

2. Mishakov I.V., Zaikovskii V.I., Heroux D.S., Bedilo A.F., Chesnokov V.V., Volodin A.M., Martyanov I.N., Filimonova S.V., Parmon V.N., Klabunde K.J. // "CF₂Cl₂ decomposition over nanocrystalline MgO: Evidence for long induction periods." J. Phys. Chem. B. 109(15), 6982-6989 (2005).
3. Volodin A.M., Bedilo A.F., Heroux D.S., Zaikovskii V.I., Mishakov I.V., Chesnokov V.V., Klabunde K.J. // "Nanoscale oxides as destructive sorbents for halogenated hydrocarbons." NATO Science Series II. Mathematics, Physics and Chemistry. 2006. V. 228 (Surface Chemistry in Biomedical and Environmental Science). P. 403-412. Springer.
4. Володин А.М., Бедило А.Ф., Мишаков И.В., Зайковский В.И., Ведягин А.А., Кенжин Р.М., Стояновский В.О., Голохваст К.С. // "Углеродный нанореактор для синтеза нанокристаллических высокотемпературных оксидных материалов." Российские нанотехнологии, 9(11-12), 78-82 (2014).
5. Li Q.X., Hosono H., Hirano M., Hayashi K., Nishioka M., Kashiwagi H., Torimoto Y., Sadakata M. // "High-intensity atomic oxygen radical anion emission mechanism from 12CaO·7Al₂O₃ crystal surface." Surface Science, 527, 100-112 (2003).
6. Kim S.W., Toda Y., Hayashi K., Hirano M., Hosono H. // "Synthesis of a room temperature stable 12CaO·7Al₂O₃ electride from the melt and its application as an electron field emitter." Chemistry of Materials. 18, 1938-1944 (2006).
7. Yang S.W., Kondo J.N., Hayashi K., Hirano M., Domen K., Hosono H. // "Partial oxidation of methane to syngas over promoted C12A7." Appl. Catal. A. 277 239-246 (2004).

Сведения об авторах

Володин Александр Михайлович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, г. Новосибирск, 630090, volodin@catalysis.ru

Зайковский Владимир Иванович, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, г. Новосибирск, 630090, viz@catalysis.ru

Стояновский Владимир Олегович, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, г. Новосибирск, 630090, stoyn@catalysis.ru

УДК 542.973:546.824-31:544.72.023.2:544.478.1
doi:10.18.101/978-5-9793-0883-8-48-52

Свойства каталитических покрытий, приготовленных золь-гель методом, для тонкого органического синтеза

Л. Б. Охлопкова¹, М. А. Керженцев¹, З. Р. Исмагилов^{1,2}

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Лаврентьева просп. 5, Новосибирск 630090, Россия, e-mail: mila65@catalysis.ru

² Институт углекислоты и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, Советский просп. 18, Кемерово 650000, Россия

Аннотация

Реализация процесса интенсификации, а именно, любое развитие химической инженерии, которое приводит к экологически безопасной и энергоэффективной технологии, является самой популярной стратегией для разработки новых химических процессов и оборудования. Микрореакторная технология является одним из кандидатов с огромным потенциалом для достижения цели благодаря преимуществам перед традиционными химическими процессами, например, более эффективным перемешиванию, тепло- и массопереносу; низкому классу опасности; более высокому выходу продуктов; низким капиталовложениям и возможности легкого масштабирования. В данной работе мы рассматриваем наши последние достижения в области синтеза и исследования физико-химических и каталитических свойств покрытий на внутренней поверхности микрокапиллярного реактора для селективного гидрирования ацетиленовых спиртов.

