

УДК 66.017:541.182.644

## СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ , ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

© 2020 г. А. Н. Мурашкевич<sup>1</sup>, \*, О. А. Алисиенок<sup>1</sup>, Е. С. Новик<sup>1</sup>,  
Ю. А. Титова<sup>2,3</sup>, О. В. Федорова<sup>2</sup>, Г. Л. Русинов<sup>2,3</sup>, В. Н. Чарушин<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, Минск, 220006 Беларусь

<sup>2</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО Российской академии наук,  
ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>3</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: man@belstu.by

Поступила в редакцию 12.06.2019 г.

После доработки 08.10.2019 г.

Принята к публикации 20.10.2019 г.

Синтезированы композиты  $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$  методами соосаждения, золь-золь и молекулярного наслаивания в интервале соотношений  $\text{SiO}_2 : \text{ZrO}_2 = (1\text{--}9) : 1$ , обладающие развитой удельной поверхностью, возрастающей при увеличении доли кремнийсодержащего компонента. С использованием методики адсорбции индикаторов Гаммета оценена концентрация кислотно-основных центров в интервале  $\text{pK} = 1.3\text{--}9.6$ , изменяющаяся от 68 до 160 мкмоль/г. С использованием методов элементного анализа и ИК-спектроскопии установлено наличие на поверхности образцов кроме воды нитрат-ионов и диоксида углерода. Показано, что применение наноразмерных оксидов  $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$  в качестве гетерогенных катализаторов-промоторов хирального индуктора – трифторацетата (2*S*,4*R*)-4-гидроксипролил-(*S*)-1-фенилэтиламина – в асимметрической реакции Биджинелли позволило увеличить значения *ee* (энантиомерный избыток) с 39 до 68%, а выход продукта с 29 до 55%.

**Ключевые слова:** оксид кремния, оксид циркония, композит, удельная поверхность, кислотно-основные свойства, катализ

**DOI:** 10.31857/S0002337X20040089

### ВВЕДЕНИЕ

Индивидуальный оксид циркония известен как компонент высококачественной керамики [1], носителей и гетерогенных катализаторов [2], высокотемпературных топливных ячеек [3], стойких к повреждениям оптических покрытий [4], биокерамики [5]. Комбинация оксидов кремния и циркония в композитах позволяет получить материалы с более интересными для каталитических применений текстурными характеристиками и более широким диапазоном кислотно-основных свойств поверхности, что дает возможность использовать их в качестве эффективных катализаторов в ряде органических реакций [6–9] и проведении хемо- и стереоселективного синтеза [10, 11].

В системе  $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$  возможно формирование твердотельных материалов с различной морфологией: в виде соосажденных продуктов с гомогенизацией компонентов на молекулярном уровне [12, 13], композитов со структурой ядро/оболочка, обладающих качественно новыми свойствами, где цирконий образует упорядоченную систе-

му активных каталитических центров [14]. Гидротермальная обработка композитов позволяет не только целенаправленно изменять структурно-сорбционные свойства, но и увеличить эффективность катализатора за счет образования новых активных центров на поверхности. В качестве исходных компонентов используют алкоксиды циркония и кремния [15], регулируя их реакционную способность использованием соответствующих комплексообразователей. Однако эти соединения токсичны, дороги и нестабильны в присутствии паров воды. В работе [16] показано, что последовательность смешения исходных растворов и соотношение Si/Zr определяют структурные, морфологические и текстурные свойства композиционных кремнезем-циркониевых ксерогелей. Наиболее однородное распределение кремния и циркония в композитах достигнуто авторами при молярном соотношении  $\text{SiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 2 : 1$ .

Наряду с необходимостью повышения дисперсности композитов в системе  $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$  и по-

иска условий формирования двойных оксидов, имеющих сложную морфологию, актуальной задачей является установление взаимосвязи кислотно-основных и текстурных свойств индивидуальных и смешанных оксидов с их каталитической активностью в реакциях органического синтеза. К настоящему времени сведения о природе и количестве кислотно-основных центров в смешанных оксидах системы  $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$  ограничены. В работах [12, 17–23] показано, что смешанные оксиды кремния-циркония благодаря образованию связей  $\text{Si--O--Zr}$  обладают сильными кислотными центрами при  $\text{pK} = -11.4$  и  $-13.8$ , т.е. обладают суперкислотностью.

