

УДК: 543.08, 544.7, 665.7.033.52

КАТАЛИЗАТОРЫ ТИПА SILP НА ОСНОВЕ $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$: СОСТАВ ГЕТЕРОПОЛИАНИОНОВ ПО ДАННЫМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ И АКТИВНОСТЬ В ОКИСЛЕНИИ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СУБСТРАТОВ

© 2024 г. И. Г. Тарханова^{а, *}, И. В. Миненкова^б, В. С. Горбунов^а, В. М. Зеликман^а,
В. Г. Красовский^б, К. И. Маслаков^а, А. К. Буряк^б

^аМосковский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, 119991, Россия

^бИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, 119991, Россия

^аИнститут органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, Москва, 119991, Россия

*e-mail: itar_msu@mail.ru

Поступила в редакцию 07.02.2024 г.

После доработки 07.02.2024 г.

Принята к публикации 20.02.2024 г.

Проведено сравнительное исследование с использованием масс-спектрометрии и других физико-химических методов, в частности, РФЭС (рентгеновские фотоэлектронные спектры), композиций типа SILP-катализаторов пероксидной окислительной десульфуризации на основе фосфомолибдатов имидазолия. Из анализа полученных данных следует, что в процессе синтеза гетерогенных образцов имеет место частичная деструкция гетерополианионов. Наблюдается хорошая корреляция между результатами масс-спектрометрических измерений и РФЭС, что свидетельствует о возможности применения МС (масс-спектрометрия) в технике поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации (ПАЛДИ) для характеристики данных композиций. Результаты анализа скорости десульфуризации показали важную роль продуктов частичной деструкции анионов гетерополикислоты в катализе указанного процесса.

Ключевые слова: SILP (Supported Ionic Liquid Phase), масс-спектрометрия, окисление серосодержащих соединений, пероксид водорода, гетерогенный катализ

DOI: 10.31857/S0044453724120093, **EDN:** EOJWMY

ВВЕДЕНИЕ

Системы SILP (Supported Ionic Liquid Phase) представляют собой твердые образцы – минеральные или полимерные носители, покрытые слоем ионной жидкости (ИЖ) [1]. Эти композиции обладают всеми преимуществами гетерогенных систем, в частности, отсутствием проблемы массопереноса, возникающей вследствие высокой вязкости ИЖ. При использовании SILP в катализе тонкий слой ИЖ, содержащий активную фазу и обладающий экстракционной способностью по отношению к субстрату, обеспечивает высокую эффективность и стабильность композиций [2].

Одним из перспективных направлений применения систем SILP является окислительный катализ, в частности, окислительная десульфуризация с использованием полиоксометаллатом (ПОМ) в сочетании с ИЖ различного состава [3].

Среди широкого круга ПОМ, применяемых в окислительном катализе, наибольшее распространение получили гетерополикислоты (ГПК) [4–11].

В присутствии пероксидов, в частности, H_2O_2 каталитические реакции с участием ГПК протекают через промежуточное образование интермедиатов, например, пероксокомплексов, обладающих разной степенью устойчивости [12]. К примеру, фосфомолибденовая кислота (ФМК) содержит множество разных атомов кислорода, в том числе тетраэдрический, мостиковый и другие, и в процессе реакции может происходить образование кислородных вакансий и ионов Mo^{5+} в решетке, что положительно сказывается при катализе [13]. В этом случае гетерополикислота является прекурсором каталитически активного интермедиата, причем, если для ФМК такие производные в силу их малой устойчивости не выделены, то для фосфорновольфрамовой кислоты (ФВК, PW_{12}) их приготовление и применение описано в большом количестве работ [14, 15]. Выделены и охарактеризованы комплексы, содержащие, например, анионы $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$, $\{\text{HPO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_2\}^{2-}$, стабилизированные алкиламмонийными или имидазолиевыми катионами, при этом их активность

в окислительных реакциях выше, чем у исходной кислоты PW_{12} [16]. Высокой активностью в окислении различных субстратов, в частности, серосодержащих, обладают также производные гетерополи-кислот с лакунарной структурой PW_{11} [17].

Для исследования гетерогенных композиций на основе ГПК применяют широкий круг физико-химических методов, таких как ИК-спектроскопия, РФЭС, ЯМР, электронная микроскопия и др. [18–21].

Исследовать структуры указанных выше соединений позволяет и метод ESI–MS [22–26], а также масс-спектрометрия в технике лазерной десорбции/ионизации (ЛДИ). При использовании ЛДИ снимается ограничение работы с материалами, которые при классическом ионизационном электро-распылении необходимо переводить в раствор, что может приводить к разложению гетерополианионов. В настоящее время опубликован ряд работ по применению методов ЛДИ и МАЛДИ для анализа систем на основе ПОМ [27–34].