Ключевые слова: микрокапилляр, золь-гель метод, диоксид титана, палладий, гидрирование, 2-метил-3-бутин-2-ол

Properties of the Catalytic Coating Prepared by Sol-gel Method for Fine Chemicals

L. B. Okhlopkova¹, M. A. Kerzhentsev¹, Z. R. Ismagilov^{1,2}

¹Boreskov Institute of Catalysis, Lavrentyeva ave. 5, Novosibirsk 630090, Russia, e-mail: mila65@catalysis.ru

²Institute of Coal Chemistry and Material Science, Sovetsky ave. 18, Kemerovo 650000, Russia

Abstract

Implementation of process intensification, namely, any chemical engineering development that leads to environmentally safe and energy-efficient technology, is the most popular strategy for developing new chemical processes and equipment. Microreactor technology is one of the candidates with great potential to achieve the goal due to the advantages over traditional chemical processes, for example, more efficient mixing, heat and mass transfer; low hazard class; higher yield of product, lower capital cost and easy scale-up. The paper considers recent advances in the synthesis and investigating physico-chemical and catalytic properties of the coating on the inner surface of the microcapillary reactor for selective hydrogenation of acetylene alcohols.

Keywords: microcapillary, sol-gel method, titanium dioxide, palladium, hydrogenation, 2-methyl-3-butyne-2-ol

Введение

Для тонкого органического синтеза и фармацевтических производств, внедрение катализаторов устраняет недостатки стехиометрических синтезов, т. е. большое количество отходов (неорганиче-

ских солей) и использование токсичных и экологически небезопасных агрессивных реагентов. Наиболее часто в промышленности используются суспензионные реакторы загрузочного или полунепрерывного действия, в которых применяются катализаторы в виде частиц микронного размера (5-50 мкм). Суспензионные реакторы обладают рядом недостатков, которые ограничивают их применение в некоторых процессах. Заменить обычные многофазные реакторы могут новые микрокапиллярные реакторы, преимуществами которых являются (I) безопасность; (II) улучшенные характеристики тепло- и массообмена; (III) легкость масштабирования; (IV) возможность высокопроизводительного скрининга. Благодаря этому использование микрокапиллярных реакторов, особенно для процессов тонкого органического химического синтеза и фармацевтической промышленности, является перспективным направлением [1].

Селективное гидрирование тройных связей является одним из наиболее широко используемых процессов гидрирования для производства витаминов. Известно, что в реакции селективного гидрирования алкинов до алкенов высокую активность проявляют палладиевые катализаторы. В течение последних 10 лет, большое внимание уделялось синтезу биметаллических катализаторов, которые улучшают свойства катализаторов, такие как активность, селективность и стабильность и являются альтернативой модификаторам, загрязняющим конечный продукт. В частности для Pd наночастиц показано, что введение в состав катализатора второго металла Ag или Cu, приводит к значительному увеличению селективности по изофитолу, что объясняли изменением структуры и электронных свойств активного центра [2].

В последнее время растет число публикаций, в которых исследуются каталитические тонкие покрытия в микрокапиллярных реакторах [3]. Однако небольшое число работ посвящено разработке модифицированных кремневых или стеклянных капилляров с заданными параметрами. В настоящее время актуальной остается задача синтеза и исследования каталитических свойств покрытий на внутренней поверхности кварцевого капилляра, содержащего моно- и биметаллические активные наночастицы с целью установления взаимосвязи между каталитическими и физико-химическими свойствами данных покрытий.

Регулирование физико-химических свойств покрытий

Структурные характеристики носителя

Кристаллические тонкие покрытия, нанесенные на стенки микроканалов, значительно увеличивают их геометрическую поверхность, доступную для нанесения катализаторов. Упорядоченные мезопористые TiO_2 пленки, синтезированные золь-гель методом, используются в качестве носителя для металлических наночастиц в катализе [4]. Нами были синтезированы золь-гель-методом, используя технику самоорганизации наноструктур в результате испарения растворителя (метод EISA), тонкопленочные наноразмерные биметаллические катализаторы на основе мезопористого диоксида титана для применения в микрореакторах и изучены закономерности их формирования [5]. Выявлена взаимосвязь между условиями синтеза и физико-химическими свойствами TiO_2 материалов. Показано, что для TiO_2 материалов как в виде покрытий, так и в виде порошка увеличение удельной поверхности и пористости TiO_2 образцов наблюдается при увеличении i) мольного соотношения темплата : Ti от 0.003 до 0.009; ii) уменьшении $H_2O:Ti$ от 2.6 до 0.7 или iii) $HNO_3:Ti$ от 0.26 до 0.09. Средний размер пор и объем пор увеличиваются при i) использовании HCl кислоты вместо HNO_3 ; ii) увеличении содержания воды в золе.

