

УДК 539.22

СИНТЕЗ TiO_2 -ФОТОКАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРОГЕНИЗИРУЮЩЕГО КРОСС-СОЧЕТАНИЯ (ГЕТЕРО)АРЕНОВ

© 2019 г. И. Б. Дорошева^{1, 2, *}, А. А. Ремпель^{1, 2}, М. А. Тресцова²,
И. А. Утепова^{2, 3}, О. Н. Чупахин^{2, 3}

¹Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук,
Россия, 620219 Екатеринбург, ГСП-145, ул. Первомайская, 91

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Россия, 620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19

³Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО Российской академии наук,
Россия, 620990 Екатеринбург, ул. Академическая/С. Ковалевской, 22/20

*e-mail: i.b.dorosheva@urfu.ru

Поступила в редакцию 20.03.2018 г.

Золь–гель-методом при различных значениях pH исходного раствора синтезирован наноструктурированный с размером частиц от 7 до 50 нм диоксид титана (TiO_2), фотокаталитически активный в органических реакциях под воздействием видимого света. Рентгенофазовый анализ показал, что в кислой среде формируется кристаллическая фаза анатаза, а в щелочной – аморфная. После отжига в течение 4 ч при температуре 350°C во всех образцах с аморфной структурой происходит переход в фазу анатаза. Размер частиц увеличивается от 7 до 50 нм при изменении pH от 3 до 9. При дальнейшем увеличении pH до 10 размер частиц уменьшается до 23 нм. Спектры диффузного отражения показывают значение ширины запрещенной зоны от 2.9 до 3.4 эВ и ее сужение после отжига до 2.8–3.2 эВ. Протестированная эффективность полученного TiO_2 как фотокатализатора в реакции окислительного $\text{S}_\text{N}^\text{H}$ -кросс-сочетания акридина с индолом сравнима с активностью промышленных катализаторов Degussa P25 и Hombifine N в этом превращении, о чем свидетельствует выход продукта реакции более 50%.

Ключевые слова: диоксид титана, золь–гель-метод, фотокатализатор, (гетеро)арены

DOI: 10.1134/S0002337X19010044

ВВЕДЕНИЕ

Наноструктурированные модификации диоксида титана (TiO_2) представляют большой интерес в связи с перспективой их использования в качестве функциональных материалов для возобновляемых источников энергии [1], неорганических сорбентов [2], элементов резистивной памяти [3], применения в нанобиомедицине в составе сложных гибридных конструкций для целенаправленной доставки лекарств [4], а также в фотокаталитических реакциях [5].

Для получения наночастиц диоксида титана используется большое количество различных методов, таких как сольвотермальный [6], гидротермальный [7], анодное окисление [8], химическое осаждение из паровой фазы [9], электроосаждение [10], сонохимический [11] и микроволновый метод [12]. Перечисленные способы требуют специального оборудования и особых условий, что усложняет процесс синтеза диоксида титана и делает его дорогостоящим.

Альтернативным методом синтеза диоксида титана является недорогой и достаточно простой золь–гель-метод [13]. Он позволяет регулировать структурные характеристики материала выбором соответствующих условий синтеза, например pH исходного раствора [14].

Однако в настоящее время нет четкого и всестороннего понимания влияния параметров синтеза на образование наночастиц TiO_2 в различных модификациях (аморфная, анатаз, рутил и брукит) и их поведения в качестве фотокатализатора в реакциях дегидрогенизирующего кросс-сочетания. Одной из разновидностей дегидрогенизирующих кросс-сочетаний являются SNH -реакции. Для оценки эффективности полученных катализаторов в качестве простой и удобной модели было выбрано окислительное аэробное SNH -кросс-сочетание акридина с индолом. В этом превращении используется наиболее доступный окислитель – кислород воздуха, побочным продуктом является вода, что соответствует

требованиям зеленой химии. Ранее [15, 16] было показано, что окислительные системы кислород воздуха/наноразмерный TiO_2 /облучение УФ-светом и кислород воздуха/композитный материал CdS/TiO_2 /облучение светом видимого диапазона позволяют в мягких условиях проводить окислительные сочетания нуклеофильных реагентов с широким набором азиновых субстратов. Разработанный метод позволяет получать с высокими выходами и селективностью би(гетеро)арилы, которые представляют интерес для биотестирования [17–21]. Производные таких соединений обладают противоопухолевой, противогрибковой, антимикробной активностями [22–24].