В работах [9, 10, 35] с использованием метода ПАЛДИ для исследования каталитических систем на основе ионных жидкостей ФМК и ФВК удалось выявить наиболее активные структуры в составе катализаторов. Однако эти исследования носили исключительно качественный характер и не позволили оценить вклад разных структур в активность каталитических композиций. В настоящей работе мы поставили задачу приготовить гетерогенные катализаторы на основе ФМК и имидазольных ИЖ различного состава, получить данные об их составе независимыми методами, прежде всего РФЭС, и сопоставить их с результатами количественного анализа методом ПАЛДИ. Кроме того, в нашу задачу входило проведение корреляций полученных данных с каталитической активностью указанных образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

При синтезе каталитических систем использовали галогениды имидазолия, полученные по методикам, описанным ранее, структура соединений была подтверждена методами ЯМР- и ИК-спектроскопии [36]. Фосфорномолибденовая кислота $H_3PMo_{12}O_{40}$ (ФМК) марки ХЧ, ацетонитрил, 99% ACROS использовали без дополнительной очистки. В качестве носителя выбрали гранулированный ($d = 3–5$ мм) силикагель марки Perlkat – удельная поверхность $S_{уд} = 430$ м²/г, эффективный диаметр пор $d_n = 10$ нм. Для проведения каталитических экспериментов использовали тиюфен, дибензотиофен (99% ACROS) и изооктан (“х.ч.”, “Компонент-Реактив”) без дополнительной очистки, а также 30% H_2O_2 (Химмед).

Синтез катализаторов

Индивидуальные ионные соединения на основе имидазолия и ФМК были получены по методике из работы [37]. Имобилизацию на силикагель из растворов ацетонитрила проводили при комнатной температуре на магнитной мешалке по методу суспензионной пропитки в течение 11 часов с постоянным перемешиванием и последующей сушкой. Все процедуры пропитки проводили таким образом, чтобы количество нанесенного Мо составляло не более 5 мас. %. В итоге получили катализаторы на основе 1,2-диметил-3-этилимидазолия – Кат2, 1,2-диметил-3-гексилимидазолия – Кат3, 1-этил-3-гексилимидазолия – Кат4. Для сравнения приготовили гетерогенный образец с ФМК без ИЖ из раствора хлорбензола – Кат1.

Методы анализа образцов

Анализ содержания Мо в образцах проводили методом рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) на спектрометре S8 Tiger (Bruker, Германия) с волновой дисперсией, укомплектованном РТ мощностью 4 кВт с Rh-анодом (напряжение до 60 кВ, ток до 170 мА) с шагом $2\Theta = 0.46^\circ$, где Θ – брегговский угол дифракции анализируемого излучения на кристалле – анализаторе.

Регистрацию рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) проводили предварительно измельчив гранулы катализаторов на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos) с использованием монокроматического $Al K_{\alpha}$ излучения при мощности рентгеновской пушки 150 Вт.

Исследование поверхности образцов катализаторов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 6000 NeoScope со встроенным рентгеновским анализатором EX-230 для энергодисперсионного анализа. Изображения регистрировались в режиме высокого вакуума с ускоряющим напряжением 15 кВ. Режим детектирования сигнала – SEI (изображение во вторичных электронах).

Анализ образцов методом масс-спектрометрии (МС) проводили с использованием масс-спектрометра с источником на основе поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией (ПАЛДИ) BrukerDaltonicsUltraflex II (Bruker, Германия), оборудованный азотным лазером (длина волны 337.1 нм). В качестве инертной поверхности использовали стандартные мишени для нанесения образцов с 384 лунками (Bruker, Германия) выполненные из нержавеющей стали. Эксперименты проводились в режимах регистрации как положительных, так и отрицательных ионов. Параметры положительного/отрицательного режимов работы: напряжение на вытравливающем электроде – 20/20 кВ; доускоряющее напряжение – 17/17.5

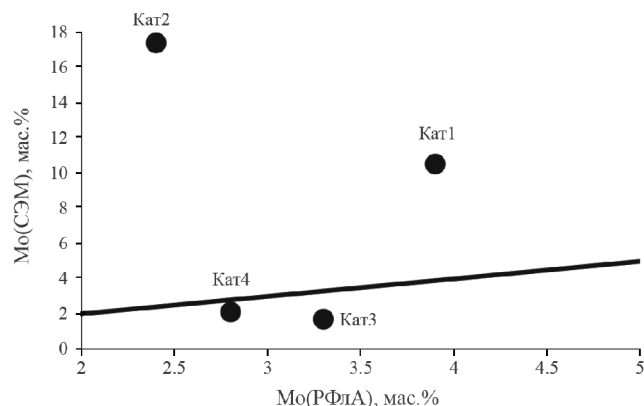


Рис. 1. Содержание Мо (мас. %) в образцах по данным рентгенофлуоресцентного анализа и СЭМ-ЭДА.

кВ; напряжение на фокусирующей системе — 7.5/7.5 кВ; тормозящее напряжение на ионном зеркале — 26/21 кВ; отражающее напряжение на ионном зеркале — 14/11 кВ.

