

УДК 54-4,4544.47,546.77,546.78

КАТАЛИЗАТОРЫ ЭПОКСИДИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРКАСОВ

© 2020 г. Л. А. Куликов^{1, *}, В. А. Ярчак¹, А. В. Золотухина^{1,2}, А. Л. Максимов^{1,2}, Э. А. Караханов¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Москва, 119991 Россия

²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

* E-mail: mailforleonid@mail.ru

Поступила в редакцию 28.04.2020 г.

После доработки 12.05.2020 г.

Принята к публикации 12.05.2020 г.

Молибденовый и вольфрамовый катализаторы PAF-30-Mo и PAF-30-W, синтезированные на основе пористого ароматического каркаса PAF-30, были испытаны в эпоксицировании циклогексена *трет*-бутилгидропероксидом. Изучено влияние температуры и соотношение субстрата к окислителю на особенности протекания процесса. Показано, что катализаторы проявляют высокую активность и позволяют получать с высоким выходом эпоксициклогексена, однако теряют свою активность со временем из-за вымывания металла из пор полимера.

Ключевые слова: наночастицы, гетерогенный катализ, эпоксицирование, молибден

DOI: 10.31857/S0028242120050160

Эпоксиды – важнейший класс органических соединений в современной полимерной и нефтехимической промышленности. Их широко применяют в тонком органическом синтезе, в производстве красителей, поверхностно-активных веществ, лекарств, пластификаторов, полимеров и т.п. [1–3]. Общий метод получения эпоксидов – селективное окисление олефинов. Однако, способ окисления зависит от структуры олефина. Так, промышленный способ производства оксида этилена основан на прямом окислении этилена кислородом воздуха на серебряных катализаторах [4]. Окисление пропилена в тех же условиях неселективное, и приводит к образованию акролеина в качестве второго продукта. Из-за этого получение оксида пропилена осуществляют либо по хлоргидринному методу [4], либо по более современным методам окисления пропилена органическими гидропероксидами в присутствии различных катализаторов [1]. Несмотря на успешность внедрения в промышленность новых способов получения эпоксидов, все еще актуальна разработка новых катализаторов эпоксицирования олефинов.

Как правило, основой таких катализаторов служат комплексы и соли различных переходных металлов – молибдена [5, 6], титана [7], ванадия [8], вольфрама [9] и т.п. Данные металлы в высшей степени окисления обладают низкими потенциалами окисления, благодаря чему они достаточно легко образуют пероксидные соединения и

проявляют высокую активность в реакции эпоксицирования [10]. Среди них наибольшую активность проявляет молибден и его различные комплексные соединения, например $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{MoO}_2(\text{асас})_2$, MoO_2 -фталоцианин, $\text{MoO}_2(\text{октан-1,2-диол})_2$, $\text{MoO}_2(\text{циклогексан-1,2-диол})_2$, $\text{MoO}_2(\text{оксинат})_2$ [11]. Благодаря этому, а также доступности и относительно низкой цене, катализаторы на основе молибдена получили широкое распространение как в лаборатории, так и в промышленности [12]. Например, для получения оксида пропилена по Халкон-процессу в качестве катализатора применяют нафтенат молибдена [13, 14].

Наибольший интерес представляют гетерогенные катализаторы эпоксицирования олефинов. По сравнению с гомогенными катализаторами они стабильнее и их проще отделять от продуктов реакции. Были синтезированы и изучены катализаторы эпоксицирования олефинов на основе соединений молибдена, гетерогенизированных на различных носителях: цеолитах [15–17], мезопористых силикагелях [18–21], металл-органических каркасах (MOFs) [22–25], полимерах [26–29], оксиде графена [30, 31]. Стоит отметить, что свойства таких катализаторов во многом определяются свойствами носителя: особенностями его взаимодействия с реагентами и комплексом молибдена, пористостью, химическим строением и природой.

