

УДК 543.429.22: 543.429.23: 544.723: 544.478.02

DOI: 10.15372/KhUR20150604

Применение зондовой ЭПР-спектроскопии для изучения кислотных свойств оксидных систем $V_2O_5-Al_2O_3$

В. Л. ЮРПАЛОВ¹, В. А. ДРОЗДОВ^{1,2}, Е. Д. ФЕДОРОВА¹, А. В. ЛАВРЕНОВ¹¹Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)

E-mail: yurpalovv@mail.ru

²Омский научный центр Сибирского отделения РАН, проспект Карла Маркса, 15, Омск 644024 (Россия)

Аннотация

Методом зондовой ЭПР-спектроскопии исследована кислотность серии образцов боратсодержащего оксида алюминия с содержанием V_2O_5 от 0.9 до 27.5 мас. %, применяемого в качестве носителя для катализаторов гидроизомеризации углеводородов. На основании данных о взаимодействии молекулы-зонда ТЕМПО с кислотными центрами поверхности установлено, что льюисовская кислотность уменьшается с увеличением содержания V_2O_5 от 0.9 до 13.9 мас. %, а для образцов с 17.3 и 27.5 мас. % V_2O_5 проявляется исключительно брэнстедовская кислотность. Показано, что число брэнстедовских кислотных центров средней силы, определенных с помощью молекулы антрацена в качестве ЭПР-зонда, растет с увеличением содержания V_2O_5 для всей серии исследованных оксидных систем.

Ключевые слова: боратсодержащий оксид алюминия, зондовая ЭПР-спектроскопия, ЯМР твердого тела, брэнстедовские кислотные центры, льюисовские кислотные центры

ВВЕДЕНИЕ

Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) – удобный метод исследования многих материалов, содержащих парамагнитные центры, а также процессов, проходящих с образованием на поверхности или в объеме парамагнитных частиц различного строения. Применение парамагнитных зондов расширяет возможности метода, позволяя изучать диамагнитные системы на основании данных об их взаимодействии с вводимыми зондами. Применительно к катализу зондовую ЭПР-спектроскопию используют преимущественно для изучения донорных и акцепторных свойств гомогенных комплексов, а также поверхности гетерогенных систем. Например, кислотные центры Брэнстеда (БКЦ) и Льюиса (ЛКЦ) у катализаторов на ос-

нове оксида алюминия активно исследовали с применением стабильных нитроксильных радикалов [1, 2]. В ряде работ [3, 4] также описаны возможности применения ароматических и полиароматических молекул для количественного определения акцепторных центров гетерогенных оксидных каталитических систем. Благодаря относительной легкости и экспрессности проведения эксперимента метод ЭПР удобен в исследовании многочисленных серий каталитических образцов для различных процессов в катализе.

Широкую применимость в качестве носителя для большого круга каталитических систем $\gamma-Al_2O_3$ получил благодаря таким свойствам, как развитая удельная поверхность, пористость, термостабильность и прочность. Модифицирование поверхности $\gamma-Al_2O_3$ различными анионами часто применяют для ре-

гулирования кислотных свойств исходного Al_2O_3 с целью получения систем, содержащих необходимое число ЛКЦ или БКЦ определенной силы на поверхности. Например, катализаторы на основе $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ВА) проявляют высокую каталитическую активность в кислотно-контролируемых реакциях олигомеризации бутенов [5], дегидратации спиртов [6], изомеризации олефинов [7, 8].

В данной работе в качестве объектов исследования выбраны боратсодержащие оксидные системы $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ВА- x) – носители для катализаторов гидроизомеризации и олигомеризации непредельных углеводородов, где x – содержание модифицирующей кислотной добавки V_2O_5 , которое изменяется от 0.9 до 27.5 мас. %. Противоречия относительно природы и силы кислотных центров в боратсодержащих оксидах алюминия заставляют углублять представления об их строении и роли в катализе. В этом случае ЭПР-спектроскопия с применением набора зондов представляет собой доступный и в сочетании с другими физическими методами информативный метод.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление и пробоподготовка образцов

Традиционный способ получения анион-модифицированных оксидных систем – обработка оксида или его гидроксидного предшественника растворами кислот, легко разлагающихся солей при дальнейших стадиях сушки и прокаливания в области температур 400–800 °С [9]. В настоящей работе для приготовления исследуемых систем $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ псевдобемит смешивали с ортоборной кислотой в твердом виде, что максимально упрощает процедуру приготовления носителя из-за отсутствия стадии перевода в раствор H_3BO_3 , плохо растворимой при комнатной температуре. Подробная методика приготовления носителей ВА описана в работе [10].