Для получения наиболее информативных масс-спектров использовали режим работы лазера: 40–50 выстрелов с частотой 50 Гц. Энергия лазерного импульса составляла 90–100 мкДж. Исследования проводились в диапазоне масс — до 5000 Да, однако, на приведенных ниже данных представлены только результативные части масс-спектров.

При проведении исследования небольшое количество образцов измельчали и наносили на инертную поверхность стандартной подложки. Затем подложка загружалась в вакуумированную камеру прибора.

Определение удельной поверхности и диаметра пор с помощью адсорбции азота провели на приборе Autosorb 1 фирмы Quantachrome, США (методы BET и BJH).

Проведение каталитических экспериментов

Полученные образцы катализаторов протестированы в модельных реакциях окисления тиофена и дибензотиофена (ДБТ) в изооктане. Для этого помещали в реактор при постоянном перемешивании и температуре 60°C 10 мл модельной смеси (1 мас. % субстрата в изооктане), катализатор (0.1 г) и пероксид водорода (0.4 мл 30%). Анализ органической фазы проводили методом ГЖХ на приборе “Кристалл-2000” с капиллярной колонкой Zebtron ZB-1 (30 м) и пламенно-ионизационным детектором. Степень удаления субстратов измеряли по убыли их концентрации в углеводородной фазе методом внутреннего стандарта (нонан).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Удельная поверхность образцов по сравнению с исходным силикагелем (430 м²/г) уменьшается и составляет 350–400 м²/г, размер пор 8–8.5 нм. На рис. 1 приведены данные по содержанию Мо, полученные двумя методами — РФл анализом, позволяющим узнать общее количество металла в образце, и СЭМ-ЭДА, который дает приблизительную (по сравнению с РФЭС) концентрацию Мо в поверхностном слое. Прямая на рис. 1 соответствует равенству общего и поверхностного содержания металла в образцах.

Как видно из анализа экспериментальных точек, наибольшее различие между общим и поверхностным содержанием молибдена наблюдается для образцов Кат1 и Кат2, что свидетельствует о том, что активная фаза расположена исключительно на их внешней поверхности. Это может быть следствием низкой растворимости исходных веществ (ФМК и ее производного с этилдиметилимидазолием) в органических растворителях, что на стадии иммобилизации препятствует их проникновению в объем носителя, несмотря на довольно широкие поры (8–8.5 нм). Как будет показано ниже, именно эти образцы проявляют наименьшую активность в окислении серосодержащих субстратов. Для двух других образцов (Кат3 и Кат4), полученных на основе гексильных производных имидазолия, обладающих лучшей растворимостью в ацетонитриле, разница между поверхностной и общей концентрацией молибдена заметно меньше, т.е. активная фаза распределена более равномерно.

Результаты разложения линий в РФЭС-спектре образцов приведены в табл. 1.

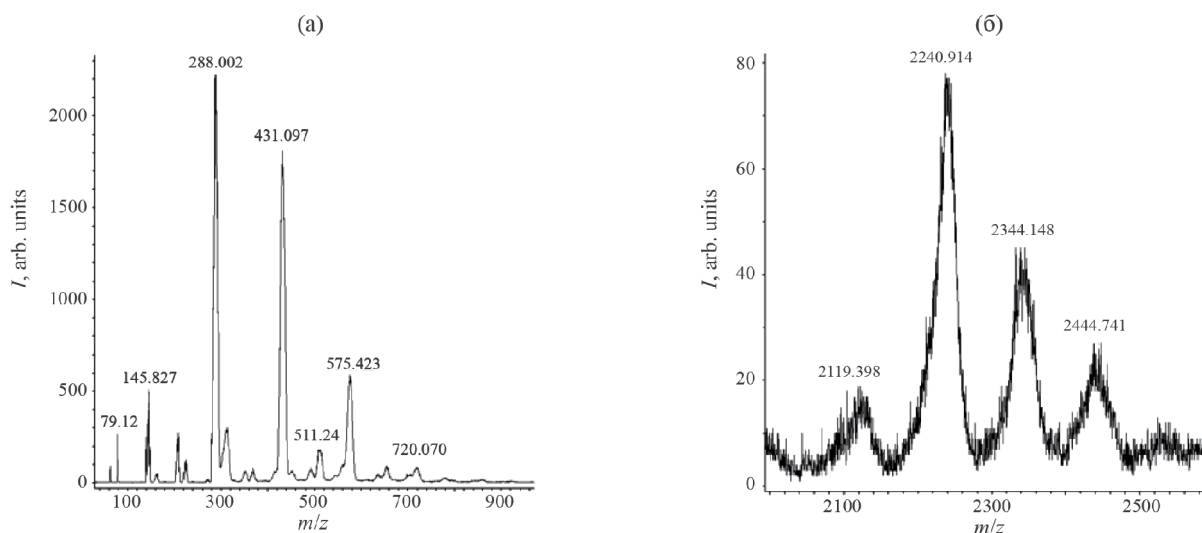
Из анализа данных табл. 1 следует, что соотношение Мо: Р во всех образцах меньше 12, что свидетельствует о частичном разрушении структуры гетерополианиона. Наиболее близкими к теоретическому эти значения у катализаторов Кат1 и Кат2, в которых, как показано выше, активная фаза сконцентрирована на внешней поверхности. Это подтверждается также высоким соотношением Мо: Si, особенно в случае катализатора Кат1.

