

УДК 547.672:694-64-5

## ВЛИЯНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА НА КАТАЛИЗАТОРЕ $\text{Co}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

© 2017 г. Р. Радман, А. Аюсси\*, А. Аль Катани, В. Мехамер

Университет Короля Сауда, химический факультет, Эр-Риад, Саудовская Аравия

\*E-mail: aouissed@yahoo.fr

Поступила в редакцию 26.02.2016 г.

Окисление циклогексена с помощью дешевых и экологически безопасных окислителей  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$ , проводили на катализаторе  $\text{Co}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ . Обнаружено, что основные продукты окисления – циклогексен-2-он-1 (енон), циклогексен-2-ол-1 (енол) и циклогександиол-1,2; при этом преобладающим продуктом является енон. Совместное окисление с использованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  привело к значительному увеличению конверсии по сравнению с использованием окислителей по отдельности. Это может быть связано с тем, что  $\text{CO}_2$  приводит к увеличению образования ионов перкарбоната  $\text{HCO}_4^-$ , обеспечивающих окисление путем переноса кислорода. Это показывает, что смесь  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  является подходящей окислительной реакционной системой. Снижение селективности как по енону, так и по эпоксиду в пользу диола при более высоких степенях превращения показывает, что образование диола из эпоксида происходит в результате последовательных реакций и/или непосредственно из циклогексена.

**Ключевые слова:** окисление циклогексена, диоксид углерода, пероксид водорода, полиоксаметаллаты.

**DOI:** 10.7868/S0028242117010105

Окисление олефинов в более дорогие кислородсодержащие соединения, такие как спирты, эпоксиды, кетоны, альдегиды и карбоновые кислоты является важным процессом химической промышленности. Среди процессов окисления олефинов окисление циклогексена до сих пор является объектом интенсивных исследований, поскольку конечные продукты (т.е. циклогексен-2-он-1, циклогексен-2-ол-1, эпоксид и др.) используются в качестве потенциальных промежуточных продуктов в синтезе более дорогостоящих соединений [1–4], а также основных мономеров для получения различных полимерных материалов [5]. Циклогексен-2-он-1 ( $\alpha,\beta$ -ненасыщенный кетон), который может быть получен в результате аллильного окисления циклогексена, привлекает наибольшее внимание, поскольку  $\alpha,\beta$ -ненасыщенные кетоны рассматриваются как важные промежуточные продукты в реакциях циклоприсоединения из-за наличия высоко реакционноспособной карбонильной группы [6, 7]. Вот почему поиск эффективного катализатора для их производства до сих пор является предметом ряда исследований [8–12].

Катализаторы на основе кобальта относятся к катализаторам, проявившим высокую активность в реакциях окисления. По данным Ю. Ли

и др. [13] добавление  $\text{Co}(\text{OAc})_2$  в качестве сокатализатора значительно увеличивало окисление циклогексена. С. Сатокава и др. обнаружили, что комплекс пиразин-2-карбоновой кислоты с  $\text{Co}(\text{II})$ , инкапсулированный в Y-цеолит, позволял получить значительно большую конверсию циклогексена при окислении преимущественно по аллильной связи, что приводит к образованию циклогексен-2-она-1 (51%) и 1,2-эпоксициклогексана в качестве основного и побочного продуктов, соответственно [14]. Более того, промышленное производство смеси циклогексанона и циклогексанола, используемой при производстве нейлона, осуществляется путем окисления циклогексана с использованием кобальтовых солей нафтеновых кислот в качестве катализатора [15]. Другой тип катализаторов, также проявляющих высокую каталитическую активность в реакциях окисления, – гетерополиоксометаллаты. Потенциально они могут найти применение в синтезе различных химических соединений, особенно в реакциях мягкого окисления и окислении в кислой среде [16, 17] при подходящем выборе противоиона или заместителя [18, 19]. Таким образом, будет интересно исследовать преимущества производства катализатора НРА (гетерополиоксо-) и Со.