Характеристики исследованных образцов боратсодержащего оксида алюминия представлены в табл. 1.

Перед началом спектроскопических исследований каждый образец предварительно обрабатывали. С этой целью навеску прокали-

ТАБЛИЦА 1

Химический состав и удельная поверхность серии исследованных образцов боратсодержащего оксида алюминия

Шифры образцов	Содержание V_2O_5 , мас. %		$S_{\text{уд}}$, м ² /г
	Номинальное	Фактическое	
ВА-0	–	–	190±4
ВА-1	1	0.9	229±5
ВА-3	3	2.7	265±6
ВА-5	5	4.4	281±7
ВА-10	10	9.3	287±7
ВА-15	15	13.9	243±5
ВА-20	20	17.3	204±4
ВА-30	30	27.5	128±3

вали на воздухе в кварцевой ампуле при 500 °С и после охлаждения в эксикаторе обрабатывали раствором зонда – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ТЕМПО), 2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидон-1-оксил (4-оксо-ТЕМПО) в гексане, толуоле и бензоле (концентрация зонда $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), а также антраценом в толуоле и бензоле (концентрация зонда $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Образцы, обработанные раствором антрацена, нагревали до 70–80 °С в течение 12 ч для определения максимальной концентрации катион-радикалов, регистрируя спектры каждый час.

Проведение спектроскопических измерений

ЭПР-измерения проведены с использованием спектрометра Bruker EMXplus X-диапазона (9.4–9.8 ГГц) с применением высокодобротного ER 4119HS-LC и сдвоенного ER 4105DR резонаторов при мощности микроволнового излучения 2.0 мВт с частотой модуляции 100 кГц и амплитудами модуляции 1.0–3.0 Гс. Количественный анализ проводили с использованием эталонов для ЭПР-спектроскопии на основе ультрадисперсного алмаза (УДА) с числом спинов $1.44 \cdot 10^{16}$ и $1.35 \cdot 10^{18}$. Для определения g -факторов применяли маркер Bruker ER 4119HS-2100 с паспортным значением $g = 1.9800 \pm 0.0006$. Полученные ЭПР-спектры обрабатывали с помощью программы WinEPR Processing.

ЯМР-спектры на ядрах ^1H записаны на спектрометре Bruker Avances 400 (400 МГц) с

твердотельным детектором при вращении циркониевой ампулы с образцом массой 50–70 мг под “магическим” углом с частотой 9–10 кГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типы кислотных центров в носителях ВА по данным зондовой ЭПР с применением молекул ТЕМПО и 4-оксо-ТЕМПО

В качестве ЭПР-зондов нами выбраны и протестированы одни из наиболее распространенных нитроксильных радикалов: ТЕМПО и 4-оксо-ТЕМПО, которые применяются для исследования различных систем, в том числе оксидных катализаторов [1]. ЭПР-спектры этих нитроксильных монорадикалов состоят из трех линий – компонент сверхтонкой структуры (СТС), связанных с расщеплением энергетических уровней неспаренного электрона на ядре ^{14}N (спин ядра $I_N = 1$). Сверхтонкая

структура характеризуется константой сверхтонкого взаимодействия (КСТВ) с ядром азота $A_N = 16–18$ Гс для свободного нитроксильного радикала. При изменении электронной плотности радикального центра, например, вследствие взаимодействия с акцепторными центрами, КСТВ изменяется. Так, при образовании ТЕМПО водородной связи величина КСТВ возрастает до 38–40 Гс [1]. Также смещается положение линий в спектре ЭПР: g -фактор сигнала ТЕМПО уменьшается от 2.006 до 2.004. При взаимодействии зонда с магнитным ядром, например, когда имеются координационно-ненасыщенные ионы (к/н) $Al_{к/н}^{3+}$ ($I_{Al} = 5/2$), наблюдается дополнительное расщепление сигнала при образовании донорно-акцепторной связи радикального центра с этим центром. КСТВ с ядром ^{27}Al составляет $A_{Al} = 9–12$ Гс, а сигнал комплекса смещается до значения $g = 2.005$ [2]. Благодаря этим особенностям взаимодействия нитроксильных радикалов с магнитными ядрами координационно-ненасыщенных ионов алюминия (т. е. ЛКЦ) и акцепторными протонами (БКЦ), данные молекулы служат удобными зондами для идентификации кислотных центров разной природы.