Несмотря на большой объем экспериментальных данных в области окислительных $\text{S}_\text{N}^\text{H}$ -кросс-сочетаний, роль катализаторов окисления, особенно гетерогенных, изучена слабо [15, 17, 18].

Целью данной работы является изучение влияния кислотно-щелочного состояния исходного раствора на степень кристалличности и аморфности диоксида титана и в дальнейшем на его фотокаталитическую эффективность в реакции дегидрогенативного кросс-сочетания гетероароматических нуклеофилов с азинами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Золь–гель-методом синтезированы 5 образцов наноразмерного диоксида титана при различном значении pH исходного раствора: 3, 7, 8, 9 и 10. В качестве исходных реагентов в объемном соотношении 1 : 1 : 4 использовались тетрабутоксититан $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$ (ОСЧ 7-5), этиловый спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (95%) и дистиллированная вода H_2O . Кислотно-щелочное состояние раствора варьировалось при добавлении HCl (ОСЧ 20-4) для получения кислой среды и NH_4OH (10%-ный водный раствор) для получения щелочной среды.

Синтез диоксида титана проводили следующим образом. Тетрабутоксититан смешивали с этиловым спиртом до однородного состояния в перемешивающем аппарате ПЭ-6300 М в течение 10 мин, после чего добавляли дистиллированную воду и перемешивали еще 10 мин. Затем добавляли HCl или NH_4OH в количестве, необходимом для достижения заданного pH, с последующим перемешиванием в течение 60 мин. Температура золь при перемешивании поддерживалась на уровне 50°C. Частота вращения на всех этапах составляла 26 об/мин. Полученный гель подвергался сушке в шкафу SNOL в течение 60 мин при температуре 80°C. Полученные порошки TiO_2 затем отжигали в муфельной печи SNOL в течение 4 ч при температуре 350°C.

Синтезированный золь–гель-методом диоксид титана исследовали с помощью рентгенофа-

зового анализа ($\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ -излучение) на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 с фокусировкой по Брэггу–Брентано. Рентгеновские дифрактограммы снимали в режиме пошагового сканирования с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ в диапазоне угла 2θ от 10° до 100° с высокой статистикой в каждой точке. Размеры областей когерентного рассеяния (размер наночастиц диоксида титана) рассчитывали по формуле Шеррера: $D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$, где K – фактор

формы частиц; λ – длина волны рентгеновского излучения (154 пм); θ – положение дифракционного максимума; β – уширение дифракционного пика, которое рассчитывается как $\beta = \sqrt{\text{FWHM}_{\text{obs}}^2 - \text{FWHM}_R^2}$, где FWHM_{obs} – полная ширина пика на половине высоты рефлекса, FWHM_R – полная ширина пика инструментальной функции дифрактометра. Относительная погрешность расчетов D составила 10%.

Спектры диффузного отражения образцов были записаны на спектрофотометре FS-5 (Edinburgh Instruments) в ультрафиолетовой и видимой областях. Для определения значений энергии ширины запрещенной зоны по спектрам диффузного отражения использовалась функция Кубелки–Мунка: $(h\nu F(R))^{1/2}$, где R – коэффициент отражения, h – постоянная Планка, ν – частота и

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R}.$$

Все образцы наноразмерного TiO_2 протестированы в окислительном $\text{S}_\text{N}^\text{H}$ -кросс-сочетании акридина с индолом в одинаковых экспериментальных условиях. Схема реакции и предполагаемый механизм приведены на рис. 1. Кварцевую колбу, содержащую раствор акридина (0.56 ммоль), индола (0.56 ммоль) в уксусной кислоте (10 мл) и катализатор TiO_2 (10 мас. %), обрабатывают ультразвуком в течение 5 мин для получения суспензии. Полученную смесь облучают натриевой лампой (150 Вт, 50 клк) при барботаже воздухом и комнатной температуре (20°C). Реакцию завершают через 5 ч. Реакционную массу концентрируют при пониженном давлении. Полученный остаток обрабатывают 15%-ным водным раствором аммиака до образования осадка, отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе. Высушенный осадок подвергают препаративной колонной хроматографии на SiO_2 . Спектры ЯМР ^1H (400 МГц) записаны на спектрометре Bruker-400 AVANCE II в ДМСО- d_6 , химические сдвиги приведены в шкале δ относительно Me_4Si .

Сравнительные испытания синтезированных катализаторов в вышеуказанной реакции проведены с известными Degussa P25 и Hombifine N.