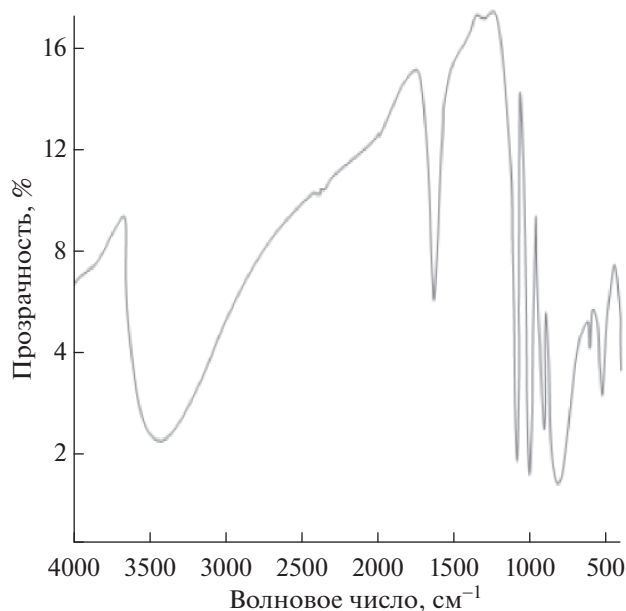


Рис. 1. ИК-Фурье спектр  $\text{Co}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

В настоящей работе мы рассматриваем окисление циклогексена смесью  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  в ацетонитриле на катализаторе  $\text{Co}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (сокращенно  $\text{Co}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ). Было исследовано влияние на степень превращения и селективность таких параметров, как температура, время, масса катализатора и концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приготовление катализатора.** Кислота  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  была получена в соответствии с методом, предложенным в работе Дэчефа и др. [20]. Соль  $\text{Co}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  была приготовлена из  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  путем медленного добавления необходимого количества  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (для нейтрализации трех протонов) к водному раствору гетерополикислоты, после чего было добавлено необходимое количество  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . После удаления образовавшегося осадка  $\text{BaSO}_4$  полученный раствор оставляли на несколько дней при  $40^\circ\text{C}$ . Соль  $\text{Co}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  была извлечена из раствора путем фильтрации.

**Каталитические измерения.** Реакции окисления проводили в автоклаве из нержавеющей стали, оборудованном магнитной мешалкой. Температуру автоклава регулировали при помощи нагревательной рубашки. Обычно смесь 10 мл циклогексена, 10 мл пероксида водорода (30% водный раствор), 5 мл ацетонитрила (растворитель) и 0.2 г катализатора перемешивали при помощи магнитной мешалки при необходимой температуре в атмосфере  $\text{CO}_2$ . По истечении необходимого времени смесь охла-

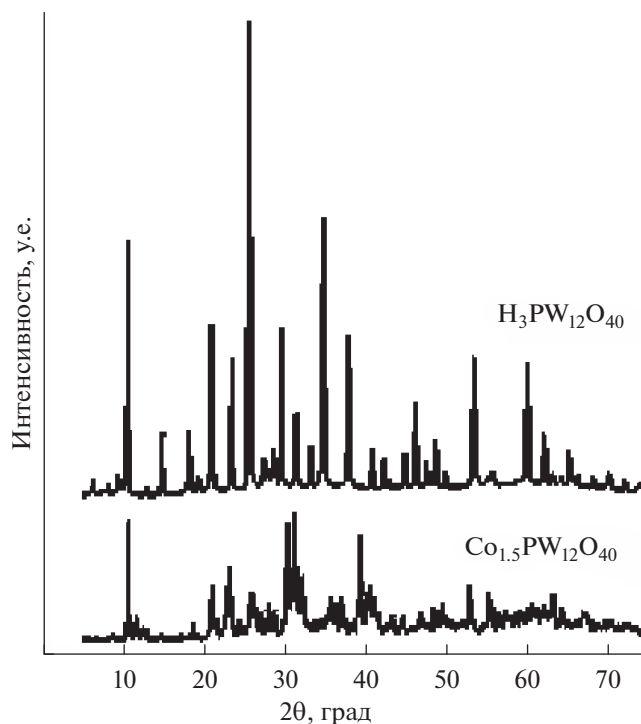


Рис. 2. Результат PCA соли  $\text{Co}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  и родительской кислоты  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