Вывод о частичном разрушении гетерополианионов на поверхности также следует из анализа результатов исследования МС в технике ПАЛДИ.

На рис. 2–5 представлены масс-спектры образцов в режиме регистрации отрицательных ионов. Анализ данных (табл. 2) показал, что в масс-спектрах появляются пики, характерные для кластеров двух типов: (MoO₃)_n и HPO₃·(MoO₃)_n, а также пики с массами большими, чем у молекулярного иона: H₃PMo₁₂O₄₀·(MoO₃)_n. Аналогичные сигналы мы регистрировали в спектрах ФМК, полученных нами в работе [38].

Таблица 1. Доли компонентов в РФЭ спектрах образцов и соответствующие им типы связей

Спектр	Содержание элемента, ат. %				Тип связи
	Кат1	Кат2	Кат3	Кат4	
Mo3d _{5/2}	16.4	2.17	0.43	0.41	Mo ⁵⁺ , Mo ⁶⁺
P2p _{3/2}	1.6	0.23	0.07	0.06	P ⁵⁺
Si2p	4.9	26.97	29.44	28.55	SiO ₂
O1s	56.2	59.86	61.16	64.01	O ²⁻ OH ⁻ , O=C, O=P O–P, O–C, SiO ₂
N1s	—	0.99	0.26	0.29	C=N–C, NR ₂ –C=O, NR ₄ ⁺
C1s	20.9	9.78	6.78	6.68	C–C, C–O, C=O, O–C=O

**Рис. 2.** Масс-спектры образца Кат1 в режиме регистрации отрицательных ионов в диапазоне (а) до 1000, (б) 2000–2600 Да.

В масс-спектрах катализаторов в режиме регистрации положительных ионов наблюдаются следующие сигналы: Кат2 – 125 Да, относящийся к частице C₇H₁₃N₂⁺ (1,2-диметил-3-этилмидазолию), Кат3 – 182 Да, частица C₁₁H₂₁N₂⁺ (1,2-диметил-3-гексилимидазолий), Кат3 – 181 Да, C₁₁H₂₁N₂⁺ (1-этил-3-гексилимидазолий).

В качестве критерия оценки стабильности гетерополианионов на поверхности мы выбрали величину отношения сумм интенсивностей пиков ионов, содержащих фрагменты РМо₁₂ и других ионов, содержащих молибден и фосфор в меньшем соотношении:

$$K_I = \Sigma I(\text{РМо}_{12}) / \Sigma I(\text{РМо}_n), \text{ где } n < 12.$$

Чтобы оценить корректность применения данного критерия мы провели корреляцию данных, полученных методами МС-ПАЛДИ и РФЭС (рис. 6).

Как видно из рис. 6, наблюдается хорошее соответствие величины атомного соотношения Мо/Р, полученного методом РФЭС (см. табл. 1) и критерия стабильности K_I по данным ПАЛДИ, что говорит о возможности применения последнего для характеристики гетерогенных композиций на основе ФМК. Следует однако отметить, что эту величину можно использовать лишь в сравнительных экспериментах, так как ее абсолютное значение зависит от условий проведения анализа.

Синтезированные образцы протестированы в окислительной десульфуризации модельных растворов, содержащих тиофен и дибензотиофен. В качестве характеристики активности катализаторов мы использовали удельную скорость $W_{\text{уд}}$ – величину, равную отношению начальной скорости удаления серы к концентрации субстрата. Применение такой оценки допустимо, поскольку из литературных данных известно, что окисление пероксидом водорода серосодержащих соединений

