита в соответствии с ГОСТ 17552-72.

Для более полной конверсии нитробензола и предотвращения протекания побочных реакций, во время реакции анилина с нитробензолом отгоняется вода и тщательно регулируется молярное отношение воды к основанию. Молярное отношение воды к основанию в начале реакции конденсации составляет не менее 4,5:1, и в конце реакции конденсации, когда степень конверсии нитробензола составляет 98 % и выше, это отношение составляет не менее 1,0:1. Контроль за процессом удаления воды проводили путем измерения массы или объема воды в дистилляте.

По завершению процесса реакцию массу охлаждали, катализатор промывали 6-ю порциями раствора NaOH по 25 см³ с концентрацией 1 моль/л. Промывочные растворы присоединяли к реакционной массе, полученный раствор частично нейтрализовали концентрированной соляной кислотой до pH 10,5...11, охлаждали до 2...5 °С и отфильтровывали выпавший 4-NO₂ДФА. Фильтрат обрабатывали концентрированной соляной кислотой до pH 6...7, что приводит к осаждению 4-НОДФА. Осадок отфильтровывали и сушили при 100 °С. Продукты реакции идентифицированы по ИК и ПМР спектрам. Температура плавления 4-NO₂ДФА – 133...134 °С; 4-НОДФА – 141...142 °С.

УФ спектры поглощения анилина, нитробензола, 4-NO₂ДФА, 4-НОДФА сняты в кварцевых кюветах толщиной 1 см при температуре 25 °С в интервале длин волн 200...500 нм на спектрофотометре СФ-26. Спектрофотометрический анализ реакционной смеси проводили по методу Фирордта [17]. Спектры ЯМР Н¹ снимали на спектрометре AVANCE AV 300 фирмы «Bruker» с рабочей частотой 300 МГц, в качестве растворителя использовали дейтерированный хлороформ. ИК спектры сняты на ИК-Фурье спектрометре NICOLET 5700.

Результаты и их обсуждение

Особенностью гетерогенно-каталитических процессов в жидкой фазе является необходимость переноса реагентов из жидкой фазы к поверхности гетерогенного катализатора или продуктов реакции с поверхности катализатора в объем жидкой фазы. В зависимости от относительной скорости химической реакции, адсорбции и массопередачи существует несколько областей протекания гетерогенно-каталитических процессов, различающихся кинетическими закономерностями и селективностью.

В качестве катализаторов процесса конденсации нитробензола с анилином были использованы высокоосновные аниониты (гелевые и макропористые), содержащих четвертичную аммонийную группу ~N(CH₃)₃⁺. При выборе условий проведения процесса конденсации мы учитывали результаты и рекомендации предшественников [1–11].

Как показали проведенные нами эксперименты, использование гелевых высокоосновных анионитов, таких как АВ-17-8, приводит к снижению их каталитической активности в реакции конденсации вследствие сильной адсорбции продуктов реакции и низкой скорости массообмена. Динамическая обменная емкость анионита АВ-17-8 после пяти последовательных синтезов снизилась до 390, против 695 г-экв/м³ в исходном состоянии.

Результаты ряда последовательных синтезов с использованием макропористого анионита АВ-17-10П представлены в табл. 1. Полученные результаты свидетельствуют, что при проведении ряда последовательных синтезов происходит некото-

рое снижение обменной емкости анионита (в пределах 5...6 % за 10 синтезов) обусловленное, скорее всего, адсорбцией побочных продуктов на активных центрах. При этом изменения степени конверсии нитробензола и селективности процесса практически не происходит. Следует отметить, что цвет регенерированного анионита менялся от слабо-желтого – в исходном состоянии, до коричневого – после десяти последовательных синтезов. Это указывает на накоплении продуктов конденсации в порах гранул анионита.