ждали, отбирали пробу и анализировали газовую фазу на хроматографе PUE UNICAM, оборудованного детектором по теплопроводности, пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой HP-PLOT Q (30 м × 0.53 мм). Идентификацию продуктов осуществляли с использованием ГХ-МС и газового хроматографа Thermo Trace GC Ultra, оборудованного системой AI 3000. Для разделения целевых соединений использовали капиллярную колонку MS-SQC (30 м × 0.25 мм × 0.25 мм), газ-носитель – гелий, скорость потока 1 мл/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

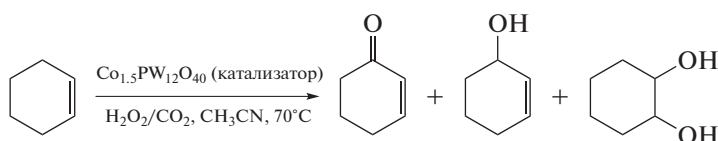
**Характеристика катализатора.** ИК-Фурье спектр  $\text{Co}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  показан на рис. 1. Образец имел структуру Кеггина, подтвержденную присутствием зон 1080, 980, 895 и 791  $\text{cm}^{-1}$ , которые приписываются колебаниям  $\nu_{\text{as}}(\text{P}-\text{O}_d)$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_d)$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_b-\text{W})$  и  $\nu_{\text{as}}(\text{W}-\text{O}_c-\text{W})$ , где  $\text{O}_a$  – атом кислорода, связанный с 3W атомами и центральным атомом P,  $\text{O}_b$  и  $\text{O}_c$  – мостиковые атомы кислорода,  $\text{O}_d$  – концевой кислород [20, 21].

На рис. 2 показаны результаты PCA для  $\text{Co}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  и родительской кислоты  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ . В каждом из четырех диапазонов величин  $2\theta$  – (7–10°), (16–23°), (25–30°) и (31–38°) оба приготовленных катализатора имели дифракционные пики,

характерные для структуры Кеггина [22–24]. Характеристические отражения соли  $\text{Co}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , которые наблюдались при 10.8, 21.0, 26.2 и 34.9°, слегка сдвинулись в область более высоких значений углов по сравнению с характеристическими отражениями родительской кислоты  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , которые наблюдались при  $2\theta = 10.5, 20.8, 25.5$  и 34.7°. Этот результат согласуется с литературными данными, согласно которым положения пиков несколько отличны для гетерополивольфрамов, имеющих различные противоионы [25]. Сдвиги пиков наблюдались, когда протоны замещались на некоторые катионы, что было связано с уменьшением элементарной ячейки [26]. Детальный анализ дифрактограмм показал, что некоторые пики  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  наблюдались также и в результатах РСА Со соли. Характеристические

отражения  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  и  $\text{Co}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  могут представлять собой смесь  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  и  $\text{Co}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  по аналогии с солями цезия (смеси  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  и  $\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) [27–29].

**Проверка каталитической активности при окислении циклогексена.** Окисление циклогексена с помощью  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% водный раствор) в присутствии и отсутствии  $\text{CO}_2$  проводили при 70°C в течение 4 ч на катализаторе  $\text{Co}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ . Анализ с использованием ГХ–МС показал, что окисление  $\text{H}_2\text{O}_2$  приводило к смеси: циклогексен-2-он-1, циклогексен-2-ол-1 и циклогександиол-1,2 в качестве основных продуктов (см. схему 1). В побочных продуктах присутствовали циклогексен оксид, 2,3-эпоксициклогексанол, циклогександион-1,2,3-гидроксициклогексанон и циклогексантриол-1,2,3.