При обработке прокаленного $\gamma-Al_2O_3$ (ВА-0) раствором каждого из зондов наблюдаются два разных типа ЭПР-спектров (рис. 1).

Результат взаимодействия ТЕМПО (см. рис. 1, кривая 1) с поверхностными акцепторными центрами характерен для комплекса ТЕМПО структуры I с ЛКЦ, обусловленными координационно-ненасыщенными ионами $Al_{к/н}^{3+}$ ($g = 2.005$, $A_{Al} = 9–10$ Гс). Молекула 4-оксо-ТЕМПО имеет два донорных центра в своей структуре: неспаренный электрон и карбонильную группу в *para*-положении. Таким образом, возможны три варианта ее взаимодействия с акцепторными центрами: посредством связывания радикального центра (аналогично ТЕМПО), кислорода карбонильной группы, а также обоих центров (двухцентровая адсорбция, как предположено в [1]). В нашем случае при взаимодействии 4-оксо-ТЕМПО с $\gamma-Al_2O_3$ (ВА-0) спектр представлен триплетом (см. рис. 1, кривая 2), т. е. реализуется механизм одноцентровой адсорбции с образованием связи между карбонильной группой и ЛКЦ, соответствующее структу-

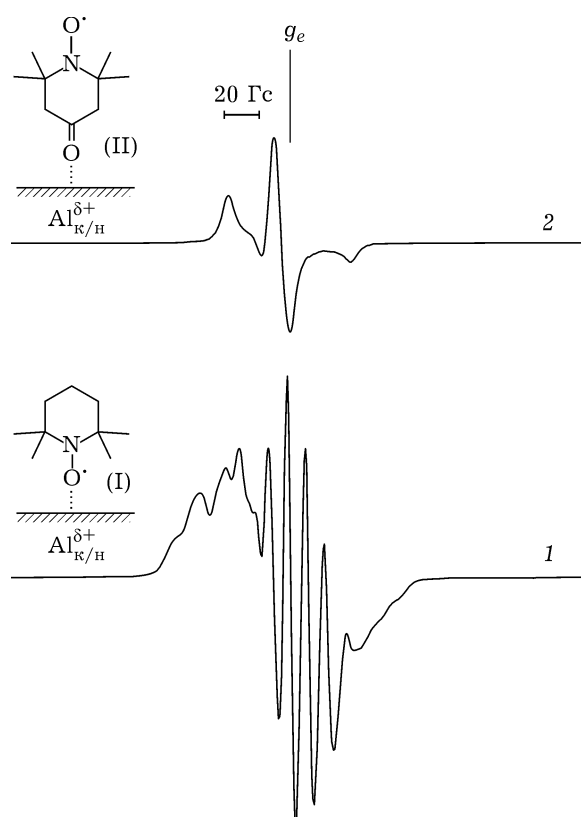


Рис. 1. Спектры ЭПР после адсорбции ТЕМПО (1) и 4-оксо-ТЕМПО (2) из растворов в гексане на поверхности ВА-0, прокаленного при 500 °С; $g_e = 2.0023$.