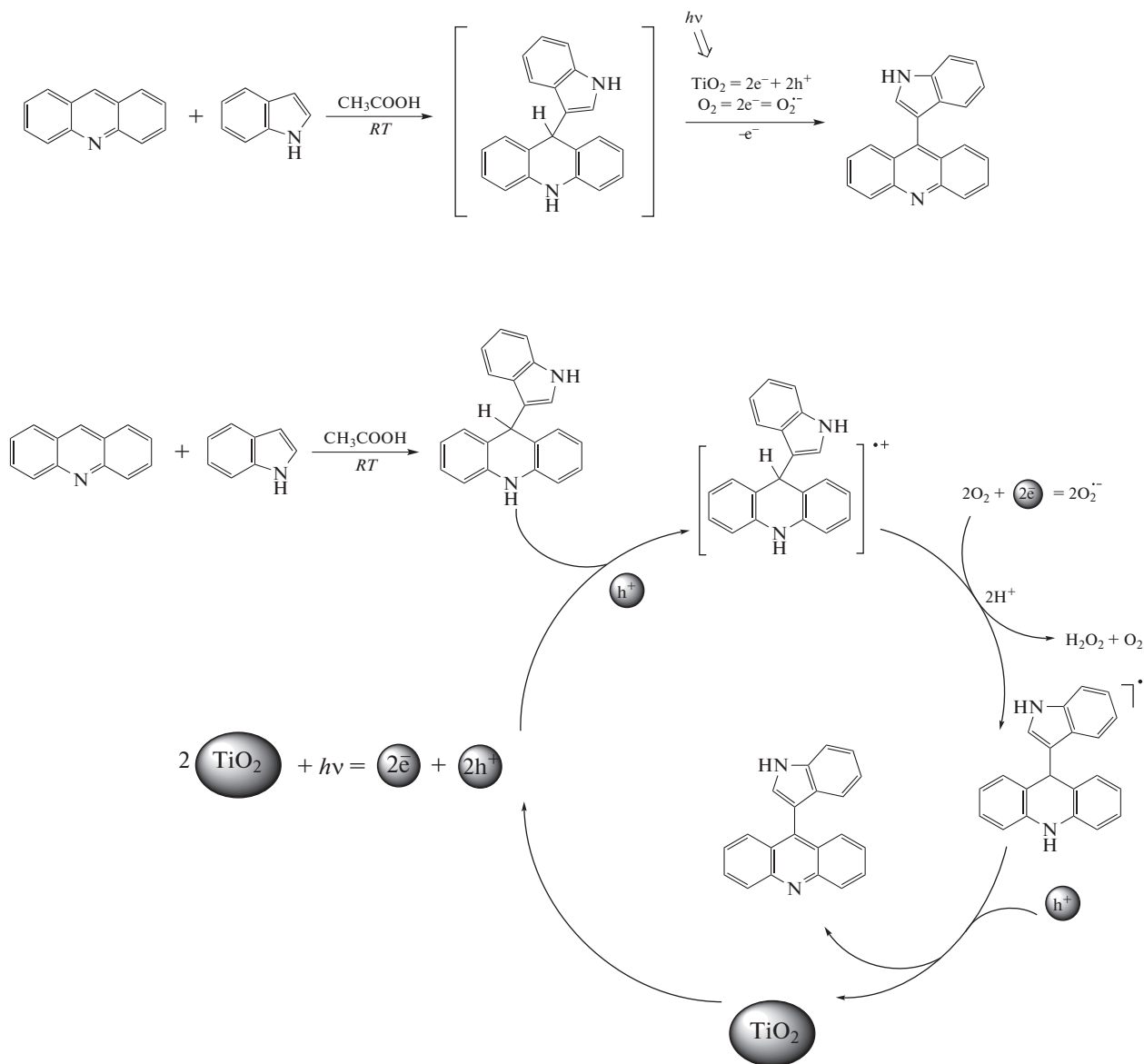


Рис. 1. Схема реакции сочетания акридина с индолом и ее предполагаемый механизм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ полученных порошков TiO_2 до отжига показал, что при pH 3 диоксид титана обладает кристаллической фазой анатаза. Из рентгенограммы (рис. 2) видно наличие дифракционных пиков небольшой интенсивности при $2\theta = 25^\circ, 37^\circ, 48^\circ, 55^\circ$ и 62° . Наличие широких пиков говорит о том, что вещество находится в нанокристаллическом состоянии. На рентгенограммах образцов, полученных при более высоких pH — от 7 до 10 — наблюдаются небольшие уширения при $2\theta = 30^\circ, 45^\circ$ и 65° и полное отсутствие дифракционных пиков, что свидетельствует о том, что порошки TiO_2 обладают аморфной структурой. Вероятно, при использовании кис-

лой среды исходного золя процесс кристаллизации происходит активно при невысоких температурах — до 80°C , т.е. без дополнительного отжига.