**Схема 1.** Основные продукты, образующиеся при окислении циклогексена с помощью  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии  $\text{CO}_2$  на катализаторе  $\text{Co}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

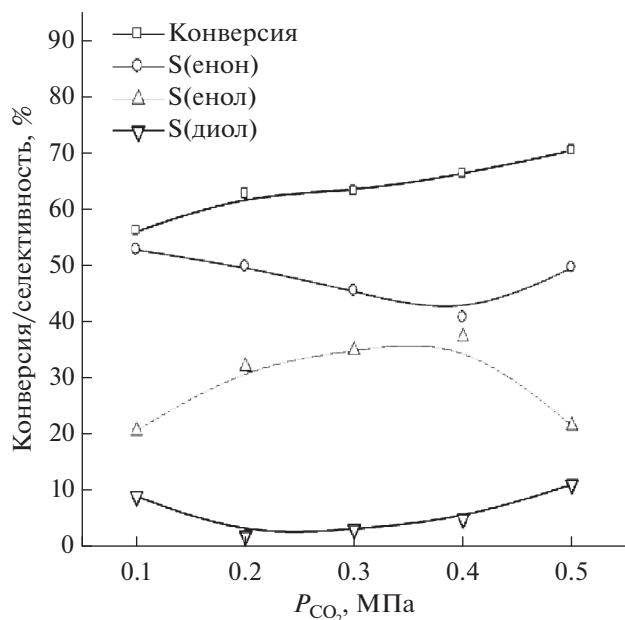
Для того, чтобы исследовать влияние  $\text{CO}_2$  на степень конверсии и селективность, мы провели окисление циклогексена  $\text{H}_2\text{O}_2$  в отсутствие и в присутствии  $\text{CO}_2$ . Реакции проводили при 70°C в течение 4 ч при соотношении (об.)  $\text{C}_6\text{H}_{10}/\text{H}_2\text{O}_2$ , равном 0.5, и давлении  $\text{CO}_2$ , равном 0.5 МПа. Результаты показаны в таблице. Видно, что использование в качестве окислителя только  $\text{H}_2\text{O}_2$  привело к конверсии 52.9% и относительно высокой селективности по енону (64.8%). Диол был получен в следовых количествах (1.7%). Неожиданным оказался тот факт, что при использовании в качестве окислителя смеси  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CO}_2$  степень превращения выросла до 70.5%, а селективность по енону снизилась до 49.6% с увеличением доли диола до 11.1%. Мы также провели реакцию с использованием исключительно  $\text{CO}_2$ , но степень конверсии была очень мала (около 2.7%), а среди продуктов реакции присутствовали углеводороды. Таким образом, повышение конверсии с использованием в качестве окислителя смеси

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{CO}_2$  по сравнению с использованием  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  по отдельности говорит о существовании некоего синергизма между  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$ . Поэтому их смесь была выбрана в качестве окисляющего агента и было решено изучить влияние давления  $\text{CO}_2$ , доли  $\text{H}_2\text{O}_2$ , температуры и продолжительности реакции на процесс окисления.

**Влияние давления  $\text{CO}_2$ .** Окисление циклогексена с помощью  $\text{H}_2\text{O}_2$  (объемное соотношение  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_6\text{H}_{10} = 0.5$ ) при различных давлениях  $\text{CO}_2$  проводили при 70°C в течение 4 ч. Результаты показаны на рис. 3. Как видно на рисунке, увеличение давления  $\text{CO}_2$  приводит к увеличению степени превращения. Что касается селективности, полученные результаты показывают, что при увеличении давления  $\text{CO}_2$  от 0.1 МПа до 0.4 МПа селективность по енолу увеличивалась, в то время как по енону и диолу снижалась. При давлении  $\text{CO}_2$  больше 0.4 МПа росла селективность по енону и диолу и снижалась по енолу. Этот результат можно объяснить тем, что при высоком давлении

Конверсия и величины селективности по различным продуктам для окисления циклогексена с помощью  $\text{H}_2\text{O}_2$  и смеси  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CO}_2$ . Реакция проводилась при температуре 70°C в течение 4 ч с катализатором  $\text{Co}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$