Таблица 1. Влияние числа последовательных синтезов на степень конверсии и селективность процесса конденсации анилина с нитробензолом

№ опыта	Степень конверсии нитробензола	Селективность процесса*	Полная статическая обменная емкость, мг-экв/см ³ **
1	0,992	0,982	0,990
2	0,990	0,988	0,976
3	0,987	0,992	0,973
4	0,989	0,978	0,969
5	0,986	0,984	0,976
6	0,986	0,987	0,961
7	0,988	0,986	0,947
8	0,987	0,981	0,947
9	0,989	0,978	0,954
10	0,986	0,976	0,947

*Селективность процесса определялась по формуле: селективность = (сумма молей 4-NO₂ДФА и 4-НОДФА)/(количество молей прореагировавшего нитробензола).

**Полная статическая обменная емкость анионита АВ-17-10П в исходном состоянии 0,994 мг-экв/см³.

В качестве катализаторов процесса конденсации были опробованы и другие высокопористые сильноосновные аниониты [13–16], содержащие четвертичную аммонийную группу ~N(CH₃)₃⁺. Условия проведения опытов и загрузки такие же, как в базовом опыте. Для сравнения был проведен синтез с использованием хлорида тетраметиламмония (17,8 г, 0,1626 моля) в качестве катализатора процесса конденсации анилина с нитробензолом. Полученные результаты (табл. 2) свидетельствуют, что известные высокоосновные аниониты могут служить катализаторами процесса конденсации анилина с нитробензолом с образованием 4-NO₂ДФА и 4-НОДФА. Полная конверсия нитробензола в опыте с использованием (CH₃)₄NCl наблюдалась уже после двух часов после окончания дозировки нитробензола. Поэтому можно сделать вывод, что по сравнению с хлоридом тетраметиламмония высокоосновные аниониты менее активны, но обладают достаточно высокой селективностью по отношению к целевым продуктам 4-NO₂ДФА и 4-НОДФА. Следует отметить, что селективность реакции анилина с нитробензолом в щелочной среде без добавления соединений тетразамещенного аммония по сумме продуктов 4-NO₂ДФА и 4-НОДФА составляла всего 21...26 % [4].

Таблица 2. Влияние типа полимерного катализатора на степень конверсии и селективность процесса конденсации анилина с нитробензолом

№ опыта	Катализатор	Степень конверсии нитробензола	Селективность процесса
1	Amberlyst A26 OH	0,982	0,984
2	DOWEX Marathon MSA	0,988	0,976
3	Tulsion A-74 MP	0,986	0,982
4	Purolite A500	0,990	0,972
5	AB-17-2П	0,986	0,976
6	(CH ₃) ₄ NCl	1,000	0,978

Мольное отношение анилина к нитробензолу и основания к нитробензолу оказывает влияние не только на общую селективность процесса, но и на соотношение основных продуктов реакции 4-NO₂ДФА и 4-НОДФА. При увеличении мольного соотношения анилин/нитробензол вклад внутримолекулярного механизма переноса гидрид-иона увеличивается (рисунок) и соответственно увеличивается доля 4-НОДФА и селективность процесса в целом [11]. Рекомендованное мольное отношение анилина к нитробензолу составляет от 1:1 до 10:1 [1, 2, 11]. Молярное отношение основания к нитробензолу может быть в диапазоне от 0,7:1 до 4:1, предпочтительно в диапазоне от 0,9:1 до 1,5:1 [4–8].

Для проверки влияния мольного соотношения исходных реагентов на селективность процесса конденсации были проведены сравнительные опыты. Реакцию конденсации анилина с нитробензолом проводили в условиях базового опыта. Объем анионита в реакторе 25 см³. Количество нитробензола 10 г (0,0813 моля), мольное отношение анилин/нитробензол менялось в пределах от 3:1 до 7:1 и мольное отношение NaOH/нитробензол менялось в пределах от 0,9:1 до 1,5:1. Был проведен также опыт, в котором вместо NaOH использовался KOH. Результаты представлены в табл. 3.

Таблица 3. Влияние мольного отношения исходных реагентов на степень конверсии, селективность и выход процесса конденсации анилина с нитробензолом

№ опыта	Мольное отношение		Степень конверсии нитробензола	Селективность процесса		Выход продуктов*
	Анилин/нитробензол	NaOH/нитробензол		4-NO ₂ ДФА	4-НОДФА	
1	3	1,2	0,954	0,755	0,189	0,901
2	5	1,2	0,984	0,650	0,334	0,968
3	7	1,2	0,988	0,335	0,659	0,982
4	5	0,9	0,936	0,759	0,203	0,900
5	5	1,5	0,976	0,691	0,277	0,945
6	5	1,5**	0,988	0,595	0,378	0,961

*Сумма выходов 4-NO₂ДФА и 4-НОДФА.