После отжига все образцы переходят из аморфной модификации в фазу анатаза, о чем свидетельствуют пики на рентгенограмме (рис. 2). Выбор температуры отжига 350°C обусловлен необходимостью получить структуру анатаза без образования фазы рутила, которая была получена в более ранних экспериментах при температуре отжига 450°C [25]. По данным РФА не обнаружено влияния pH от 7 до 10, графики имеют аналогичный вид. Однако все порошки отличаются по цвету, ширине запрещенной зоны (E_g), размерам наночастиц (D) и по массе выхода при синтезе ($m_{\text{вых}}$). При

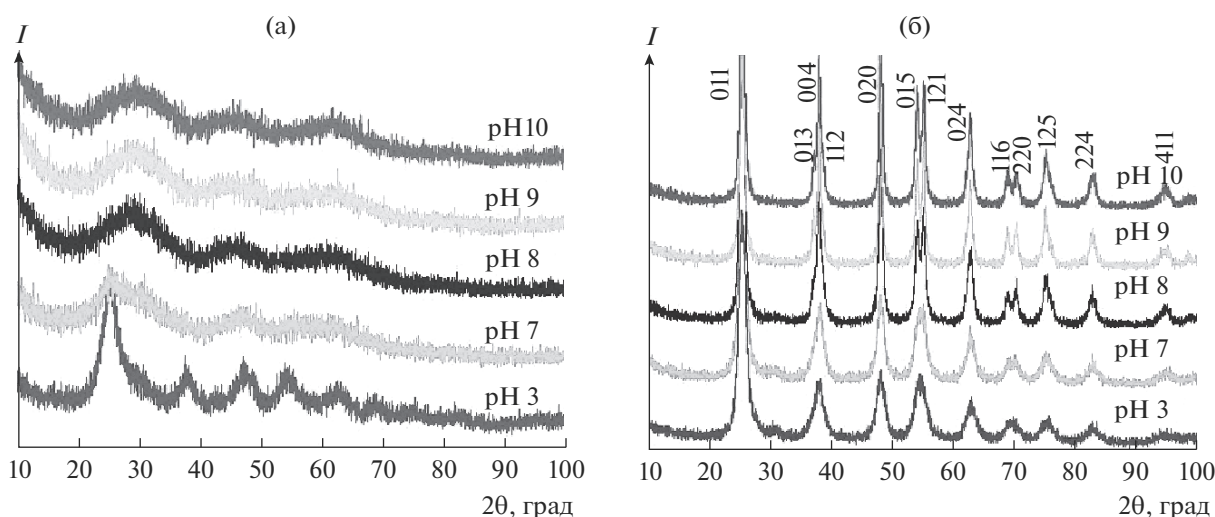


Рис. 2. Дифрактограммы порошка TiO_2 , синтезированного золь–гель-методом при различном значении pH: а – до, б – после отжига.

этом после отжига масса всех образцов уменьшалась на 16–24% ($\Delta m_{\text{вых}}$), что, вероятно, связано с удалением H_2O с поверхности частиц (табл. 1).

Выполненный расчет областей когерентного рассеяния наноструктурного диоксида титана в фазе анатаза (после отжига) говорит об изменении размера частиц в зависимости от pH (табл. 1). Размер частиц увеличивается от 7 до 50 нм при увеличении pH от 3 до 9. При pH 10 размер частиц достигает 23 нм, что совпадает с размером частиц, полученных при pH 8 (23 нм). Стоит отметить, что цвет порошков при практически равных размерах одинаковый – светло-бежевый, а при максимальном значении размера частиц – более темный (желтый).

На рис. 3 показаны спектры диффузного отражения синтезированных порошков диоксида титана до и после отжига. Видно, что при увеличении pH область возрастания интенсивности отражения смещается в сторону УФ-диапазона. Начало возрастания отражения находится в районе 350 нм, это совпадает с данными спектров диффузного отра-

жения наноразмерного диоксида титана, полученного другими способами: сольвотермическим, сонохимическим и полиольным методами [26], но интенсивность отражения наших образцов ниже, что говорит о большем поглощении, а значит, о большем количестве дефектов в структуре. В видимой области спектра (около 400 нм) у всех отожженных образцов, полученных при $\text{pH} > 7$, наблюдается ступенчатое снижение роста интенсивности диффузного отражения. Данный эффект наблюдается и в других работах по исследованию влияния pH раствора на структуру диоксида титана [27]. Вероятно, это связано с нестехиометрией диоксида титана в фазе анатаза. Атомные дефекты в кристаллической структуре образуют энергетические уровни в запрещенной зоне, в результате чего происходит поглощение видимого света с длиной волны около 400–430 нм.