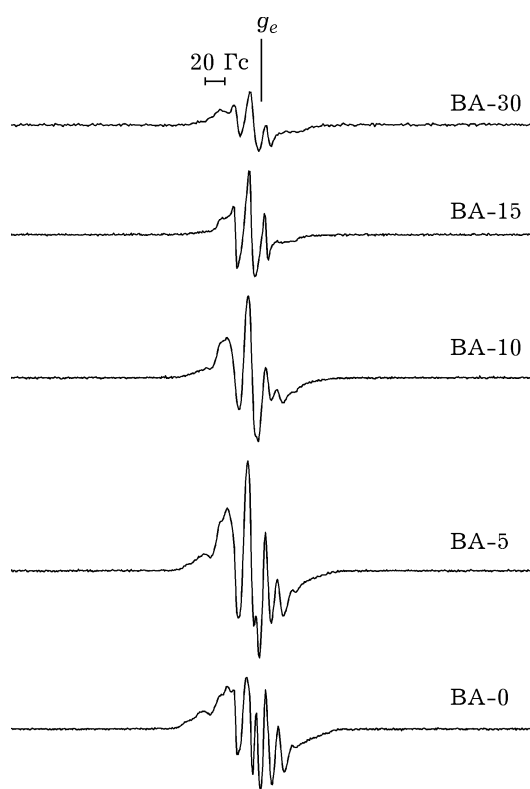


Рис. 2. Спектры ЭПР после адсорбции ТЕМПО из раствора в гексане на поверхности серии систем ВА, прокаливаемых при 500 °С ($g_e = 2.0023$).

ре II. Очевидно, что зонд в данном случае не позволяет идентифицировать ЛКЦ (координационно-ненасыщенные ионы Al^{3+}) по спектрам, что связано с большей донорной способностью карбонильной группы [1], а также с ее стерической доступностью. Для дальнейшего исследования серии боратсодержащего оксида алюминия в качестве зонда нами выбран нитроксильный радикал ТЕМПО.

При введении молекул ТЕМПО в образцы ВА спектр нитроксильного радикала изменялся в зависимости от присутствующих на поверхности акцепторных центров (рис. 2).

В серии исследованных образцов наблюдается четкая тенденция по изменению типа поверхностных кислотных центров: увеличение содержания оксида бора приводит к росту количества БКЦ и уменьшению числа ЛКЦ. ЭПР-спектры образцов ВА-0, ВА-1 и ВА-3 представляют собой спектр комплекса ТЕМПО с ЛКЦ поверхности, аналогичный поверхности исходного оксида алюминия ВА-0 (см. рис. 2, $g = 2.005$, $A_{Al} = 9-10$ Гс). В ряду ВА-5, ВА-10, ВА-15 (см. рис. 2) сигнал комплекса ТЕМПО-

ЛКЦ постепенно замещается на триплет ТЕМПО-БКЦ ($g = 2.004$, $A_N = 39$ Гс). Образцы боратсодержащего оксида алюминия ВА-20 и ВА-30 проявляют брэнстедовскую кислотность: согласно спектрам, ТЕМПО образует водородную связь с поверхностными БКЦ (см. рис. 2).

Количественное определение кислотных центров в носителях ВА методом зондовой ЭПР с применением растворов антрацена в бензоле и толуоле

Молекулы с сопряженными двойными связями способны образовывать ярко окрашенные катион-радикалы при взаимодействии с акцепторными центрами [11, 12]. Механизм процесса основан на одноэлектронном переносе с донорной, например ароматической, молекулы на акцепторный центр. Возможность переноса определяется потенциалом ионизации (ПИ) молекулы. Таким образом, имея набор молекул с различным ПИ, можно получать информацию об акцепторных центрах разной энергии (силы). Данный подход использован в работах [3, 4, 13], где с помощью ароматических и полиароматических молекул различного строения количественно определяли кислотные (акцепторные) центры различной силы. Молекула антрацена (ПИ = 7.4 эВ) выступала в качестве зонда на кислотные центры (БКЦ) средней силы. Однако известно [14], что процесс образования парамагнитных частиц из (поли)ароматических молекул чаще всего не ограничивается стадией одноэлектронного переноса. Также происходят вторичные процессы с участием образующихся катион-радикалов и других ароматических молекул, в ходе которых они превращаются в высокомолекулярные парамагнитные продукты. Все эти факторы осложняют понимание полного механизма взаимодействия (поли)ароматических молекул с акцепторными центрами поверхности оксидных систем и, как следствие, интерпретацию получаемых результатов.

Наряду с распространенным и исторически общепринятым способом нанесения молекул-зондов на твердые тела адсорбцией из газовой фазы, который, однако, далеко небезупречен, все больший интерес для исследователей представляет метод нанесения зондов

из растворов. Он позволяет упростить и повысить экспрессность проведения эксперимента, но требует подбора такого растворителя, который бы не влиял на взаимодействие зонда и исследуемых поверхностных центров.