Окислитель	Конверсия, %	S (енол), %	S (енон), %	S (диол), %
$\text{H}_2\text{O}_2$	52.9	17.3	64.8	1.7
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{CO}_2$	70.5	21.6	49.6	11.1

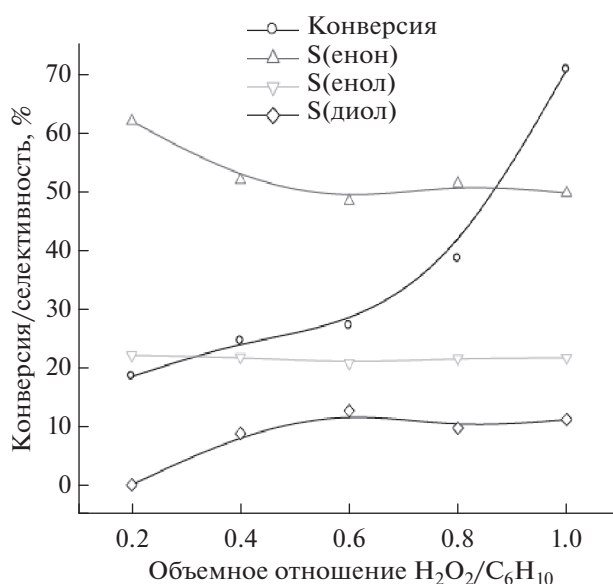


**Рис. 3.** Влияние давления  $CO_2$  на окисление циклогексена на катализаторе  $Co_{1.5}PW_{12}O_{40}$ . Условия реакции:  $m$  (катализатора) 0.2 г,  $T = 70^\circ C$ ,  $t = 4$  ч, объемное соотношение  $H_2O_2/CO_2 = 0.5$ .

$CO_2$  в большей степени происходило образование ионов перкарбоната  $HCO_4^-$ , которые обеспечивают окисление за счет переноса кислорода, и, следовательно, увеличивалось количество енона (наиболее окисленной формы) и снижалась доля енола (менее окисленная форма). Действительно, Хансю и др. [30] при изучении эпоксицирования алкенов двухфазной водной смесью  $H_2O_2/CO_2$  обнаружили,

что ионы  $HCO_4^-$  отвечают за перенос кислорода к алкенам. По мнению авторов, перкарбонат может образовываться в результате различных реакций между  $H_2O$ ,  $CO_2$  и  $H_2O_2$  или непосредственно между  $H_2O_2$  и  $CO_2$ . В работе Ричардсона и др. [31] указано, что  $H_2O_2$  взаимодействует с ионом бикарбоната  $HCO_3^-$  в водном растворе с образованием иона перкарбоната  $HCO_4^-$ , а также что эти частицы обеспечивают эпоксицирование алкенов и окисление сульфидов.

**Влияние относительного количества пероксида водорода.** Влияние  $H_2O_2$  на окисление циклогексена было исследовано в диапазоне объемных соотношений  $H_2O_2/C_6H_{10}$  от 0.2 до 1. Реакции проводили при  $70^\circ C$  и давлении  $CO_2$  0.5 МПа. На рис. 4 показана конверсия циклогексена и селективность по продуктам реакции при различных объемных соотношениях  $H_2O_2/C_6H_{10}$ . Полученные результаты показали, что увеличение этого отношения приводит к увеличению конверсии циклогексена. Действительно, увеличивая это отношение от 0.5



**Рис. 4.** Влияние доли  $H_2O_2$  на конверсию циклогексена и селективность. Условия реакции:  $m$  (катализатора) 0.2 г,  $T = 70^\circ C$ ,  $t = 4$  ч,  $P(CO_2) = 0.5$  МПа.

до 1, мы получили увеличение конверсии с 18.4 до 70.5%. Что же касается селективности, из полученных данных видно, что при величинах объемного отношения от 0.2 до 0.6 селективность по енону уменьшилась в пользу диола. При дальнейшем увеличении объемного отношения  $H_2O_2/C_6H_{10}$  селективность по всем продуктам оставалась практически постоянной. Стоит упомянуть, что енон был получен как основной продукт вне зависимости от доли  $H_2O_2$ .