Выполненный анализ спектров диффузного отражения всех образцов до и после отжига с использованием функции Кубелка–Мунка позволил определить ширину запрещенной зоны синтезированного диоксида титана (табл. 1). Все образцы с аморфной структурой обладают запрещенной зоной от 2.9 до 3.4 эВ, а при переходе в фазу анатаза эти значения уменьшаются на 0.1–0.3 эВ. Наименьшее значение E_g наблюдается у отожженного образца, полученного при pH 3, а при более высоких значениях pH ширина запрещенной зоны увеличивается. Абсолютная погрешность измерений составляет 5%. Эти данные не соответствуют более ранней работе, где при увеличении значения pH от 2.6 до 10.6 ширина запрещенной зоны уменьшается от 3.6 до 3.03 эВ [28]. Возможно, это связано с отличием в выборе химических реактивов при золь–гель-синтезе и разным значением ко-

Таблица 1. Физические характеристики порошков диоксида титана, полученных золь–гель-методом при различных значениях pH

pH	D, нм	E_g , эВ		$\Delta m_{\text{вых}}$, %
		до отжига	после отжига	
3	7 ± 1	2.9 ± 0.1	2.8 ± 0.1	20
7	9 ± 1	3.2 ± 0.1	3.1 ± 0.1	16
8	23 ± 2	3.38 ± 0.1	3.1 ± 0.1	20
9	49 ± 5	3.23 ± 0.1	2.8 ± 0.1	20
10	23 ± 2	3.36 ± 0.1	3.0 ± 0.1	24