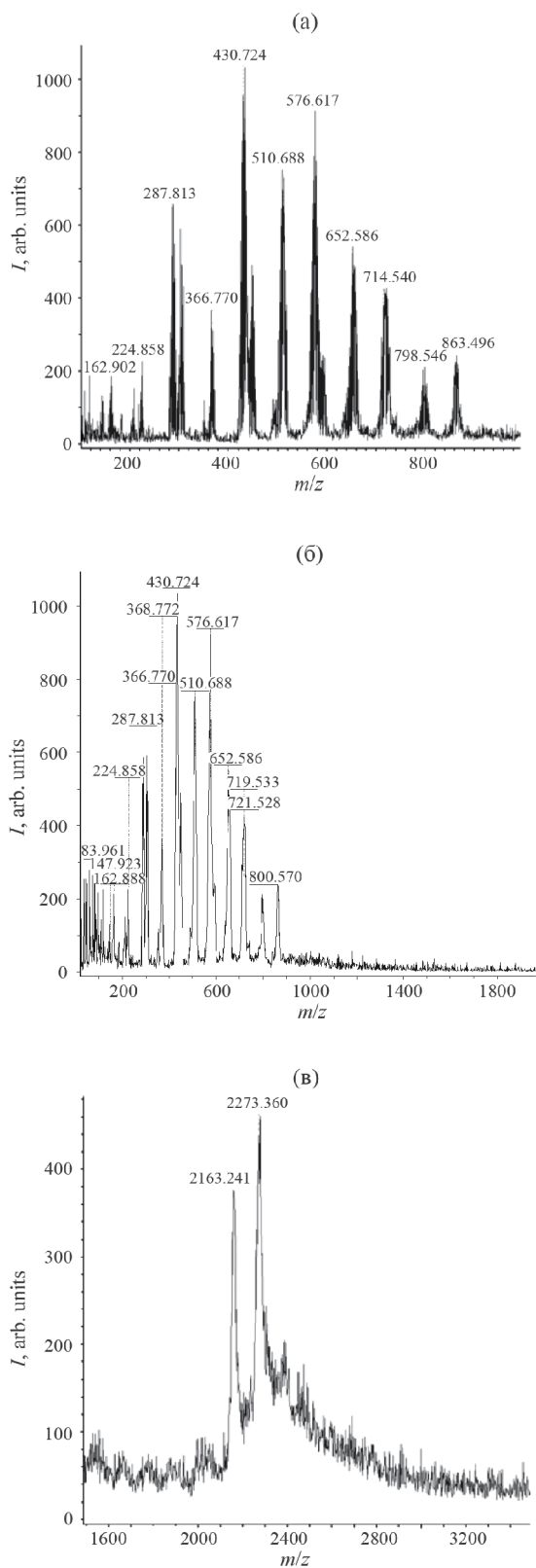


Рис. 3. Масс-спектр катализатора Кат2 в режиме регистрации отрицательных ионов диапазоне значений m/z 100–1000 (а), до 2000 (б) и 1500–3500 Да (в).

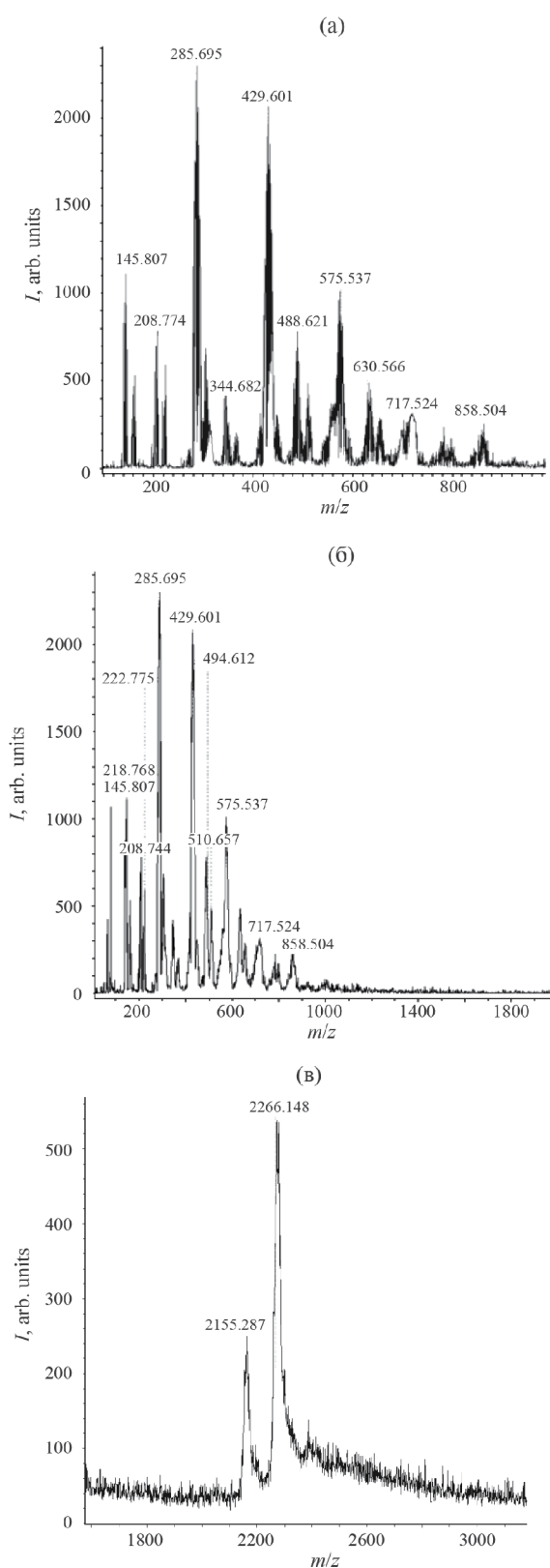


Рис. 4. Масс-спектр катализатора Кат3 в режиме регистрации отрицательных ионов (а) — в диапазоне значений m/z 100–1000, (б) до 2000, (в) — 1600–3200 Да.