Ранее нами были синтезированы молибденовые и вольфрамовые катализаторы окисления серни-

Таблица 1. Характеристики исходного материала PAF-30 и катализаторов на его основе

Материал	Площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний размер частиц Me, нм	Содержание металла, мас. %
PAF-30	383	0.21	—	—
PAF-30-Mo	79	0.05	5.2	9.44
PAF-30-W	124	0.08	6.7/5.6*	6.28

* 6.7 нм — при учете больших частиц, размером более 10 нм, находящихся вне пор материала PAF-30. 5.6 нм — при учете частиц, расположенных внутри пор материала PAF-30.

стых соединений на основе пористых ароматических каркасов (PAF) [32] — углеродных материалов, состоящих из соединенных в прочную, жесткую пористую структуру остатков ароматических молекул. Катализаторы проявили высокую активность в окислении различного класса серосодержащих соединений в мягких условиях. Отмечалось, что носитель сохранил свою структуру в присутствии окислителей, пероксида водорода и *трет*-бутилгидропероксида, что делает PAF перспективными материалами для создания катализаторов различных окислительных процессов.

Данная работа посвящена изучению активности данных катализаторов в эпоксицировании представителя олефинов — циклогексена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. В работе применяли следующие реактивы: 1,2-дихлорэтан (х. ч., Экос-1), *трет*-бутилгидропероксид (70%-ный раствор в воде, Aldrich), циклогексен (99%, Aldrich), толуол (ос. ч., Химмед).

Синтез катализаторов PAF-30-Mo, PAF-30-W. Подробная методика синтеза катализаторов изложена в работе [32]. Она включает растворение Mo(CO)₆ (486 мг) или W(CO)₆ (338 мг) в мезитиле (40 мл) при 100°C в обернутой фольгой колбе (для предотвращения попадания света), добавление PAF-30 (1 г) и перемешивание полученной суспензии при 155°C в течение 5 ч. Далее полученный катализатор выделяли из реакционной смеси фильтрованием, промывали небольшим количеством толуола, затем гексаном, после чего сушили при 50°C в вакууме. Оба катализатора содержали наночастицы металла; наблюдалось также уменьшение удельной площади поверхности и объема пор при введении в носитель металлов. Характеристики катализаторов и исходного носителя представлены в табл. 1.

Проведение каталитических экспериментов. В стеклянный реактор, оснащенный рубашкой для подачи теплоносителя и двумя горлышками, помещали якорь магнитной мешалки, предварительно взвешенные 20 мг катализатора, 5 мл дихлорэтана, 0.5 мл циклогексена, 0.5 мл толуола (в качестве внутреннего стандарта). Реактор присоединяли к

термостату и снабжали обратным холодильником с септой и иглой наверху. Далее к смеси быстро через второе горлышко добавляли необходимое количество *трет*-бутилгидропероксида (1 мл в типичных экспериментах), после чего в него вставляли септу и включали перемешивание. Эпоксицирование проводили при температуре 60–80°C, отбор проб осуществляли через септу с помощью шприца. Объем отбираемой пробы не превышал 20 мкл.

Приборы и методы. Газовая хроматография. Состав продуктов реакции определяли на газовом хроматографе HewlettPackard 6890, оснащенный пламенно-ионизационным детектором и колонкой HP-1 (50 м × 0.32 мм × 1.05 мкм, фаза — 100% диметилсилоксан). Газ-носитель — гелий. Режим анализа — постоянный поток, 1 мл/мин. Запись и обработку хроматограмм производили с помощью программы HPChemStation Rev.A.06.01 (403). Содержание продуктов определяли по отношению площадей соответствующих пиков и площади внутреннего стандарта.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) высокого разрешения. Микрофотографии катализаторов были получены на приборе JEOL JEM-2100F/Cs/GIF (разрешение изображения: 0.19 нм). Потенциал электронного пучка составлял 200 кВ. Обработку микрофотографий производили с помощью программы ImageJ.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Состав поверхности катализаторов определяли при помощи метода РФЭС на приборе PHI5500VersaProbeII. Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматизированное AlK_α-излучение ($h\nu = 1486.6$ эВ). Напряжение на аноде составляло 14 кВ, мощность — 50 Вт. Давление остаточных газов в тестовой камере в процессе измерений составляло $(5-7) \times 10^{-8}$ Па.