**Влияние температуры реакции.** Окисление циклогексена проводили при различных температурах и давлении  $CO_2$ , равном 0.5 МПа. Из результатов, приведенных на рис. 5, следует, что протекание реакции при использовании смеси  $CO_2/H_2O_2$  в качестве окислителя сильно зависит от температуры. При ее увеличении от  $60$  до  $80^\circ C$  конверсия быстро возрастала с 30.4% до 89.1%. Видно, что селективность по енону в диапазоне  $60-65^\circ C$  увеличивалась в противоположность селективности по енолу. Выше  $65^\circ C$  наоборот, селективность по енону падает, а по енолу растет. Температура  $70^\circ C$  была выбрана в качестве оптимальной температуры реакции для синтеза циклогексен-2-она-1.

**Влияние продолжительности реакции.** На рис. 6 показано изменение конверсии и выходов продуктов реакции. Видно, что окисление с помощью системы  $H_2O_2/CO_2$  является быстрой реакцией, для которой характерен быстрый рост конверсии после 0.5 ч с начала реакции. При увеличении времени реакции с 0.5 до 4 ч конверсия возросла с 0.8 до 70.5%. На рис. 6 видно, что при росте времени реакции с 0.5 до 3 ч выход ено-

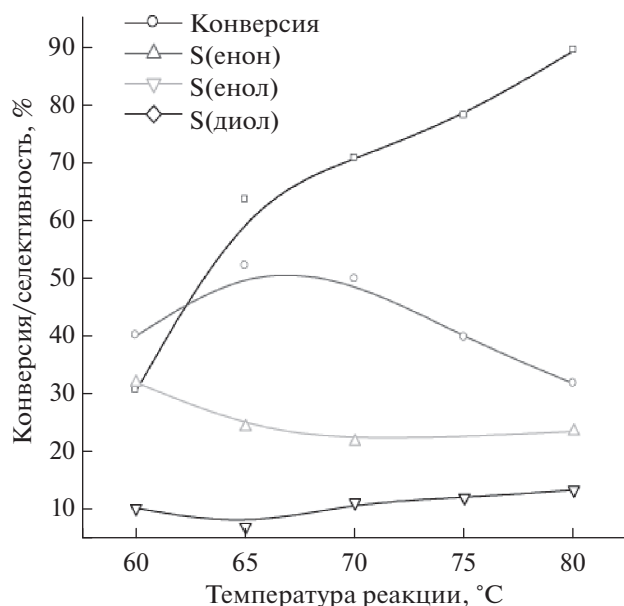


Рис. 5. Окисление циклогексена при различных температурах и давлении  $\text{CO}_2$  0.5 МПа.

на сначала увеличивается, а затем уменьшается. С другой стороны, выход енола и диола слегка возрос при увеличении времени реакции. На основании этих результатов можно предположить, что диол образуется из эпоксида в результате последовательной реакции и/или непосредственно из циклогексена (см. схему 2). Действительно, по литературным данным транс-циклогександиол мог образовываться путем катализируемого кислотами открытия эпоксидного цикла, в то время как цис-изомер может быть получен в результате радикальной реакции [2]. В итоге наилучшими рабочими параметрами для селективного окисления циклогексена до енона были выбраны следующие: время реакции 3 ч при температуре  $70^\circ\text{C}$  и объемном соотношении  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_6\text{H}_{10}$  0.2.