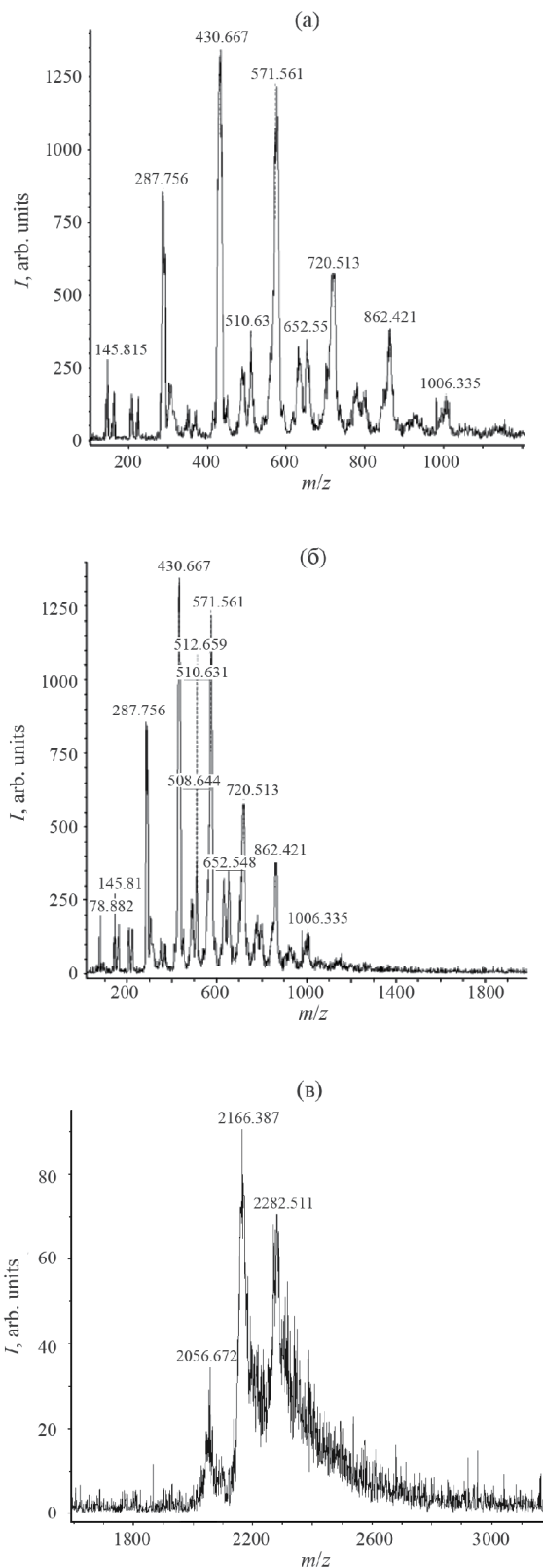
Таблица 2. Результаты масс-спектрометрического анализа образцов в режиме регистрации отрицательных ионов

Максимальное значение пика, m/z	Предполагаемая брутто-формула
144	MoO_3^-
163	$\text{MoO}_3 \cdot \text{OH}^-$
209	PMoO_3^-
224	$\text{HPO}_3 \cdot \text{MoO}_3^-$
288	$(\text{MoO}_3)_2^-$
304	$(\text{MoO}_3)_2 \cdot \text{OH}^-$
345	$(\text{MoO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^-$
366	$\text{HPO}_3 \cdot (\text{MoO}_3)_2^-$
432	$(\text{MoO}_3)_3^-$
449	$(\text{MoO}_3)_3 \cdot \text{OH}^-$
489	$(\text{MoO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
512	$\text{HPO}_3 \cdot (\text{MoO}_3)_3^-$
576	$(\text{MoO}_3)_4^-$
634	$(\text{MoO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
654	$\text{HPO}_3 \cdot (\text{MoO}_3)_4^-$
720	$(\text{MoO}_3)_5^-$
863	$(\text{MoO}_3)_6^-$
1006	$(\text{MoO}_3)_7^-$
2052	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^-$
2163	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot (\text{MoO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^-$
2272	$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot (\text{MoO}_3)_3^-$
2282	$\text{MoO}_3)_{15} \cdot 6\text{H}_2\text{O}^-$

в неполярных средах на гетерогенных катализаторах описывается уравнением первого порядка по субстрату [39].

Как видно из рис. 7, для четырех образцов, содержащих разные катионы, наблюдается обратная зависимость между соотношением Mo/P на поверхности (в пределах от 6 до 12) и скоростью окисления серосодержащих субстратов.

Полученные данные подтверждают известный из литературы факт высокой активности в ряде каталитических процессов, прежде всего окисления, продуктов частичной деструкции анионов ГПК. Для ФВК, как показано выше, такие интермедиаты хорошо известны и могут быть выделены в форме пероксокомплексов при частичном разложении кислоты под действием HCl и H_2O_2 (комплексы Вентурелло) [40]. Для ФМК такие комплексы в индивидуальном виде не получены в силу, вероятно, их низкой стабильности. Тем не менее возможно их образование в ходе каталитической реакции или на стадии приготовления катализаторов.