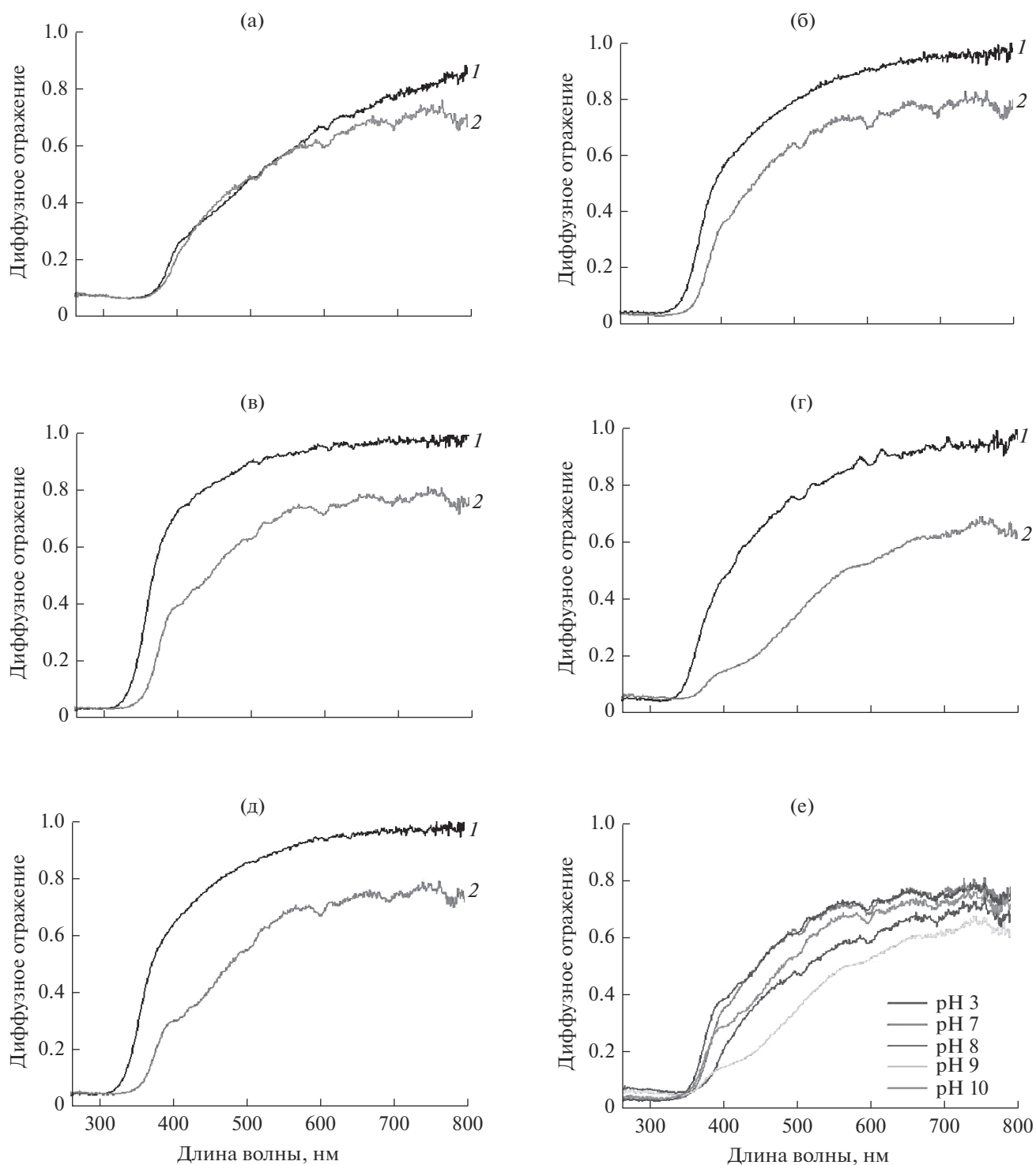


Рис. 3. Спектры диффузного отражения для порошка TiO_2 , синтезированного золь—гель-методом при различных значениях pH до (1) и после отжига (2): pH 3 (а), 7 (б), 8 (в), 9 (г), 10 (д), (е) — все образцы после отжига.

нечных размеров частиц синтезированного диоксида титана.

Для идентификации 9-(индол-3-ил)акридина, полученного в результате реакции акридина с индолом в присутствии диоксида титана и выделен-

ного при помощи колоночной хроматографии, были использованы методы спектроскопии ЯМР ^1H и элементного анализа. Полученные данные для всех экспериментов с образцами TiO_2 согласуются с приведенными в литературе [15].

Выход продукта реакции при участии всех синтезированных образцов TiO_2 был в диапазоне от 50 до 62%. Реакция, проведенная в тех же условиях, но без диоксида титана, дает выход лишь 16%. При повторении реакции без использования облучения выявлено, что продукт не образуется. Это говорит о том, что синтезированный TiO_2 действительно является фотокатализатором. Протестированные для сравнения коммерческие образцы TiO_2 — Degussa P25 и Hombifine N — показали аналогичный выход продукта реакции, равный 32 и 60% соответственно. Абсолютная погрешность измерений составляет 10%. Данные результаты говорят о том, что все синтезированные образцы диоксида титана являются конкурентоспособными и могут успешно применяться в качестве фотокатализатора для синтеза 9-(индол-3-ил)акридина.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено существенное влияние pH исходного раствора 3, 7, 8, 9 и 10 на размер частиц диоксида титана, синтезированного золь-гель-методом. Рентгенофазовый анализ показал образование кристаллической структуры анатаза в кислой среде без отжига и аморфной структуры в нейтральных и щелочных средах. Выявлено ускорение процесса кристаллизации диоксида титана при синтезе с pH 3. Отжиг при 350°C в течение 4 ч позволяет осуществить фазовый переход от аморфной модификации к анатазу без образования рутила.

Расчет размера частиц TiO_2 выполнен по рентгенограммам с использованием формулы Шеррера. Обнаружено изменение размера областей когерентного рассеяния в диапазоне от 7 до 50 нм в зависимости от pH исходного раствора.

Кристаллическая структура синтезированных образцов при pH 7–10, по результатам рентгенофазового анализа, не изменяется, но имеет разную степень дефектности, о чем свидетельствуют спектры диффузного отражения. Значение ширины запрещенной зоны для всех образцов рассчитано до и после отжига по спектрам диффузного отражения с использованием функции Кубелка–Мунка. Ширина запрещенной зоны во всех аморфных образцах варьировалась в диапазоне от 2.9 до 3.4 эВ, после отжига при 350°C она составляла 2.8–3.2 эВ.