В данной работе для системы ВА применена методика, аналогичная описанной в [4], авторы которой использовали раствор антрацена в толуоле. Ее результаты сопоставлены с данными опыта, в котором использован раствор антрацена в бензоле. Холостой эксперимент, проведенный с чистыми растворителями – толуолом и бензолом – без молекулы-зонда антрацена показал, что парамагнитные частицы практически не образуются. Это свидетельствует о незначительном количестве сильных акцепторных центров во всех образцах, с которыми способны взаимодействовать молекулы растворителя (толуол и бензол) [13]. На рис. 3 приведена зависи-

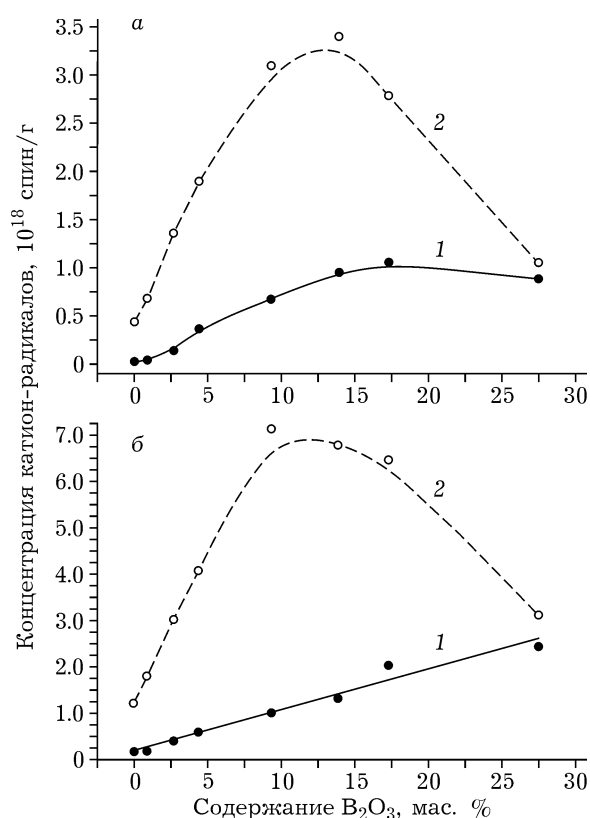


Рис. 3. Концентрация катион-радикалов, образующихся при адсорбции антрацена из раствора в толуоле (а) и бензоле (б) на поверхности серии боратсодержащего оксида алюминия, в зависимости от содержания оксида бора в ВА: 1 – определенная в начальный момент времени; 2 – максимальная, после нагревания при 70–80 °С (4 ч).

мость начальной и максимальной концентраций образующихся из антрацена катион-радикалов от содержания оксида бора.

Видно, что для толуола и бензола графики зависимостей имеют схожий вид: с повышением содержания B_2O_3 растет концентрация катион-радикалов, регистрируемых в начальный момент времени (см. рис. 3, кривая 1), а кривая максимально достигаемой концентрации (кривая 2) носит экстремальный характер с пиком в области 10–15 мас. % B_2O_3 . Значительное увеличение концентрации парамагнитных частиц в ходе нагревания образцов с зондом объясняли различными причинами: возможным образованием продуктов конденсации катион-радикалов с молекулами антрацена [13], взаимодействием с растворителем (толуолом) и его последующей конденсацией в парамагнитные макромолекулы [4]. Во всех перечисленных случаях рассматривалась активная роль среды (толуола и антрацена) во вторичных процессах превращения катион-радикалов, а влияние диффузии и текстуры исследуемых образцов считалось несущественным. Для образцов ВА с содержанием B_2O_3 от 9.3 до 27.5 мас. % максимальная концентрация парамагнитных частиц не растет с повышением начальной концентрации катион-радикалов, как в случае низкого содержания оксида бора (менее 9.3 мас. %), а, напротив, уменьшается.