Для улучшения структурных, каталитических свойств и стабильности каталитических пленок наиболее эффективным является использование мультикристаллических мезопористых материалов. Наиболее привлекательными для синтеза смешанных оксидов на основе оксида титана являются оксиды церия благодаря их особым свойствам – возможностью образования твердых растворов, характеризующихся более высокой подвижностью кислорода кристаллической решетки и высокой кислородной емкостью, повышенной механической прочностью и термической устойчивостью [6]. Методом EISA нами был синтезирован мезопористый диоксид титана, допированный церием (мольное отношение Ce/Ti 0.05-0.2), в виде порошка и пленки [7]. Полученный носитель характеризуется высокой удельной поверхностью и однородным распределением пор по размерам. Степень кристаллическости $Ti_xCe_{1-x}O_2$ уменьшается при увеличении мольного соотношения Ce/Ti от 0 до 0.1 и с уменьшением температуры прокаливания. На основе анализа параметров кристаллической решетки по данным рентгенофазового анализа и снимков, полученных методом просвечивающей электронной спектроскопии показано, что CeO_2 включен в кристаллическую фазу анатаза, которая является стенками мезопор. Добавка CeO_2 ингибирует рост кристаллитов и структурное сжатие мезопористой структуры в результате температурной обработки.

Термообработка является стадией золь-гель синтеза диоксида титана с использованием поверхно-

стно-активного вещества (ПАВ). Условия прокаливания должны обеспечить как полное удаление ПАВ, развитую удельную поверхность, так и сохранение дисперсности и состава биметаллического активного компонента. В работе [8] были определены условия термообработки покрытия на внутренней поверхности капиллярного микрореактора, при которых не изменяется размер и состав наночастиц. Биметаллические PdZn наночастицы сохраняют наноструктуру при удалении ПАВ в вакууме при 573 К, в то время как при высокотемпературном прокаливании при 773 К в течение 2 часов с последующим восстановлением в водороде при 673 К в течение 2 часов они спекаются и изменяется их состав.

Для увеличения толщины каталитических мезопористых покрытий на внутренней поверхности капиллярного микрореактора используется метод послойного нанесения. Этот метод включает повторение стадий нанесения золя носителя, старения и прокаливания. В рамках данного метода исследованы влияние кратности нанесения, условий прокаливания и диаметра капилляра на толщину и мезопористую структуру покрытий [9]. Установлено, что толщина TiO_2 покрытия контролируется многократным нанесением золя и диаметром капилляра. При увеличении диаметра капилляра от 250 до 1500 мкм толщина покрытия увеличивается от 1.3 до 2.7 мкм после 10-кратного нанесения золя состава 1 $Ti(O-iPr)_4$:0.009 ПАВ (Pluronic F127):40 этанол:1.3 H_2O :0.13 HNO_3 и промежуточного прокаливания в токе воздуха в режиме ступенчатого подъема температуры до 693 К.

При синтезе покрытий введение активного компонента осуществляется добавлением суспензии наночастиц к исходному раствору, содержащему оксидный предшественник, ПАВ и растворитель. Для введения активного компонента с различным размером наночастиц необходимо контролировать размер пор носителя. В работе [8] было установлено, что размеры пор можно увеличить добавлением *n*-бутанола. Размер пор увеличивается от 4.9 до 6.8 нм при увеличении молярного отношения *n*-бутанола/растворитель от 0 до 0.2.

Дисперсность и состав активного компонента

Полиметаллический наноструктурированный катализатор активирует необходимую функциональную группу и обеспечивает эффективность, селективность и высокую скорость реакции, а значит, снижает ресурсозатраты и увеличивает производительность процесса. Известно, что реакция селективного гидрирования алкинов является структурно чувствительной и изменение селективности может быть обусловлено влиянием размера частиц. Размерный эффект объясняют различной адсорбцией алкинов и алкенов на гранях Pd, доля каждой из которых зависит от формы и размера частиц [10]. Однако, несмотря на множество различных методик, регулирование размера и состава гетерогенных катализаторов такого типа традиционными методами (пропитка и осаждение) остается нерешенной задачей.