**Рис. 5.** Масс-спектр катализатора Кат4 в режиме регистрации отрицательных ионов (а) — в диапазоне значений m/z 100–1200, (б) до 2000, (в) — 1600–3200 Да.

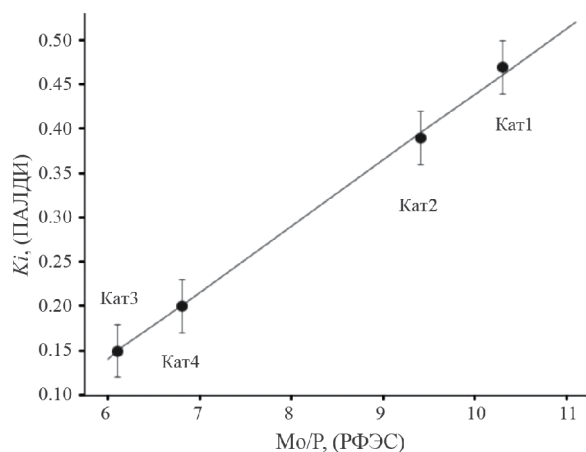


Рис. 6. Корреляция данных, полученных при исследовании образцов методами МС-ПАЛДИ и РФЭС.

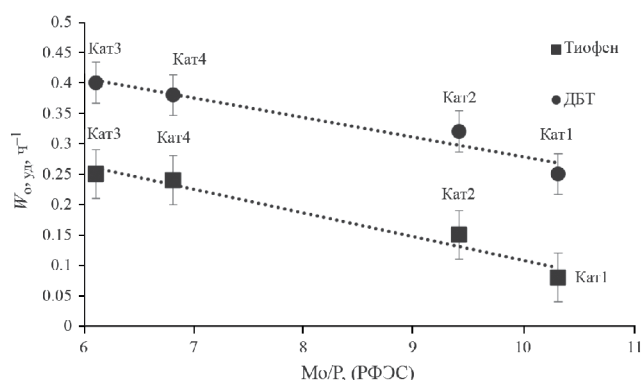


Рис. 7. Влияние атомного соотношения Мо/Р по данным РФЭС на скорость десульфуризации модельных растворов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания МГУ имени М. В. Ломоносова, тема № АААА-А21-121011590090-7, с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития МГУ имени М. В. Ломоносова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Supported Ionic Liquids: Fundamentals and Applications / Fehrmann R., Riisager A., Haumann M. Wiley – VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. P. 496
- Romanovsky B.V., Tarkhanova I.G. // Rus. Chem. Rev. 2017. V. 86. № 5. P. 444. DOI 10.1070/RCCR4666.
- Tarkhanova I.G., Bryzhin A.A., Anisimov A.V., et al. // Doklady Chemistry. 2023. V. 508. P. 5. DOI 10.31857/S2686953522600684
- Verdes O., Sasca V., Popa A., et al. // Cat. Today. 2021. V. 366. P. 123. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.12.040.
- Rodikova Y., Zhizhina E. // React. Kin., Mech. and Cat. 2020. V. 130. № 1. P. 403. DOI 10.1007/s11144-020-01782-z.
- Li X., Zhang J., Zhou F., et al. // Mol. Cat. 2018. V. 452. P. 93. DOI 10.1016/j.mcat.2017.09.038.
- Xu H., Wu L., Zhao X., et al. // J. of Colloid and Interface Sc. 2024. V. 658. P. 313. DOI 10.1016/j.jcis.2023.12.081.
- Bagtache R., Meziani D., Abdmeziem K., Trari M. // J. of Mol. Struct. 2021. V. 1227. P. 129718. DOI 10.1016/j.molstruc.2020.129718.
- Bryzhin A.A., Gantman M.G., Buryak A.K., Tarkhanova I.G. // Appl. Catal. B Environ. 2019. V.257. P. 117938. DOI:10.1016/j.apcatb.2019.117938.
- Bryzhin A.A., Buryak A.K., Gantman M.G. (et all). // Kinet. Catal. 2020. V. 615. P. 775. DOI: 10.1134/S0023158420050018.
- Frenzel R.A., Palermo V., Sathicq A.G., et al. // Micropor. and Mesopor. Mat. 2021. V. 310. P. 110584. DOI 10.1016/j.micromeso.2020.110584.
- Coronado E., Gimenez-Saiz C., Gomez-Garcia C. J. // Coord. Chem. Rev. 2005. V. 249. P. 1944. DOI:10.1016/j.ccr.2005.02.017.
- Chang X., Yang X.F., Qiao Y., et al. // Small. 2020. V. 16. № 14. P. 1906432. DOI 10.1002/smll.201906432.
- Pai Z.P., Selivanova N.V., Oleneva P.V., et al. // Cat. Communicat. 2017. V. 88. P. 45. DOI 10.1016/j.catcom.2016.09.019.
- Pai Z.P., Yushchenko D. Yu., Khlebnikova T.B., Parnon V.N. // Cat. Communicat. 2015. V. 71. P. 102. DOI 10.1016/j.catcom.2015.08.021.
- Pai Z.P., Tolstikov A.G., Berdnikova P.V., et al. // Bulletin of the Ac. of Sc. 2005. № 8. C. 1847. DOI 10.1007/s11172-006-0047-z.
- Zelikman V.M., Maslakov K.I., Ivanin I.A., Tarkhanova I.G. // Rus. Journ. of Phys. Chem. A. 2023. V. 97. № 9. P. 1239. DOI 10.1134/S0036024423090273.
- Zhu J., Chen X., Sang X., Yang, G. // App. Cat. A: Gen. 2024. V. 669. P. 119486. DOI 10.1016/j.apcata.2023.119486.
- Boahene P.E., Vedachalam S., Dalai A.K. // Fuel. 2022. V. 317. P. 123447. DOI 10.1016/j.fuel.2022.123447.
- Zhou S., He J., Wu P., et al. // Fuel. 2022. V. 309. P. 122143. DOI 10.1016/j.fuel.2021.122143.