По-видимому, это связано с адсорбцией толуола на поверхностных акцепторных центрах, в результате чего блокируется доступ молекулам антрацена к кислотным центрам поверхности (БКЦ), с которыми он способен взаимодействовать. Нагревание зачастую способно облегчить подход молекул зонда к акцепторным центрам, особенно на внутренней поверхности пористого боратсодержащего оксида алюминия. Также возможно взаимодействие антрацена или его парамагнитных продуктов с БКЦ, близкими по энергии к определяемым по антрацену в данной работе. Для полной адсорбции ТЕМПО из растворов бензола и толуола требуется несколько часов, на протяжении которых в спектре фиксируется интенсивный сигнал несвязанного радикала, что, возможно, связано с блокировкой бензолом и толуолом доступа к поверхности ВА. Напротив, при обработке ВА раствора ТЕМПО

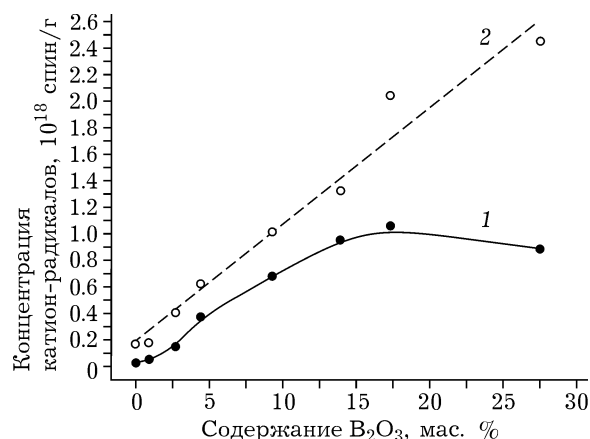


Рис. 4. Концентрация катион-радикалов антрацена в начальный момент времени после адсорбции из толуола (1) и бензола (2) в зависимости от содержания оксида бора в ВА.

в гексане сразу же наблюдается спектр комплексов зонда с поверхностными ЛКЦ/БКЦ.

Несмотря на схожий вид зависимости концентрации катион-радикалов от содержания оксида бора для обоих растворов, в бензоле образуется больше катион-радикалов, чем в толуоле (рис. 4). Особенно это заметно в области высоких содержаний B_2O_3 (более 13.9 мас. %).

Вероятно, бензол в меньшей степени блокирует доступ к БКЦ поверхности, адсорбируясь преимущественно на сильных акцепторных центрах. В то же время толуол способен адсорбироваться на более слабых центрах, присутствующих в ВА-20 и ВА-30, поэтому концентрации катион-радикалов в этом случае в 2–3 раза меньше.

Сохранение одинаковой общей тенденции по зависимости концентрации катион-радикалов антрацена от содержания B_2O_3 при переходе от толуола к бензолу в качестве растворителя свидетельствует о том, что для исследования серии боратсодержащего оксида алюминия могут применяться оба растворителя. Несмотря на значительное занижение результатов измерения в области высоких содержаний B_2O_3 , толуол обладает очевидными преимуществами по сравнению с бензолом, такими как меньшая токсичность и более высокая температура кипения, что позволяет расширить температурные рамки проведения эксперимента. При этом очевидно, что применение ряда растворителей для одного и того же зонда в исследовании ката-

литических систем предпочтительно, поскольку, например, позволяет оценить степень их воздействия на исследуемую систему.

Состав и структура поверхности ВА методом твердотельной 1H ЯМР-спектроскопии

Метод твердотельной 1H ЯМР-спектроскопии используется для исследования гидроксильной поверхности гетерогенных каталитических систем [15], в том числе алюмооксидных катализаторов и их модифицированных форм [17–19]. Получаемая информация позволяет идентифицировать активные центры, содержащие протоны, предположить структуру данных центров, а также определить соотношение различных определяемых центров по относительным интегральным интенсивностям их сигналов.

В данной работе метод 1H ЯМР применен для определения различий гидроксильного покрова в серии образцов ВА, в частности, для определения наличия и оценки структуры БКЦ.