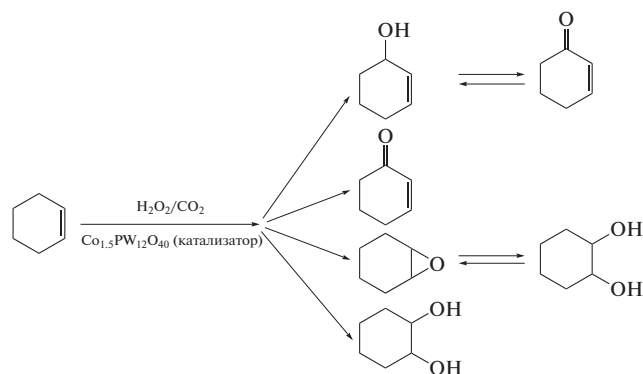


Схема 2. Предполагаемые пути реакции окисления циклогексена смесью  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CO}_2$  в присутствии катализатора  $\text{Co}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ . Условия реакции:  $70^\circ\text{C}$ , объемное отношение  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_6\text{H}_{10}$  = 0.5;  $P_{\text{CO}_2}$  = 0.5 МПа.

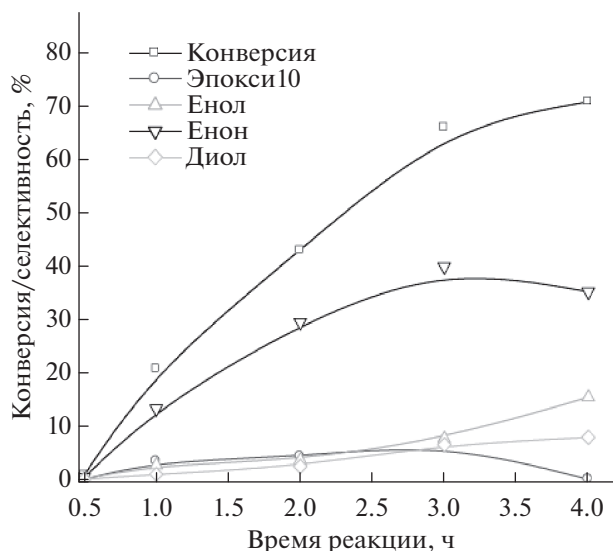


Рис. 6. Влияние времени реакции на конверсию циклогексена и выход продуктов. Условия реакции:  $70^\circ\text{C}$ , объемное отношение циклогексен :  $\text{H}_2\text{O}_2$  = 0.5;  $P_{\text{CO}_2}$  = 0.5 МПа.

Таким образом, при окислении циклогексена дешевыми и экологически безопасными окислителями  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  в присутствии катализатора  $\text{Co}_{1.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  показано, что циклогексен-2-он-1 является основным продуктом реакции. Использование  $\text{CO}_2$  одновременно с  $\text{H}_2\text{O}_2$  в качестве окисляющего агента приводит к значительному увеличению конверсии по сравнению с их использованием по отдельности. Полученная высокая конверсия может быть связана с увеличением выхода иона перкарбоната  $\text{HCO}_3^-$  обеспечивающего окисление за счет переноса кислорода. Вероятно,  $\text{H}_2\text{O}_2$  взаимодействует с  $\text{CO}_2$  с получением ионов перкарбоната, что подтверждает обоснованность использования смеси  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  в качестве окисляющего агента.