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Содержание молибдена было определено при помощи метода АЭС-ИСП на приборе IRISInterpidIIXPL (ThermoElectronCorp., США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окисление циклогексена проводили на молибденовом и вольфрамовом катализаторах PAF-30-Mo и PAF-30-W, синтез и подробное описание свойств которых приведено в работе [32]. Отметим, что катализатор PAF-30-Mo содержал 9.44 мас. % молибдена, металл был равномерно распределен по объему носителя в виде наночастиц и кластеров металлов. Средний размер частиц металла составлял 5.2 нм, что немногим больше среднего размера пор в исходном носителе PAF-30. В случае катализатора PAF-30-W содержание металла было 6.28 мас. %, при этом часть частиц располагалась на поверхности носителя. Средний размер частиц металла внутри пор материала составлял около 5.6 нм, а усредненный размер всех частиц металла – 6.7 нм.

Катализаторы были испытаны в эпоксирировании циклогексена. Кроме того, были поставлены дополнительные эксперименты без катализатора и с использованием в качестве катализаторов исходного носителя PAF-30 и молибдата аммония (табл. 2). Заметные количества эпоксида циклогексена образовывались только в присутствии катализаторов PAF-30-W и PAF-30-Mo. Молибденовый катализатор был активнее вольфрамового, что согласуется с литературными данными [11, 33].

Условия реакции: 80°C; 3 ч; 0.5 мл циклогексена, 5 мл дихлорэтана, 1 мл *трет*-бутил гидропероксид : циклогексена; 20 мг катализатора (2 мг в случае $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$).

Механизм протекания окисления на поверхности наночастиц молибдена обсуждался ранее нами [32], а также в работе [34]. В случае эпоксирирования циклогексена, он упрощенно может быть выражен в следующей схеме (рис. 1): вначале происходит окисление поверхности молибдена с образованием пероксидных групп; далее циклогексен координируется и внедряется по связи Mo–O пероксидной группы с образованием эпоксида, после чего цикл повторяется.

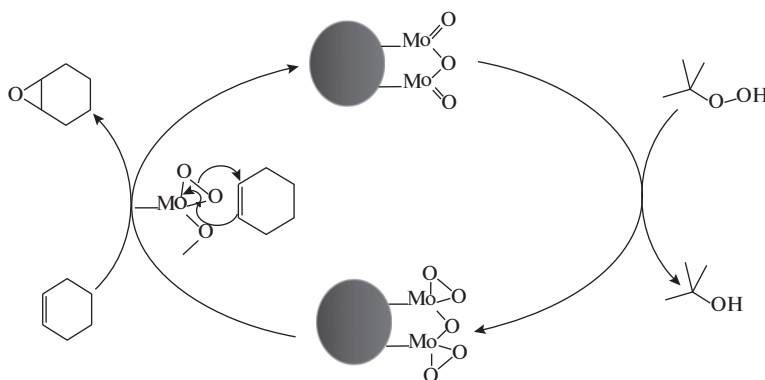


Рис. 1. Упрощенный механизм окисления циклогексена на катализаторе PAF-30-Mo [32, 34].