21. Gorbunov V., Buryak A., Tarkhanova I., et al. // *Catalysts*. 2023. V. 13. № 4. P. 664. DOI 10.3390/catal13040664.
22. Wang Y., Li F., Jiang N., et al. // *Dalton Transactions*. 2019. V. 48. № 38. P. 14347. DOI 10.1039/C9DT02789K.
23. Keshavarz M., Iravani N., Parhami A. // *J. of Mol. Struct.* 2019. V. 1189. P. 272. DOI 10.1016/j.molstruc.2019.04.027.
24. Azuma S., Kadoguchi T., Eguchi Y., et al. // *Dalton Transactions*. 2020. V. 49. № 9. P. 2766. DOI 10.1039/C9DT04737A.
25. Zhao P., Wang J., Chen G., et al. // *Cat. Science & Tech.* 2013. V. 3. № 5. P. 1394. DOI 10.1039/C3CY20796J.
26. Nakamura I., Miras H.N., Fujiwara A., et al. // *J. of the Americ. Chem. Society*. 2015. V. 137. № 20. P. 6524. DOI 10.1021/ja512758j.
27. Karas M., Krüger R. // *Chem. reviews*. 2003. V. 103. № 2. P. 427. DOI 10.1021/cr010376a.
28. Polunina I.A., Polunin K.E., Buryak A.K. // *Colloid J.* 2020. V. 82. P. 696. DOI 10.1134/S1061933X20060095.
29. Il'in E. G., Parshakov A.S., Buryak, A. K. // *Int. J. of Mass Spectr.* 2020. V. 458. P. 116448. DOI 10.1016/j.ijms.2020.116448.
30. Matsuo Y., Kanaoka S., Aoshima, S. // *Kobunshi Ronbunshu*. 2011. V. 68. № 4. P. 176. DOI 10.1295/koron.68.176.
31. Yokoyama A., Kojima T., Ohkubo K., Fukuzumi S. // *Inorg. chem.* 2010. V. 49. № 23. P. 11190. DOI 10.1021/ic1019586.
32. Yokoyama A., Kojima T., Fukuzumi S. // *Dalton transactions*. 2011. V. 40. № 24. P. 6445. DOI 10.1039/C0DT01708F.
33. Boulicault J.E., Alves S., Cole R.B. // *J. of The Americ. Society for Mass Spectr.* 2016. V. 27. № 8. P. 1301. DOI 10.1007/s13361-016-1400-6.
34. Mayer C.R., Hervé M., Lavanant H., et al. // *Euro. J. of Inorg. Chem.* 2004. V. 5. P. 973. DOI 10.1002/chem.200400217.
35. Ali-Zade A. G., Buryak A.K., Tarkhanova I.G., et al. // *New J. Chem.* 2020. V. 44. P. 6402. DOI 10.1039/C9NJ05403K.
36. Krasovsky V.G., Kapustin G.I., Koroteev A.A., et al. // *Rus. J. of Phys. Chem. A*. 2018. V. 92. № 12. P. 2379. DOI 10.1134/S0036024418120245.
37. Zhang J., Wang A., Li X., Ma X. // *J. of Cat.* 2011. V. 279. № 2. P. 269. DOI 10.1016/j.jcat.2011.01.016.
38. Minenkova I.V., Emel'yanov A. M., Tarkhanova I.G., Buryak A.K. // *Rus. J. of Phys. Chem. A*. 2024. V. 98. № 4. P. 742. DOI 10.1134/S0036024424040186
39. Konga L., Lia G., Wang X. // *Cat. Let.* 2004. V. 92. № 3. P. 163. DOI 10.1023/B: CATL.0000014340.08449.d0.
40. Venturello C., Gambaro M. // *J. Org. Chem.* 1991. V. 56. P. 5924. DOI 10.1021/jo00020a040