Использование диоксида титана в реакции сочетания акридина с индолом в уксусной кислоте при облучении светом видимого диапазона позволяет синтезировать продукт 9-(индол-3-ил)акридин с выходом более 50%. Показано, что без облучения продукт реакции не образуется. Таким образом, все синтезированные образцы диоксида титана, отличающиеся друг от друга физическими, структурными и оптическими свойствами, могут

применяться в качестве фотокатализаторов окисления в окислительных $\text{S}_\text{N}^\text{H}$ -кросс-сочетаниях.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа поддержана проектами РФФИ 17-03-00702 и 16-03-00958, а также проектом УрО РАН 18-3-3-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Natarajan T.S., Natarajan K., Bajaj H.C., Tayade R.J. Energy Efficient Uv-Led Source and TiO_2 Nanotube Array-Based Reactor for Photocatalytic Application // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. № 13. P. 7753–7762.
2. Volkov A.V., Polyanskaya V.V., Moskvina M.A., Zezin S.B., Dement'ev A.I., Volynskii A.L., Bakeev N.F. Structure and Properties of Hybrid PP/ TiO_2 Nanocomposites and Mesoporous TiO_2 Prepared via Solvent Crazing // Nanotechnol. Russ. 2012. V. 7. № 7. P. 377–384.
3. Vokhmintsev A.S., Weinstein I.A., Kamalov R.V., Dorosheva I.B. Memristive Effect in a Nanotubular Layer of Anodized Titanium Dioxide // Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys. 2014. V. 78. № 9. P. 932–935.
4. Nešić M., Žakula J., Korićanac L., Stepić M., Radoičić M., Popović I., Šaponjić Z., Petković M. Light Controlled Metallo-Drug Delivery System Based on the TiO_2 -Nanoparticles and Ru-Complex // J. Photochem. Photobiol., A. 2017. № 347. P. 55–66.
5. Li W., Bak T., Atanacio A., Nowotny J. Photocatalytic Properties of TiO_2 : Effect of Niobium and Oxygen Activity on Partial Water Oxidation // Appl. Catal. B. 2016. № 198. P. 243–253.
6. Nam W.S., Han G.Y. Characterization and Photocatalytic Performance of Nanosize TiO_2 Powders Prepared by the Solvothermal Method // Korean J. Chem. Eng. 2003. V. 20. № 6. P. 1149–1153.
7. Najafi M., Kermanpur A., Rahimpour M.R., Najafizadeh A. Effect of TiO_2 Morphology on Structure of TiO_2 -Graphene Oxide Nanocomposite Synthesized via a One-Step Hydrothermal Method // J. Alloys Compd. 2017. № 722. P. 272–277.
8. Kamalov R., Vokhmintsev A., Dorosheva I., Kravets N. Synthesis of Composite Based on Carbon Nanotubes and Anodic Titania // Adv. Sci. Lett. 2016. V. 22. № 3. P. 688–690.
9. Sotelo-Vazquez C., Quesada-Cabrera R., Darr J.A., Parkin I.P. Single-Step Synthesis of Doped TiO_2 Stratified Thin-Films by Atmospheric-Pressure Chemical Vapour Deposition // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. № 19. P. 7082–7087.
10. Baran E., Yazici B. Effect of Different Nano-Structured Ag Doped TiO_2 -NTs Fabricated by Electrodeposition on the Electrocatalytic Hydrogen Production // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 4. P. 2498–2511.
11. Ibrahim A., Mekprasart W., Pecharapa W. Anatase/Rutile TiO_2 Composite Prepared via Sonochemical Process and Their Photocatalytic Activity // Mater. Today: Proc. 2017. V. 4. № 5. P. 6159–6165.