Вся серия образцов ВА исследована методом твердотельной 1H ЯМР-спектроскопии, однако наибольший интерес представляют результаты, полученные для систем ВА-10 и ВА-30 (рис. 5). Остальные образцы (ВА-5, ВА-15 и ВА-20) близкие по содержанию к ВА-10, имеют аналогичные характеристики. Спектры образцов ВА-1

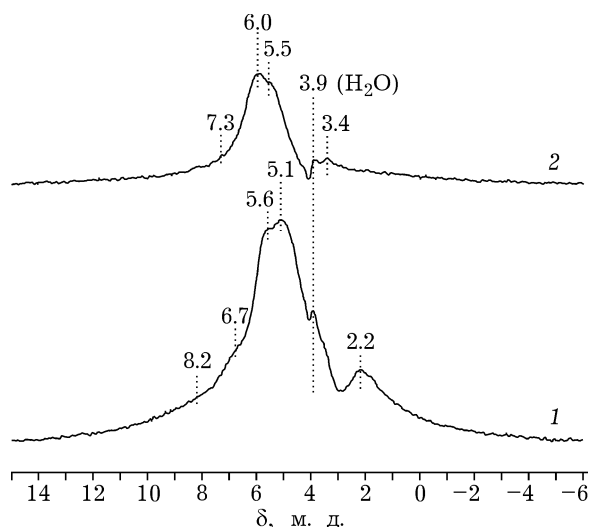


Рис. 5. Спектры 1H ЯМР ВА-10 (1) и ВА-30 (2), прокаленных при 500 °C.

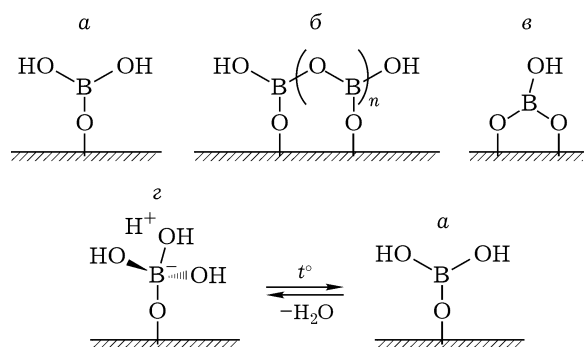


Рис. 6. Предполагаемые структуры БКЦ, присутствующие на поверхности ВА.

и ВА-3 близки к спектрам чистого $\gamma-Al_2O_3$ (ВА-0) и в данной работе не представлены.

На полученных 1H ЯМР-спектрах $\gamma-Al_2O_3$ (ВА-0, ВА-1, ВА-3 и ВА-5) имеются сигналы гидроксильных групп основного характера (наиболее интенсивный широкий пик в области 2.0 м. д.), а также протоны, относимые к средне- (4.6 м. д.) и сильноокислым (8.2 м. д.) БКЦ [17, 19]. При более высоких концентрациях B_2O_3 (ВА-10, ВА-15 и ВА-20) появляются сигналы в области 5.1–5.6 м. д. (см. рис. 5, кривая 1), свидетельствующие об образовании БКЦ средней силы. Вероятно, они указывают на формирование боратных фрагментов на поверхности оксида алюминия состава BO_x^{n-} с $x = 3$ (тригональная структура) (рис. 6, структуры а–в) и $x = 4$ (тетраэдрическая структура) (см. рис. 6, з), которая при прокаливании может обратимо переходить в тригональную структуру типа а.

В образце с высоким содержанием оксида бора (ВА-30) отсутствуют сигналы, характерные для основных гидроксильных групп поверхности оксида алюминия (см. рис. 5, кривая 2). Таким образом, поверхность практически полностью заполнена БКЦ средней силы (5.5–6.0 м. д.), т. е. преимущественно боратными структурами предполагаемого состава BO_3^{3-} тригональной структуры, с небольшим числом слабо- (3.4 м. д.) и сильноокислых (8.2 м. д.) БКЦ в составе. Столь узкий набор сигналов для ВА-30 по сравнению с ВА-10 может приводить к тому, что при нагревании концентрация катион-радикалов в ВА-30 не увеличивается. Напротив, образец ВА-10 характеризуется более широким набором протонов с близкими к 5.5–6.0 м. д. значениями,

способных к вторичным взаимодействиям с молекулами зонда либо растворителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение ТЕМПО для исследования боратсодержащего оксида алюминия методом зондовой ЭПР-спектроскопии позволяет проводить более достоверную по сравнению с 4-оксо-ТЕМПО идентификацию ЛКЦ, представленных координационно-ненасыщенными ионами алюминия. В серии исследованных систем $B_2O_3-Al_2O_3$ при повышении содержания оксида бора наблюдается замещение сигнала комплекса ТЕМПО–ЛКЦ на ТЕМПО–БКЦ, свидетельствующее о постепенном заполнении поверхности боратными фрагментами.