**Щелочной компонент – KOH.

Полученные результаты свидетельствуют, что при указанных мольных отношениях анилин/щелочной агент/нитробензол можно проводить процесс конденсации анилина с нитробензолом с образованием 4-NO₂ДФА и 4-НОДФА. При увеличении мольного отношения анилин/нитробензол и NaOH/нитробензол селективность процесса увеличивается и увеличивается относительный выход 4-НОДФА.

Замена NaOH на KOH приводит к небольшому увеличению селективности процесса и выхода целевых продуктов конденсации. Для практических целей можно рекомендовать использовать 30...40 мас. % водный раствор NaOH.

С целью проверки возможности использования продуктов конденсации для синтеза 4-АДФА, было проведено гидрирование реакционной смеси стадии конденсации и выделение товарного 4-АДФА.

К реакционной массе, полученной на стадии конденсации в условиях базового опыта при использовании приработанного катализатора (катализатор использовался в 6 синтезах без регенерации щелочью), добавляли 10 г воды и 3,7 г катализатора гидрирования – «никель скелетный». Полученную смесь загружали в реактор и проводили гидрирование водородом при температуре 75...80 °С и давлении 1,5 МПа до прекращения поглощения водорода, которое продолжалось 1,5...2 ч. По завершению реакции смесь охлаждали до 20...30 °С, выгружали из реактора, отделяли катализатор гидрирования от жидкой фазы, катализатор промывали тремя порциями воды по 10 см³. Промывные воды присоединяли к жидкой фазе стадии гидрирования (гидрогенизат). Катализатор гидрирования используют повторно.

К гидрогенизату добавляли 32,5 г воды, 24,04 г толуола, смесь перемешивали, отстаивали и отделяли водную и органическую фазы. Ввиду отсутствия в реакционной массе четвертичных аммониевых соединений ее разделение на водную и органическую фазы протекает значительно эффективнее, чем в способах, описанных в патентах [6–10]. Это в свою очередь позволяет отказаться от использования органических полиэфиров на стадии разделения, что улучшает качество продукта и снижает его себестоимость.

Водную фазу – 4,5...5 % раствор NaOH можно использовать повторно на стадии конденсации или для регенерации катализатора конденсации (высокоосновного анионита). Результаты наших экспериментов показывают, что более 99 % NaOH может быть возвращено в процесс для повторного использования. Концентрирование водного раствора NaOH до необходимой концентрации проводили упариванием под вакуумом (остаточное давление 2...20 кПа).

Анализ органической фазы показал, что выход 4-АДФА на загруженный нитробензол составляет 96,9 %. Органическую фазу подвергали фракцион-

ной разгонке. При атмосферном давлении отгоняли толуол и анилин, которые можно использовать повторно. Остаток разгоняли на ректификационной колонке при 0,6...2,5 кПа. Получен 4-АДФА с температурой плавления 66...67 °С и массовой долей основного вещества 99,8 %. Данный пример показывает конкретные условия проведения отдельных стадий процесса получения целевого продукта 4-АДФА.

Результаты проведенной работы позволяют предложить операционную схему способа получения 4-АДФА с использованием высокоосновного анионита в качестве катализатора процесса конденсации анилина с нитробензолом. Способ включает в себя следующие стадии процесса:

- 1) взаимодействие нитробензола с анилином в щелочной среде в присутствии полимерного катализатора конденсации, в качестве которого используют высокоосновный анионит, содержащий четвертичную аммонийную группу $\sim\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$;
- 2) каталитическое гидрирование продуктов реакции стадии (1) в присутствии растворителя, в качестве которого используют низшие спирты или воду;
- 3) отделение катализатора гидрирования от реакционной смеси и регенерация его свойств;

- 4) разделение реакционной смеси на водную и органическую фазы, извлечение из органической фазы избытка анилина, очистка и концентрирование водной фазы с целью регенерации щелочного агента;
- 5) выделение из оставшейся органической фазы товарного 4-АДФА и утилизация побочных продуктов.