Коллоидные методы являются эффективным способом формирования монодисперсных наноструктур с требуемыми размерами. Коллоидные методы имеют ряд преимуществ, так как не требуют специализированного оборудования; процесс, протекающий в растворе, может быть легко реализован. Модифицированный полиольный метод, в котором наночастицы стабилизированы поливинилпирролидоном (PVP), позволяет контролировать размер и состав наночастиц металла. В работе [11] нами было выполнено исследование параметров синтеза PdZn коллоида, стабилизированного полимером, с использованием полиольного процесса и разработаны методы контроля размера наночастиц для структурно-чувствительных реакций. Объемный средний размер частиц увеличивается от 1.8 до 4.3 нм при уменьшении молярного отношения PVP/металл от 10:1 до 0, от 2.2 до 3.2 нм при уменьшении концентрации NaOH от 0.013 до 0 М и от 2.2 до 4.0 нм с увеличением концентрации предшественника от 4.2 до 27.2 мкмоль/л.

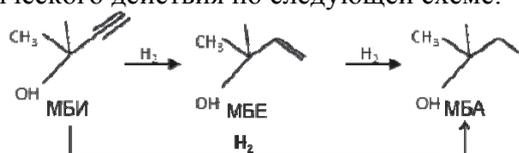
Выход олефиновых продуктов гидрирования, как известно, значительно возрастает в присутствии добавок в реакционную смесь или при синтезе катализаторов, таких как азотистые основания и азотсодержащие лиганды. В работе [12] было показано, что внедренные наночастицы PdZn, стабилизированные поливинилпирролидоном, селективно катализируют гидрирование 2-метил-3-бутин-2-ола. В связи с этим, количество стабилизатора и активация катализатора являются ключевыми параметрами при синтезе катализаторов. Механизм влияния поливинилпирролидона можно проинтерпретировать как:

- эффект стабилизации активного компонента в металлическом состоянии, что способствует сохранению состава и размера наночастиц;
- эффект блокирования: неселективные центры блокируются адсорбированными молекулами стабилизатора и/или продуктами его разложения.

Каталитические свойства покрытий в реакции селективного гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола

Исходным соединением для получения витаминов является 2-метил-3-бутен-2-ол (МБЕ). МБЕ получают при неполном гидрировании соответствующего алкина- 2-метил-3-бутин-2-ол (МБИ) в реак-

торе загрузочного типа периодического действия по следующей схеме:



Гидрирование алкинов на металлическом катализаторе приводит к образованию полностью насыщенных алканов (2-метил-бутан-2-ол – МБА), так как вторая реакция гидрирования алкена до алкана протекает с большей скоростью. Однако селективность остается высокой в присутствии алкина, поскольку алкины сильнее адсорбируются на металле. Селективность может быть повышена при отравлении части активной поверхности катализатора, а также при точном контроле времени реакции, температуры и скорости потока. Этими параметрами управлять намного проще в реакторах с небольшим объемом, а именно, в капиллярных микрореакторах.

В нашей работе были исследованы каталитические свойства тонкопленочных наноразмерных палладиевых катализаторов на основе мезопористого диоксида титана в реакции гидрирования МБИ [13]. В отличие от катализаторов, используемых в обычном загрузочном реакторе, включая промышленный катализатор Линдлара, эти покрытия могут быть использованы в микрокапиллярном реакторе непрерывного действия. Они проявляют высокую активность и селективность, а также позволяют эффективно отделять продукты реакции от катализатора и контролировать время контакта катализатора с реагентами. Установлены оптимальные условия гидрирования МБИ в микрокапиллярном реакторе: наибольший выход ненасыщенного спирта 2-метил-3-бутен-2-ола (92.3%), превосходящий на 17.9% выход в реакторе загрузочного типа, получен в атмосфере чистого водорода при 313 К.