Таблица 2. Эпоксирирование циклогексена в присутствии различных катализаторов и соединений

Катализатор	Выход эпоксида
Без катализатора	<1%
PAF-30	<1%
$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	2%
PAF-30-W	14%
PAF-30-Mo	88%

Стоит отметить, что катализаторы проявили высокую селективность: основным продуктом реакции был эпоксидциклогексен. Побочные продукты, образующиеся при окислении углерода в α -положении при двойной связи (циклогексенон, циклогексен-*трет*-бутилпероксид) [35], или при раскрытии оксиранового кольца (циклогександиолы) либо не были обнаружены, либо содержались в следовых количествах. Так как наибольшую активность проявил молибденовый катализатор PAF-30-Mo, то дальнейшие эксперименты по изучению кинетических особенностей протекания реакции эпоксирирования циклогексена проводили с его использованием.

На рис. 2 представлены кинетические кривые процесса эпоксирирования циклогексена на катализаторе PAF-30-Mo при различных температурах. При 60°C кинетическая кривая описывается линейным уравнением, что говорит о независимости скорости процесса от концентраций субстрата и окислителя. Можно предположить, что в данном случае лимитирующей стадией является образование пероксо-комплексов молибдена. С другой стороны, это может быть связано с диффузионными ограничениями субстратов к поверхности частиц молибдена [34, 36]. Интересно отметить, что в первые 10 мин реакции выход составил всего 1%, в дальнейшем скорость реакции увеличилась. Данный индукционный период наблюдался

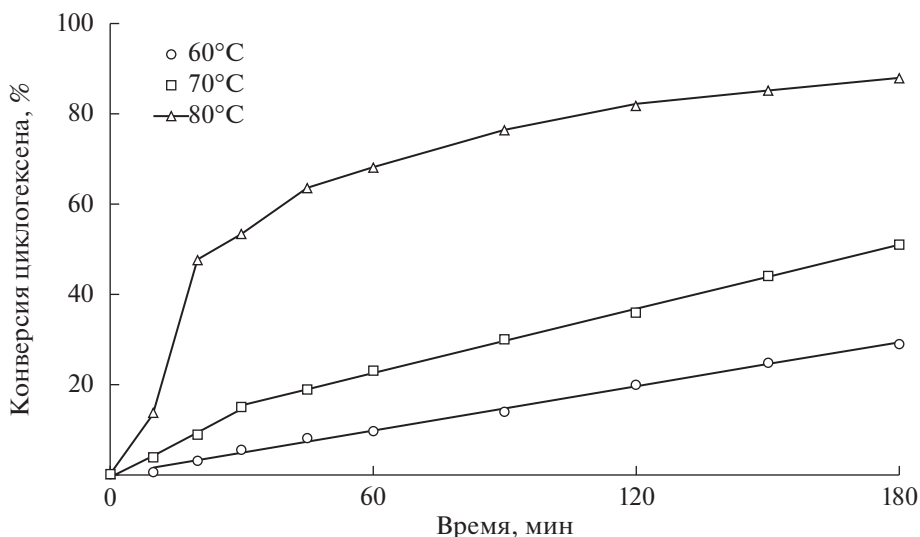


Рис. 2. Конверсия циклогексена на катализаторе PAF-30-Мо при различных температурах.

и для других температур, и может быть связан с окислением поверхности молибдена и образованием пероксо-комплексов. За 3 ч реакции выход циклогексена составил 29%.

При увеличении температуры до 70°C скорость реакции незначительно возрастает. Вид кинетической кривой также близок к линейному. Однако можно заметить, что в первые 30 мин скорость реакции была выше, чем в конце реакции. После 30 мин скорость окисления циклогексена становится постоянной. Это может объясняться увеличением скорости образования активного пероксидного комплекса на поверхности частиц молибдена, и, как следствие, возрастающей ролью

диффузии циклогексена к активным центрам катализатора.

Наибольшей скорости окисления циклогексена удалось достичь при температуре реакции 80°C. Как и в предыдущих экспериментах, в начале процесса наблюдается индукционный период. Также скорость реакции уменьшается с увеличением конверсии субстрата. Данный вид кинетической зависимости характерен для процесса эпексидирования циклогексена на гетерогенных катализаторах [34, 37, 38].