Целью настоящей работы являлся синтез композитов в системе  $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$  из неорганических прекурсоров с различной морфологией, исследование их физико-химических свойств при варьировании соотношения компонентов, условий получения образцов и их каталитической активности в реакции Биджинелли.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Готовили 1%-ный (в пересчете на  $\text{ZrO}_2$ ) раствор  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в воде в присутствии азотной кислоты. Затем смешивали  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  при массовом соотношении 1 : 13 : 1.3, смесь помещали в автоклав и выдерживали 24 ч при температуре  $110^\circ\text{C}$  до получения прозрачного золя диоксида циркония ( $\approx 3\%$   $\text{ZrO}_2$ ). Золь диоксида кремния получали из раствора гексафторкремниевой кислоты с концентрацией 12–14 мас. % с отношением  $\text{F} : \text{Si} = 5.1$ . Концентрация  $\text{SiO}_2$  в получаемом золе составляла 2.5–3.3 мас. %, диаметр частиц до 10 нм [24].

Синтез композитов  $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$  проводили смешением золя  $\text{SiO}_2$  с 1%-ным (в пересчете на  $\text{ZrO}_2$ ) раствором  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , осаждение 20%-ным раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  до различных значений  $\text{pH}$ . Далее полученную суспензию перемешивали на магнитной мешалке, измеряли значения  $\text{pH}$  смеси, фильтровали и промывали. Часть отмытого продукта сушили при  $120^\circ\text{C}$  в течение 3 ч, другую часть оставляли в естественных условиях на воздухе. Некоторые влажные образцы перед сушкой подвергали гидротермальной обработке в автоклаве при  $110^\circ\text{C}$  в течение 3 ч.

Получение композита по методике золь-золь проводили смешением золь-золь оксидов кремния и циркония с последующим осаждением 20%-ным раствором  $\text{K}_2\text{CO}_3$  до  $\text{pH} \approx 8$ . Далее аналогично вышеописанному.

При получении композита ядро  $\text{SiO}_2$ /оболочка  $\text{ZrO}_2$  в качестве кремнийсодержащего компонента использовали суспензию  $\text{SiO}_2$ , полученную из раствора жидкого стекла аналогично [25], а в каче-

стве цирконийсодержащего компонента – золь  $\text{ZrO}_2$  (3.0 мас. %). Синтез композита ядро  $\text{SiO}_2$ /оболочка  $\text{ZrO}_2$  проводили в следующей последовательности: доводили  $\text{pH}$  суспензии  $\text{SiO}_2$  раствором  $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 5$  до значения  $\text{pH} 1.5$ , прибавляли золь  $\text{ZrO}_2$ , перемешивали на магнитной мешалке в течение 10 мин. Затем раствором  $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 5$  поднимали  $\text{pH}$  суспензии до значений 5 или 6, перемешивали 10 мин, затем фильтровали и промывали. Полученный продукт сушили при  $120^\circ\text{C}$  или в естественных условиях.

Удельную поверхность образцов определяли методом адсорбционной гравиметрии, в качестве адсорбата использовали раствор фенола в *n*-гептане, концентрацию фенола определяли методом интерферометрии с помощью ЛИР-2.

ИК-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре NEXUS NICOLET со спектральной шириной щели  $2 \text{ см}^{-1}$ . Масса навески исследуемого композита составляла около 1 мг, что соответствует 0.1% от массы таблетки КВг (“х. ч.”).

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ , Ni-фильтр) при комнатной температуре в диапазоне углов  $2\theta = 11^\circ\text{--}70^\circ$  со скоростью 2 град/мин.

Исследование кислотно-основных свойств поверхности синтезированных образцов проводили индикаторным методом по адсорбции красителей различного типа из водных или спиртовых растворов. Была использована серия из 9 индикаторов с различными значениями  $\text{pK}$  (1.3–9.6), каждый из которых позволяет фрагментарно оценить содержание реакционных групп на поверхности в довольно узком интервале кислотности (табл. 1). Используемые нами индикаторы позволяют установить наличие в исследованных образцах кислотных и основных центров умеренной силы и слабокислотных. Изучение спектральных характеристик индикаторов, а также количественное определение адсорбирующегося красителя проводили спектрофотометрическим методом на спектрофотометрах КФК-3 или Metertech SP 8001 при толщине кюветы 1 см. Сорбцию проводили из  $10^{-4}$  М растворов индикаторов. Точную навеску образца (около 0.02 г), выбранную исходя из минимальной ошибки при количественных определениях и технических возможностей прибора, помещали в пробирку, приливали 5 мл раствора красителя и перемешивали в течение 2 ч. Оптическую плотность раствора, отделенную от исследуемого образца, измеряли при длине волны  $\lambda$ , соответствующей максимуму поглощения индикатора. Количество адсорбированного индикатора находили с использованием калибровочных графиков.