В каталитических процессах исследование кинетики реакции с целью вычисления кинетических и адсорбционных констант имеет решающее значение для конструирования реактора и оптимизации условий процесса. Микроканальные реакторы являются перспективными в лабораторных экспериментах благодаря высоким скоростям массопереноса по сравнению с загрузочными реакторами. Нами была исследована кинетика реакции гидрирования МБИ на покрытиях Pd/TiO₂ при давлении водорода 0.28-1 атм, температуре 308-333 К. Было найдено, что реакция имеет первый порядок по водороду и нулевой по МБИ и протекает по механизму Ленгмюра–Хиншельвуда.

Каталитическое поведение наночастиц зависит от типа и относительного количества активных центров. Соотношения металлов должны быть оптимизированы для достижения высокой активности и селективности. В работе [8] методами элементного анализа (атомно-эмиссионной спектроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа, энерго-дисперсионного рентгеноспектрального микроанализа), показана возможность внедрения биметаллических наночастиц в TiO₂ покрытие на внутренней поверхности капиллярного микрореактора с сохранением их размера и состава. В настоящее время проводятся исследования по влиянию состава наночастиц на каталитические свойства и стабильность PdZn/TiO₂ покрытия. Покрытия на основе диоксида титана с внедренными наночастицами Pd₄₃Zn₅₇ проявляли высокую активность (1.2 моль/мольPd/сек) и селективность образования МБЕ (94.5% при 99.9% конверсии МБИ) и были стабильны в течение 500 ч непрерывной работы при 313 К, поэтому данная технология может быть применена в промышленных условиях.

Выводы

Взаимосвязанный характер разработки катализатора и конструирования реактора требует изучения обоих аспектов одновременно. Мы рассмотрели подходы, используемые при синтезе палладий содержащих каталитических покрытий на основе оксида титана, и использование микрокапиллярного реактора для изучения внутренней кинетики селективного гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола. В настоящее время актуальной является задача исследования влияния модифицирования носителя и активного компонента на каталитические свойства внедренных наночастиц активного компонента. При введении модифицирующих добавок в носитель и второго металла в активный компонент возможно регулирование размера и электронного состояния наночастиц, которые определяют их каталитические свойства. Задачей наших дальнейших исследований будет установление оптимального соотношения Pd/Me (Me= Zn, Ag) и соотношения M/Ti (M = Ce, Zr, La) с целью повышения активности и селективности.

Литература

1. Renken A., Kiwi-Minsker L. Microstructured Catalytic Reactor. Vol. 53. – Advances in Catalysis: Elsevier Inc, 2010. doi: 10.1016/S0360-0564(10)53002-5
2. Yarulin A., Yuranov I., Cárdenas-Lizana F., Alexander D.T.L., Kiwi-Minsker L. How to increase the selectivity of Pd-based

catalyst in alkynol hydrogenation: Effect of second metal // *Appl Catal A.* – 2014. – V. 478. – P. 186–193.

3. Rebrov E., Klinger E.A., Berenguer-Murcia A., Sulman E.M., Schouten J.C. Selective Hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol in a wall-coated capillary microreactor with a Pd₂₅Zn₇₅/TiO₂ // *Catalyst Org Proc Res Devel.* – 2009. – V. 13, N 5 – P. 991–998.

4. Protasova L.N., Rebrov E.V., Glazneva T.S., Berenguer-Murcia A., Ismagilov Z.R., Schouten J.C. Control of the thickness of mesoporous titania films for application in multiphase catalytic microreactors // *J Catal.* – 2010. – V. 271 – P. 161–169.

5. Okhlopkova L.B., Matus E.V., Ismagilov I.Z., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R. Synthesis of nanosized thin film bimetallic catalysts based on mesoporous TiO₂ for microstructured reactors // *Kinet Catal.* – 2013. – V. 54, N. 4. – P. 511–119.

6. Исмагилов З.Р., Кузнецов В.В., Охлопкова Л.Б., Цикоза Л.Т., Яшник С.А. Оксиды титана, церия, циркония, иттрия, алюминия. Свойства, применение и методы получения. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2010. – 246 с.

7. Okhlopkova L.B., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R. Improved thermal stability of PdZn/TiO₂ coating by Ce doping // *Surf Eng.* – 2015. – V. 31. – P. 78–83.