Было изучено влияние соотношения субстрат : окислитель на выход эпексидациклогексена (рис. 3). С увеличением количества окисли-

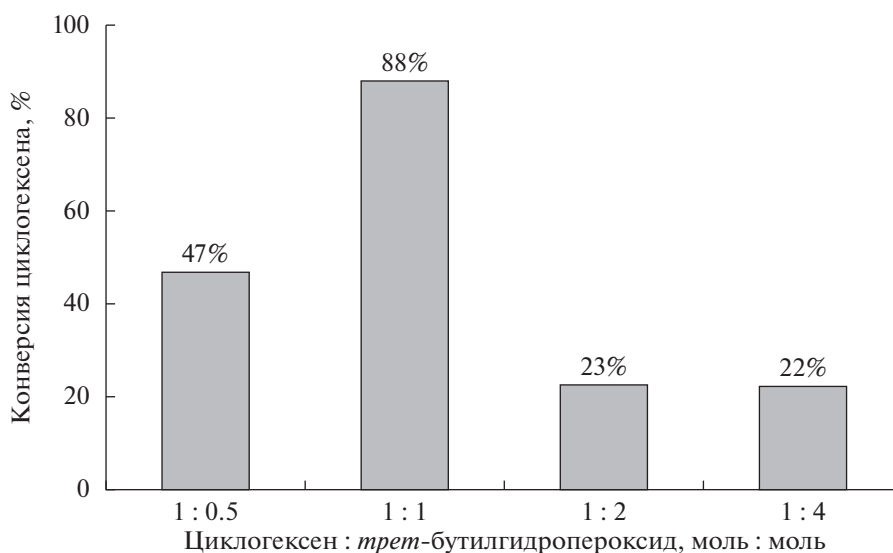


Рис. 3. Зависимость конверсии циклогексена от соотношения субстрат : окислитель. Условия реакции: 80°C; 3 ч; 0.5 мл циклогексена, 5 мл 1,2-дихлорэтана; 20 мг PAF-30-Мо.

Таблица 3. Содержание элементов на поверхности катализатора PAF-30-Mo до и после реакции

Элемент	Содержание в PAF-30-Mo, ат. %	
	до реакции	после реакции
C	85.8%	88.9%
O	12.0%	10.2%
Mo	1.8%	0.6%
P	0.4%	0.3%

теля в системе происходит увеличение конверсии циклогексена с 47 до 88%. Однако, дальнейшее увеличение соотношения субстрат : окислитель от 1 : 1 до 1 : 2 и 1 : 4 приводит к падению активности катализатора. Это может объясняться адсорбцией кислородсодержащих соединений, в первую очередь воды, находящейся в растворе *трет*-бутилгидропероксида, на поверхности частиц молибдена, а также следующей за адсорбцией деактивацией катализатора.

После реакции катализатор был выделен, промыт спиртом, водой и еще раз спиртом, после чего исследован методами РФЭС и ПЭМ высокого разрешения, и испытан повторно.

Согласно данным РФЭС, поверхностная концентрация молибдена существенно снизилась, что говорит о его вымывании из катализатора (табл. 3, 4). Аналогичные данные получены и при исследовании содержания молибдена методом АЭС-ИСП: содержание металла снизилось с 9.44 до 5.18 мас. %. При этом оставшийся молибден по большей части представлен валентным состоянием триоксидом молибдена MoO_3 , и в меньшей степени – смешанным оксидом молибдена MoO_x ($x = 2-3$).