Для измерения температур плавления продуктов реакции Биджинелли применяли комбинирован-

ный столик Boetius, элементный анализ проводили на анализаторах Perkin Elmer 2400 II и EuroVector EA3000. Высокоэффективную жидкостную хроматографию продуктов реакции Биджинелли проводили, используя хиральную колонку YMC-Pack, Chiral-NEA-R 250 × 4.6 мм (10 мкм, детектирование при 254 нм, скорость потока элюента 1 мл/мин, элюент – ацетонитрил : вода 35 : 65). Асимметрическую реакцию Биджинелли проводили в соответствии с [26].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированы 3 группы образцов, в силу особенностей метода отличающихся условиями формирования композитов, их дисперсностью и концентрацией кислотно-основных центров. В табл. 2 образцы 1–4 получали методом соосаждения при варьировании соотношения  $\text{SiO}_2 : \text{ZrO}_2 = (1-9) : 1$ . В образцах 5а и 5б в качестве кремнеземсодержащего компонента использовали раствор тетраэтоксисилана (ТЭОС) в этиловом спирте. Наблюдалась тенденция увеличения дисперсности получаемых композитов при росте количества кремнийсодержащего компонента и увеличении рН дисперсионной среды. Гидротермальная обработка (ГТО) влажного продукта и использование полиэтиленгликоля (ПЭГ) позволили получить наиболее высокие значения удельной поверхности, сравнимые с данными других исследователей. По данным элементного анализа, композиты содержат от 41 до 45 мас. % кремния и циркония, а также 26–30 мас. % воды, количество которой слабо зависит от соотношения кремния и циркония. Все композиты содержат заметные количества углекислого газа на поверхности, о чем свидетельствует присутствие в них 0.25–0.67% углерода. Это подтверждается и данными ИК-спектроскопии (рис. 1). Кроме того, в композитах присутствует остаточное количество нитрат-анионов, судя по содержанию в них примерно 1–2% азота (табл. 3).

В серии образцов 9–13 из табл. 2, где варьировали соотношение оксидов кремния и циркония от индивидуальных оксидов до соотношения  $\text{SiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 4 : 1$ , установлена более слабая зависимость дисперсности от количества кремнийсодержащего компонента, вероятнее всего, из-за природы используемого осадителя. При получении образцов 1–4 величину рН повышали раствором карбоната аммония, образцы 9–13 получали с использованием раствора карбоната калия. Как видно из табл. 2 (образцы 6–13), наблюдается увеличение концентрации кислотно-основных центров поверхности в исследованном интервале рК в смешанных оксидах  $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$  по сравнению с индивидуальными. Это, возможно, связано с рядом явлений в смешанных оксидах: взаимное замещение катионов кремния и циркония, влияние электростатических потенциалов на замеща-

**Таблица 1.** Кислотно-основные индикаторы и их характеристики

№	Индикатор	рK <sub>a</sub>	λ, нм
1	Бриллиантовый зеленый	1.30	630
2	Фуксин основной	2.10	555
3	Метиловый оранжевый	3.46	477
4	Бромфеноловый синий	4.10	439
5	Метиловый красный водорастворимый	5.00	430
6	Бромкрезоловый пурпурный	6.40	431
7	Бромтимоловый синий	7.30	431
8	Феноловый красный	8.00	431
9	Фенолфталеин	9.60	553

емом катионе, изменения в матрицах, необходимые для баланса стехиометрии.

Серия образцов, представленная в табл. 4, показала возможность получения композита наиболее высокой дисперсности при использовании в качестве исходных компонентов золь оксидов кремния и циркония. Наибольшие концентрации кислотно-основных центров в данной серии характерны для индивидуального диоксида циркония (образец 1, табл. 4) и образца 5, в котором ядро диоксида кремния покрыто оболочкой из диоксида циркония. Близость концентраций кислотно-основных центров образцов, высушенных в естественных условиях и при 120°C, свидетельствует о том, что выбранные условия удаления физически адсорбированной воды обеспечивают сохранение предельно гидратированного состояния образцов. Согласно данным рентгенофазового анализа, все синтезированные образцы были рентгеноаморфными.