8. Okhlopkova L.B., Kerzhentsev M.A., Tuzikov F.V., Larichev Y.V., Ismagilov Z.R. Palladium–zinc catalysts on mesoporous titania prepared by colloid synthesis. II. Synthesis and characterization of PdZn/TiO₂ coating on inner surface of fused silica capillary // *J Nanopart Res.* – 2012. – V. 14:1088. – P. 1–15. doi: 10.1007/s11051-012-1088-x.

9. Охлопкова Л.Б., Матус Е.В., Исмагилов И.З., Керженцев М.А., Просвирин И.П., Исмагилов З.Р. Синтез мезопористых биметаллических Pt-Sn каталитических покрытий из полиядерных предшественников для процессов тонкого органического синтеза // *Журн структ химии.* – 2013. – Т. 54, вып. 6. – С. 1003–1012

10. Semagina N., Kiwi-Minsker L. Recent advances in the liquid-phase synthesis of metal nanostructures with controlled shape and size for catalysis // *Catal. Rev.* – 2009. – V. 51, N 2. – P. 147–217.

11. Okhlopkova L.B., Kerzhentsev M.A., Tuzikov F.V., Larichev Y.V., Prosvirin I.P., Ismagilov Z.R. Palladium–zinc catalysts on mesoporous titania prepared by colloid synthesis. I. Size control synthesis of PdZn nanoclusters by a polyol method // *J Nanopart Res.* – 2012. – V. 14:1089. – P. 1–13. doi: 10.1007/s11051-012-1089-9

12. Okhlopkova L.B., Matus E.V., Prosvirin I.P., Ismagilov I.Z., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R. Selective hydrogenation of 2-methyl-3-butyn-2-ol catalyzed by embedded polymer-protected PdZn nanoparticles // *J Nanopart Res.* – 2015. – V. 17:475 – P. 1–15. doi: 10.1007/s11051-015-3289-6

13. Охлопкова Л.Б., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р. Капиллярный микрореактор с каталитическим покрытием на основе мезопористого диоксида титана для селективного гидрирования 2-метил-3-бутин-2-ола // *Кинетика и катализ.* – 2016. – Т. 57, № 4. – С. 1–7.

Сведения об авторах

Охлопкова Людмила Борисовна, кандидат химических наук, научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090, Россия, +7(3833)269538, e-mail: mila65@catalysis.ru

Керженцев Михаил Анатольевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090, Россия, +7(3833)307154, e-mail: ma_k@catalysis.ru

Исмагилов Зинфер Ришатович, член-корреспондент РАН, директор, Институт углеродной и химического материаловедения (ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН), Советский просп., 18., Кемерово, 650000, Россия, +7(3842) 36-55-86, e-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

УДК 537.611.44+544.163

doi:10.18.101/978-5-9793-0883-8-52-56

Микроструктура и свойства марганецсодержащих твердых растворов In_{1-x}Ga_xSb

Н. Н. Лобанов¹, А. Д. Изотов², О. Н. Пашкова², В. П. Саныгин²

¹Российский университет дружбы народов, 115419, Россия, г. Москва, ул. Орджоникидзе, 3, e-mail: nlobanov@sci.pfu.edu.ru

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр. 31

Аннотация

Исследованы твердые растворы In_{1-x}Ga_xSb (x = 0,05; 0,1; 0,5; 0,9; 0,95), легированные марганцем. Установлено, что в образцах состава In_{0,95}Ga_{0,05}Sb<Mn> и In_{0,05}Ga_{0,95}Sb<Mn> образуется однородный твердый раствор замещения с внедренными марганецсодержащими кластерами, которые располагаются в основном на дефектах кристаллической решетки – межзеренных границах и дислокациях.

Ключевые слова: магнитные полупроводники, твердые растворы полупроводников, ферромагнетики, микроструктура, спинтроника.

Microstructure and Properties of Mn-containing Solid Solutions In_{1-x}Ga_xSb

N. N. Lobanov¹, A. D. Izotov², O. N. Pashkova², V. P. Sanygin²

¹Peoples' Friendship University of Russia, Ordjonikidze str., 3, Moscow, 115419, Russia, e-mail: nlobanov@sci.pfu.edu.ru

²Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr., 31, Moscow, 119991, Russia