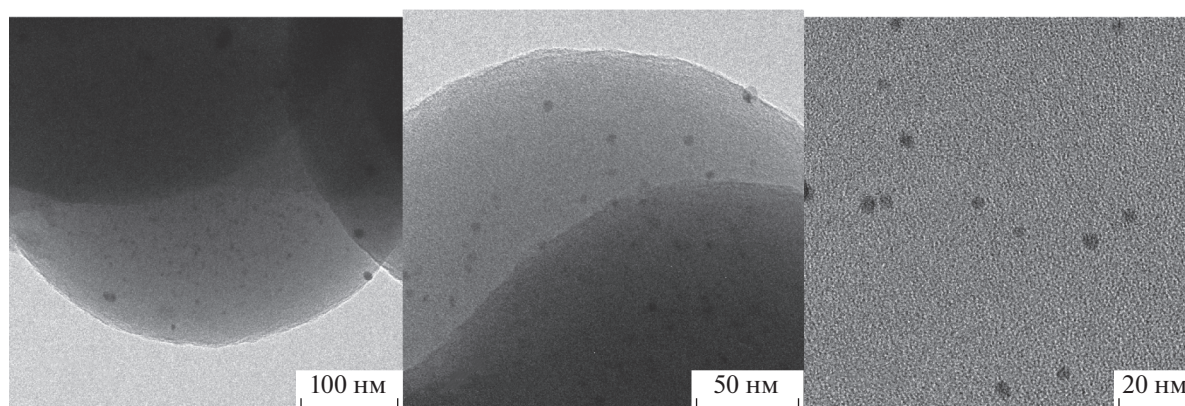
Микрофотографии катализатора после реакции представлены на рис. 4. Катализатор все еще

Таблица 4. Содержание различных форм молибдена на поверхности катализатора PAF-30-Mo до и после реакции

Катализатор	Валентное состояние и содержание, %	Энергия связывания электронов, эВ
PAF-30-Mo до реакции	Mo^0 , 1%	$3d_{5/2}$, 227.78 $3d_{3/2}$, 230.80
	MoO_x ($x = 2-3$), 60%	$3d_{5/2}$, 231.53 $3d_{3/2}$, 234.77
	MoO_3 , 39%	$3d_{5/2}$, 232.86 $3d_{3/2}$, 236.02
PAF-30-Mo после реакции	MoO_x ($x = 2-3$), 15%	$3d_{5/2}$, 232.07 $3d_{3/2}$, 235.55
	MoO_3 , 84%	$3d_{5/2}$, 232.89 $3d_{3/2}$, 236.11

содержит значительное количество наночастиц молибдена. Агломерации частиц не наблюдается.

Катализатор был повторно испытан в эпокси-дировании циклогексена (рис. 5). Как видно из кинетической кривой, активность катализатора существенно снижается на втором цикле использования, что связано с вымыванием молибдена из носителя. Чтобы понять, какая форма молибдена в действительности катализирует процесс эпокси-дирования, нами был поставлен дополнительный эксперимент. Реакция была проведена со свежим катализатором и остановлена после одного часа ее проведения. Реакционная среда была отделена от катализатора и помещена в реактор повторно. При этом наблюдалась остановка каталитического процесса. Это означает, что наибольшую активность в эпокси-дировании циклогексена проявляет именно молибден, иммобилизованный в порах ароматического каркаса.