12. *Maragatha J., Rajendran S., Endo T., Karuppuhamy S.* Microwave Synthesis of Metal Doped TiO₂ for Photocatalytic Applications // *J. Mater. Sci. – Mater. Electron.* 2017. V. 28. № 7. P. 5281–5287.
13. *Romero-Arcos M., Garnica-Romo M.G., Martínez-Flores H.E.* Electrochemical Study and Characterization of an Amperometric Biosensor Based on the Immobilization of Laccase in a Nanostructure of TiO₂ Synthesized by the Sol-Gel Method // *Materials*. 2016. V. 9. № 7. P. 543.
14. *Dorosheva I.B., Valeeva A.A., Rempel A.A.* Sol-Gel Synthesis of Nanosized Titanium Dioxide at Various pH of the Initial Solution // *AIP Conf. Proc.* 2017. V. 1886. P. 020006.
15. *Utepova I.A., Trestsova M.A., Chupakhin O.N., Charushin V.N., Rempel A.A.* Aerobic Oxidative C–H/C–H Coupling of Azaaromatics with Indoles and Pyrroles in the Presence of TiO₂ as a Photocatalyst // *Green Chem.* 2015. V. 17. P. 4401–4410.
16. *Utepova I.A., Chupakhin O.N., Trestsova M.A., Musikhina A.A., Kucheryavaya D.A., Charushin V.N., Rempel A.A., Kozhevnikova N.S., Valeeva A.A., Mikhaleva A.I., Trofimov B.A.* Direct Functionalization of the C–H Bond in (Hetero)Arenes: Aerobic Photoinduced Oxidative Coupling of Azines with Aromatic Nucleophiles (S_N^H-reactions) in the Presence of a CdS/TiO₂ Photocatalyst // *Russ.Chem.Bull., Int. Ed.* 2016. V. 65. P. 445–450.
17. *Chupakhin O.N., Charushin V.N.* Nucleophilic C–H Functionalization of Arenes: a New Logic of Organic Synthesis // *Pure Appl. Chem.* 2017. V. 89. P. 1195–1208.
18. *Chupakhin O.N., Shchepochkin A.V., Charushin V.N.* Atom- and Step-Economical Nucleophilic Arylation of Azaaromatics via Electrochemical Oxidative Cross C–C Coupling Reactions // *Green Chem.* 2017. V. 19. P. 2931–2935.
19. *Akue-Gedu R., Debiton E., Ferandin Y., Meijer L., Prudhomme M., Anizon F., Moreau P.* Synthesis and Biological Activities of Aminopyrimidyl-Indoles Structurally Related to Meridianins // *Bioorgan. Med. Chem.* 2009. V. 17. P. 4420–4424.
20. *Imperatore C., Aiello A., D'Aniello F., Senese M., Menna M.* Alkaloids from Marine Invertebrates as Important Leads for Anticancer Drugs Discovery and Development // *Molecules*. 2014. V. 19. P. 20391–20423.
21. *Zhang H., Wu W., Feng C., Liu Z., Bai E., Wang X., Lei M., Cheng H., Feng H., Shi J., Wang J., Zhang Z., Jin T., Chen S., Hu S., Zhu Y.* Design, Synthesis, SAR Discussion, in Vitro and in Vivo Evaluation of Novel Selective EGFR Modulator to Inhibit L858R/T790M Double Mutants // *Eur. J. Med. Chem.* 2017. V. 135. P. 12–23.
22. *Madadi N.R., Penthala N.R., Janganati V., Crooks P.A.* Synthesis and Anti-Proliferative Activity of Aromatic Substituted 5-((1-benzyl-1*H*-indol-3-yl)methylene)-1,3-dimethylpyrimidine-2,4,6(1*H*,3*H*,5*H*)-trione Analogs Against Human Tumor Cell Lines // *Bioorgan. Med. Chem. Lett.* 2014. V. 24. P. 601–603.
23. *Raju P.A.G., Mallikarjunarao R., Gopal K.V., Sreeramulu J., Reddy D.M., Krishnamurthi K.P., Reddy S.R.* Synthesis and Biological Activity of Some New Indole Derivatives Containing Pyrazole Moiety // *J. Chem. Pharm. Res.* 2013. V. 5. P. 21–27.
24. *Swarnkar D., Ameta R., Vyas R.* Microwave-assisted Synthesis, Characterization and Biological Activity of Some Pyrazole Derivatives // *Int. Res. J. Pharm.* 2014. V. 5. P. 459–462.
25. *Ремпель А.А.* Гибридные наночастицы на основе сульфидов, карбидов, оксидов // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2013. № 4. С. 857–869.
26. *Sasikala R., Sudarsan V., Sudakar C., Naik R., Panicker L., Bharadwaj S.R.* Modification of the Photocatalytic Properties of Self Doped TiO₂ Nanoparticles for Hydrogen Generation Using Sunlight Type Radiation // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. P. 6105–6113.
27. *Tryba B., Tygielska M., Colbeau-Justin C., Kusiak-Nejman E., Kapica-Kozar J., Wróbel I R., Żołnierkiewicz G., Guskos N.* Influence of pH of Sol-Gel Solution on Phase Composition and Photocatalytic Activity of TiO₂ under UV and Visible Light // *Mater. Res. Bull.* № 84. P. 152–161.
28. *Ganesan N.M., Senthil T.S., Muthukumarasamy N., Balasundaraprabhu R.* The Role of pH on the Structural Properties and Photocatalytic Applications of TiO₂ Nanocrystals Prepared by Simple Sol-Gel Method // *Int. J. Chem. Technol. Res.* 2014. V. 6. № 5. P. 3078–3082.