Способ позволяет снизить затраты на сырье за счет использования анионита, уменьшить энергетические затраты на разделение продуктов реакции.

Выводы

1. Установлено, что высокоосновные аниониты, содержащие четвертичную аммонийную группу $\sim\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$, могут служить селективными катализаторами процесса конденсации нитробензола с анилином в щелочной среде с образованием 4-нитрозо- и 4-нитродифениламина.
2. Использование полимерного катализатора при синтезе 4-аминодифениламина исключает стадию его отделения от реакционной массы, снимает жесткие температурные и концентрационные ограничения на последующих стадиях процесса, повышает эффективность и значительно облегчает проведение процессов фазового разделения реакционной массы, регенерации щелочного раствора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Method of preparing 4-aminodiphenylamine: пат. 5117063 А США. № 719876, заявл. 21.06.1991; опубл. 26.05.1992. – 9 с.
2. Method of preparing 4-aminodiphenylamine: пат. 5608111 А США. № 435607; заявл. 05.05.1995; опубл. 04.03.1997. – 12 с.
3. Process for the production of optionally substituted 4-aminodiphenylamines: пат. 5739403 А США. № 778838; заявл. 06.01.1997; опубл. 14.04.1998. – 3 с.
4. Process for preparing 4-aminodiphenylamine intermediates: пат. 6395933 В1 США. № 09/911058; заявл. 23.07.2001; опубл. 28.05.2002. – 15 с.
5. Process for preparing 4-aminodiphenylamine intermediates: пат. 6583320 В2 США. № 10/143478; заявл. 10.05.2002; опубл. 24.06.2003. – 7 с.
6. Process for preparing 4-aminodiphenylamine: пат. 7176333 В2 США. № 10/882677; заявл. 2.07.2004; опубл. 13.02.2007. – 17 с.
7. Process for preparing 4-aminodiphenylamine: пат. 7235694 В2 США. № 11/477954; заявл. 30.06.2006; опубл. 26.06.2007. – 16 с.
8. Способ получения 4-аминодифениламинов: пат. 2225387 С2 Рос. Федерация. № 2000131609/04; заявл. 14.05.1999; опубл. 10.03.2004.
9. Способ получения 4-аминодифениламина: пат. 2247712 С1 Рос. Федерация. № 2003127046/04; заявл. 08.09.2003; опубл. 10.03.2005, Бюл. № 7. – 5 с.
10. Способ получения 4-аминодифениламина: 2265590 С1 Рос. Федерация. № 2004125268/04; заявл. 17.08.2004; опубл. 10.12.2005, Бюл. № 34. – 6 с.
11. Stern M.K., Hileman F.D., Bashkin J. K. Direct Coupling of Aniline and Nitrobenzene: A New Example of Nucleophilic Aromatic Substitution for Hydrogen // J. Amer. Chem. Soc. – 1992. – V. 114. – P. 9237–9238.
12. Химическая энциклопедия / под ред. И. Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т. 1. – 626 с.
13. Каталог продукции дочерней компании фирмы Dow Chemical Company. 2009. URL: <http://www.amberlyst.com/sba.htm>, http://www.amberlyst.com/a26oh_typical.htm (дата обращения 25.01.2010).
14. Каталог продукции фирмы Dow Chemical Company. 2009. URL: <http://www.dow.com/liquidseps/prod/sbati.htm> (дата обращения 25.01.2010).
15. Каталог продукции фирмы Thermax Limited. 2009. URL: <http://www.swtsamara.ru/files/catalog.doc> (дата обращения 25.01.2010).
16. Каталог продукции фирмы Purolite. 2009. URL: <http://www.purolite.com/default.aspx?RelID=606288&ProductID=203> (дата обращения 25.01.2010).
17. Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. – Л.: Химия, 1986. – 200 с.

Поступила 25.01.2010 г.