**Рис. 4.** Микрофотографии катализатора PAF-30-Mo после реакции эпокси-дирования.

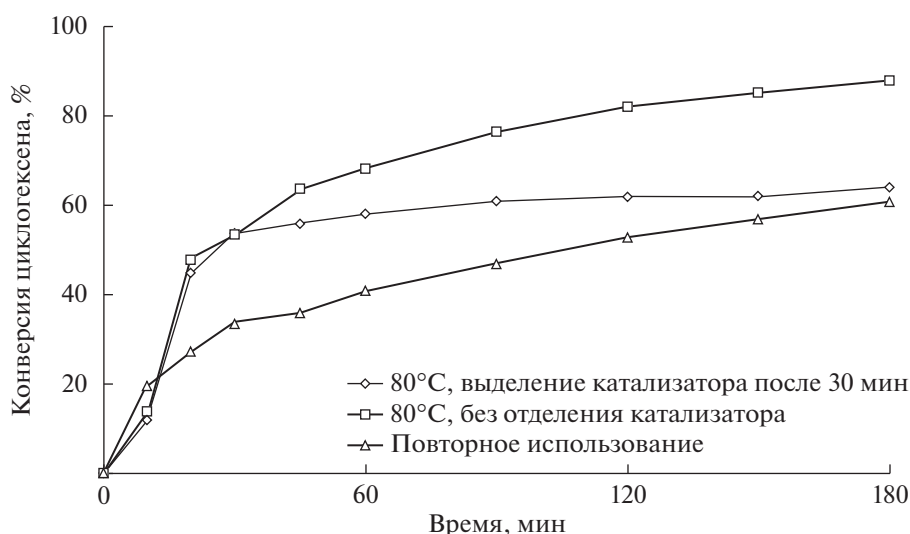


Рис. 5. Повторное использование PAF-30-Мо при эпексидировании циклогексена и эксперимент с отделением катализатора при эпексидировании циклогексена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована активность в эпексидировании циклогексена катализаторов на основе пористых ароматических каркасов. Показано, что катализаторы на основе данных носителей могут быть использованы в окислительных процессах при высоких концентрациях окислителя. Молибденовые катализаторы активнее вольфрамовых, что согласуется с литературными данными. С ростом температуры возрастает скорость реакции, что может быть связано с увеличением скорости диффузии субстратов к активным центрам катализатора. Показано, что металл вымывается из пор катализатора, из-за чего катализатор теряет активность. Данная проблема может быть решена с помощью перехода от катализаторов на основе наночастиц к катализаторам на основе иммобилизованных комплексов металлов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет средств гранта РФФИ № 18-33-20069.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор А.Л. Максимов является главным редактором журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Куликов Леонид Андреевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

Ярчак Виктория Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4986-0549>

Золотухина Анна Владимировна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0797-0611>

Максимов Антон Львович, д.х.н., чл.-корр. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oyama S.T., Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis. 1st ed. Elsevier Science, 2008. 528 p
2. Yudin A.K., Aziridines and Epoxides in Organic Synthesis. Wiley: VCH, 2006. 492 p.
3. Baigrie B.D. // Food Chem. 1986. V. 21. № 3. P. 238.
4. Лебедев Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1988. 592 с.
5. Pisk J., Rubčić M., Kuzman D., Cindrić M., Agustin D., Vrdoljak V. // New J. Chem. 2019. V. 43. № 14. P. 5531.
6. Wang G., Chen G., Luck R.L., Wang Z., Mu Z., Evans D.G., Duan X. // Inorganica Chim. Acta. 2004. V. 357. № 11. P. 3223.
7. Fraile J.M., García J.I., Mayoral J.A., Vispe E. // Appl. Catal. A Gen. 2003. V. 245. № 2. P. 363.
8. Vandichel M., Leus K., Van Der Voort P., Waroquier M., Van Speybroeck V. // J. Catal. 2012. V. 294. P. 1.
9. Xiao Y., Liu J., Mai J., Pan C., Cai X., Fang Y. // J. Colloid Interface Sci. 2018. V. 516. P. 172.
10. Shen Y., Jiang P., Wai P.T., Gu Q., Zhang W. // Catalysts. 2019. V. 9. № 1. Article 31. P. 1.
11. Sheldon R.A. // J. Mol. Catal. 1980. V. 7. № 1. P. 107.
12. Morales-de la Rosa S., Campos-Martin J.M., Terreros P., Fierro J.L.G. // Top. Catal. 2015. V. 58. № 4–6. P. 325.