Влияние  $\text{CO}_2$  на эффективность  $\text{H}_2\text{O}_2$  в качестве окислителя циклогексена показало, что  $\text{CO}_2$  может выполнять роль своеобразного промотора в аллильном окислении циклогексена. Оптимальные условия синтеза циклогексен-2-она-1 (важного промышленного промежуточного продукта) – температура  $70^\circ\text{C}$ , объемное отношение  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_6\text{H}_{10}$  = 0.2.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Отделение научных исследований Университета Короля Сауда за финансовую поддержку работы (проект RGP-VPP-116).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bohstrom Z., Rico-Lattes I., Holmberg K.* // Green Chem. 2010. V. 12. P. 1861.
2. *Lee S.O., Raja R., Harris K.D.M., Thomas J.M., Johnson B.F.G., Sankar G.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 42. P. 1520.
3. *Punniyamurthy T., Rout L.* // Coord. Chem. Rev. V. 252. P. 134.
4. *Jiang D., Mallat T., Meier D.M., Urakawa A., Baiker A.* // J. Catal. 2010. V. 270. P. 26.
5. *Son Y.C., Makawana V.D., Howell A.R., Suib S.L.* // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 40. P. 4280.
6. *Zhenghong Z., Yilong T., Lixin W., Guofeng Z., Qilin Z., Chuchi T.* // Synth. Commun. 2004. P. 1359.
7. *Smith A.B., Konopelski J.P.* // J. Org. Chem. 1984. V. 49. P. 4094.
8. *Cai Y., Zhu M.Q., Dai H., Liu Y., Mao J.X., Chen X.Z., He C.H.* // Adv. Chem. Eng. Sci. 2011. V. 1. P. 15.
9. *Ghiaci M., Dorostkar N., Martínez-Huerta M.V., Fierro J.L.G., Moshiri P.* // J. Mol. Catal.: A. 2013. V. 379. P. 340.
10. *Cai X., Wang H., Zhang Q., Tonga J., Lei Z.* // J. Mol. Catal.: A. 2014. V. 217. P. 383.
11. *Ghiaci M., Aghabarari B., Botelho do Rego A.M., Ferraria A.M., Habibollahi S.* // Appl. Catal. A. 2011. V. 393. P. 225.
12. *Cai Z.Y., Zhu J., Chen M.Q., Shen Y.Y., Zhao J., Tang Y., Chen X.Z.* // Catal. Commun. 2010. V. 12. P. 197.
13. *Li Y. X.T., Zhou Ji. H.B.* // Catal. Commun. 2012. V. 27. P. 169.
14. *Chutia P., Kato S., Kojima T., Satokawa S.* // Polyhedron. 2009. V. 28. P. 370.
15. *Musser T.M.* // Industrial Organic Chemicals: Starting Materials and Intermediates. Ullmann's encyclopedia Cyclohexanol and Cyclohexanone. Wiley-VCH: Weinheim. 2003. V. 10. P. 10.
16. *Okuhara T., Mizuno N., Misono M.* // Adv. Catal. 1996. V. 41. P. 113.
17. *Kozhevnikov I.V.* // Catal. Rev. Sci. Eng. 1995. V. 37. P. 311.
18. *Bagno A., Bonchio M.* // Angew. Chem. Int. Engl. Ed. 2005. V. 44. P. 2023.
19. *Bonchio M., Carraro M., Scorrano G., Bagno A.* // Adv. Synth. Catal. 2004. V. 346. P. 648.
20. *Rocchiccioli-Deltcheff C., Fournier M., Franck R., Thouvenot R.* // Inorg. Chem. 1983. V. 22. P. 207.
21. *Rocchiccioli-Deltcheff C., Fournier M.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1991. V. 87. P. 3913.
22. *Fournier M., Feumi-Jantou C., Rabia C., Herve G., Launay S.* // J. Mater. Chem. 1992. V. 2. P. 971.
23. *Gao R., Chen H., Le Y., Dai W.L., Fan K.* // Appl. Catal. A. 2009. V. 352. P. 61.
24. *Fuchs V.M., Pizzio L.R., Blanco M.N.* // Eur. Polym. J. 2008. V. 44. P. 801.
25. *Yoshimune M., Yoshinaga Y., Okuhara T.* // Microporous Mesoporous Mater. 2002. V. 51. P. 165.
26. *Santos Joicy S., Dias José A., Dias Sílvia C.L., Garcia Fillipe A.C., Macedo J.L., Sousa Flávia S.G., Almeida Liana S.* // Appl. Catal. A. 2011. V. 394. P. 138.
27. *Narasimharao K., Brown D.R., Lee A.F., Newman A.D., Siril P.F., Tavener S.J., Wilson K.K.* // J. Catal. 2007. V. 248. P. 226.
28. *Mizuno N., Misono M.* // Chem. Rev. 1889. V. 98. P. 199.
29. *Dias A., Caliman J., Dias S.C.L.* // Microporous Mesoporous Mater. 2004. V. 76. P. 221.
30. *Hâncu D., Green J., Beckman J.E.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. P. 4466.
31. *Yao H.R., Richardson D.E.* // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 3220.