Использование растворов бензола и толуола с антраценом в качестве молекулы-зонда для определения числа БКЦ подтвердило рост количества БКЦ на поверхности ВА при увеличении содержания B_2O_3 . При этом установлено, что толуол и бензол (в меньшей степени), адсорбируясь на поверхности ВА, блокируют доступ молекул-зондов к поверхностным БКЦ. Дополнительное исследование поверхности боратсодержащего оксида алюминия методом твердотельной 1H ЯМР-спектроскопии показало, что введение 4.4–17.3 мас. % B_2O_3 приводит к формированию широкого набора БКЦ по силе и структуре, тогда как образец с 27.5 мас. % оксида бора имеет более узкое распределение БКЦ, которые предположительно представлены тригональными поверхностными структурами состава BO_3^{3-} и обладают средней кислотной силой.

Авторы выражают благодарность И. А. Кирилкову (Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН) за предоставление образцов ТЕМПО и 4-оксо-ТЕМПО, а также С. Н. Евдокимову (Институт проблем переработки углеводородов СО РАН) за помощь в проведении ЯМР-эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Голубев В. Б., Лунина Е. В., Селивановский А. К. // Усп. химии. 1981. Т. 50, № 5. С. 797.
- 2 Lunina E. V., Markaryan G. L., Parenago O. O., Fionov A. V. // Colloids Surf., A. 1993. Vol. 72. P. 333.
- 3 Бедило А. Ф., Володин А. М. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50, № 2. С. 332.

- 4 Bedilo A. F., Shuvarakova E. I., Rybinskaya A. A., Medvedev D. A. // *J. Phys. Chem. C*. 2014. Vol. 118, No. 29. P. 15779.
- 5 Лавренов А. В., Дуплякин В. К. // *Кинетика и катализ*. 2009. Т. 50, № 2. С. 249–255.
- 6 Jun K.-W., Lee H.-S., Roh H.-S., Park S.-E. // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2002. Vol. 23, No. 6. P. 803–806.
- 7 Comelli P. A. // *Catal. Lett.* 2008. Vol. 122. P. 302–309.
- 8 Bautista F. M., Campelo J. M., Garcia A., Luna D., Marinas J. M., Moreno M. C., Romero A. A. // *Appl. Catal. A*. 1998. Vol. 170. P. 159–168.
- 9 Лавренов А. В., Басова И. А., Казаков М. О., Финевич В. П., Бельская О. Б., Булучевский Е. А., Дуплякин В. К. // *Рос. хим. журн.* 2007. Т. LI, № 4. С. 75–84.
- 10 Федорова Е. Д., Казаков М. О., Лавренов А. В., Буяльская К. С., Леонтьева Н. Н., Гуляева Т. И., Шилова А. В. // *Химия уст. разв.* 2013. Т. 21, № 3. С. 115.
- 11 Chen T., Men A., Sun P., Zhou J., Yuan Z., Guo Z., Wang J., Ding D., Li H. // *Catal. Today*. 1996. Vol. 30. P. 189.
- 12 Yun J. F., Lobo R. F. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2012. Vol. 155. P. 82.
- 13 Zotov R. A., Molchanov V. V., Volodin A. M., Bedilo A. F. // *J. Catal.* 2011. Vol. 278. P. 71–77.
- 14 Hammerich O., Parker D. // *Adv. Phys. Org. Chem.* 1984. Vol. 20. P. 55.
- 15 Mastikhin V. M. // *Colloids Surf., A*. 1993. Vol. 78. P. 143–166.
- 16 DeCanio E. C., Edwards J. C., Bruno J. W. // *J. Catal.* 1994. Vol. 148. P. 76.
- 17 Jacobsen C. J. H., Topsøe N.-Y., Topsøe H., Kellberg L., Jacobsen H. J. // *J. Catal.* 1995. Vol. 154. P. 65.
- 18 Hansen M. R., Jakobsen H. J., Skibsted J. // *J. Phys. Chem.* 2009. Vol. 113. P. 2475.