13. *Tsuji J., Yamamoto J., Ishino M., Kagaku N.O.* // Sumitomo Kagaku. 2006. V. 1. P. 1.
14. *Calderazzo F., Carmona D., Catellani M., Brintzinger H.* Metal-Catalysis in Industrial Organic Processes. RSC Publishing, 2006. 290 p.
15. *Bagherzadeh M., Hosseini H.* // J. Coord. Chem. 2017. V. 70. № 13. P. 2212.
16. *Sakthivel A., Zhao J., Kühn F.E.* // Springer. 2005. V. 102. № 3–4. P. 115.
17. *Dai P.S.E., Lunsford J.H.* // J. Catal. 1980. V. 64. № 1. P. 184.
18. *Coelho A.C., Balula S.S., Bruno S.M., Alonso J.C., Bion N., Ferreira P., Pillinger M., Valente A.A., Rocha J., Gonçalves I.S.* // Adv. Synth. Catal. 2010. V. 352. № 10. P. 1759.
19. *Bagherzadeh M., Hosseini H., Akbayrak S., Özkar S.* // Chemistry Select. 2019. V. 4. № 19. P. 5911.
20. *Ishikawa S., Maegawa Y., Waki M., Inagaki S.* // ACS Catal. 2018. V. 8. № 5. P. 4160.
21. *Jia M., Seifert A., Thiel W.R.* // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 11. P. 2174.
22. *Afzali N., Tangestaninejad S., Moghadam M., Mirkhani V., Mechler A., Mohammadpoor-Baltork I., Kardanpour R., Zadehahmadi F.* // Appl. Organomet. Chem. 2018. V. 32. № 1. V. 32. № 1. Article aoc. 3959. P. 1
23. *Abednatanzi S., Abbasi A., Masteri-Farahani M.* // J. Mol. Catal. A Chem. 2015. V. 399. P. 10.
24. *Abednatanzi S., Abbasi A., Masteri-Farahani M.* // New J. Chem. 2015. V. 39. № 7. P. 5322.
25. *Song X., Hu D., Yang X., Zhang H., Zhang W., Li J., Jia M., Yu J.* // ACS Sustain. Chem. Eng. 2019. V. 7. № 3. P. 3624.
26. *Tangestaninejad S., Moghadam M., Mirkhani V., Mohammadpoor-Baltork I., Toriki M.* // Comptes Rendus Chim. 2011. V. 14. № 6. P. 604.
27. *Grivani G., Halili A.* // J. Iran. Chem. Soc. 2014. V. 11. № 1. P. 163.
28. *Grivani G., Tangestaninejad S., Halili A.* // Inorg. Chem. Commun. 2007. V. 10. № 8. P. 914.
29. *Miller M.M., Sherrington D.C.* // J. Catal. 1995. V. 152. № 2. P. 368.
30. *Masteri-Farahani M., Mirshekar S.* // Colloids Surfaces. A Physicochem. Eng. Asp. 2018. V. 538. P. 387.
31. *Masteri-Farahani M., Ghahremani M.* // J. Phys. Chem. Solids. 2019. V. 130. P. 6.
32. *Kulikov L.A., Akopyan A.V., Polikarpova P.D., Zolotukhina A.V., Maximov A.L., Anisimov A.V., Karakhanov E.A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. № 45. P. 20562.
33. *Sheldon R.A., Van Doorn J.A.* // J. Catal. 1973. V. 31. № 3. P. 427.
34. *Shen Y., Jiang P., Wai P. T., Zhang P., Dong Y.* // J. Saudi Chem. Soc. 2019. V. 23. № 8. P. 1157.
35. *Khare S., Shrivastava S.* // J. Mol. Catal. A Chem. 2004. V. 217. № 1–2. P. 51.
36. *Shen Y., Jiang P., Wang Y., Bian G., Wai P.T., Dong Y.* // J. Solid State Chem. 2018. V. 264. P. 156.4
37. *Shen Y., Jiang P., Zhang J., Bian G., Zhang P., Dong Y., Zhang W.* // Mol. Catal. 2017. V. 433. P. 212.
38. *Zhang J., Jiang P., Shen Y., Zhang W., Li X.* // Microporous Mesoporous Mater. 2015. V. 206. № C. P. 161.