В ИК-спектрах образцов (рис. 1) присутствуют полосы поглощения в областях 3134–3420 и 1628–1670 см<sup>-1</sup>, принадлежащие деформационным колебаниям молекул адсорбированной и координационно связанной воды. Однако по сравнению с диоксидом кремния диоксид циркония сильнее удерживает воду из-за наличия сильной кислотности Льюиса, обусловленной наличием координационно ненасыщенных поверхностных атомов циркония. В спектрах композитов присутствует полоса (или несколько полос) поглощения в области 1380 см<sup>-1</sup>, обусловленная наличием на поверхности образцов сорбированного углекислого газа и нитрат-аниона. Широкая полоса поглощения в области 1070 см<sup>-1</sup> смещается по мере увеличения в композите диоксида циркония в низкочастотную область по сравнению со спектром индивидуального оксида кремния.

Некоторые из синтезированных композитов были исследованы в качестве гетерогенного катализатора-промотора к известному хиральному

**Таблица 2.** Индивидуальные оксиды циркония, кремния и соосажденные композиты на их основе

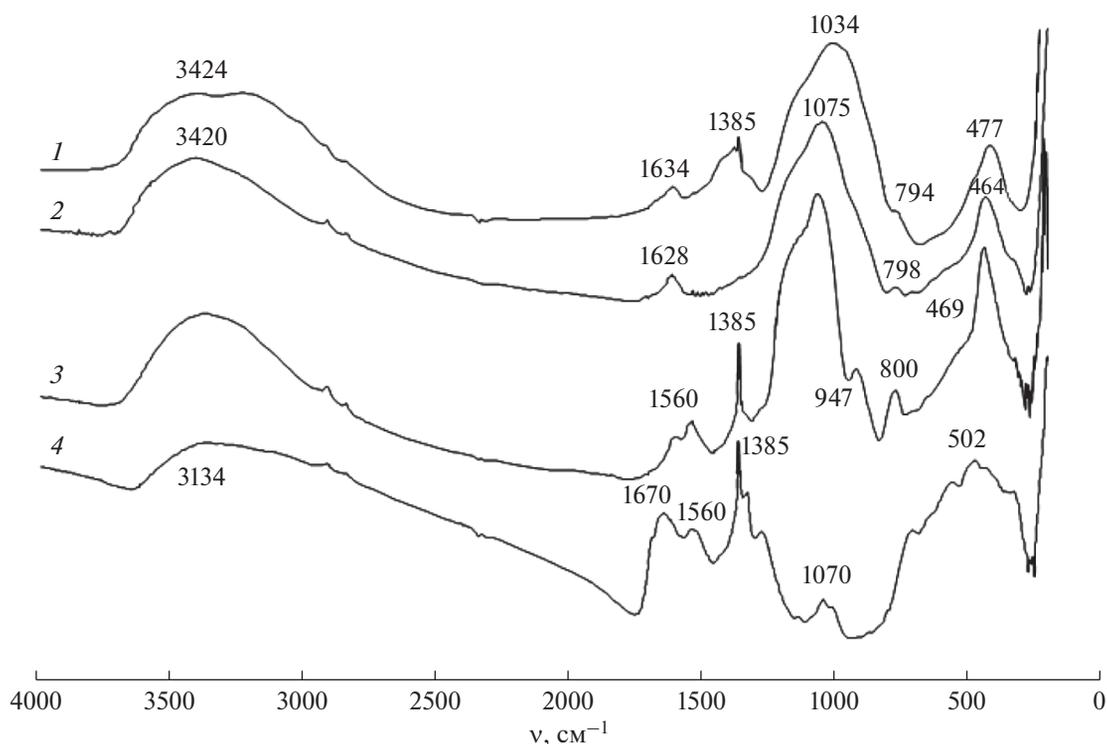
Образец	SiO <sub>2</sub> : ZrO <sub>2</sub>	pH	Условия термообработки	Добавки	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	ΣC, мкмоль/г
1	1 : 1	8.0	t = 120°C, τ = 2 ч	–	123	–
2	5 : 1	8.2	t = 120°C, τ = 2 ч	–	179	–
3а	2.5 : 1	6.0	t = 120°C, τ = 2 ч	–	180	–
3б		8.0		–	206	–
3в				+ПЭГ	288	68
4	9 : 1	6.0	t = 120°C, τ = 2 ч	Осадитель (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + NH <sub>4</sub> OH	138	71
5а	1.4 : 1	8.0	t = 120°C, τ = 2 ч	ТЭОС, спирт	130	73
5б	3 : 1	8.0			140	83
6	1 : 1	8.0	t = 120°C, τ = 2 ч	–	97	–
			ГТО (t = 150°C, τ = 3 ч)		197	138
7	1 : 1	10.3	ГТО (t = 150°C, τ = 3 ч)	–	267	68
			t = 120°C, τ = 2 ч		98	–
8	4 : 1	8.0	ГТО (t = 150°C, τ = 3 ч)	–	196	–
9	0 : 1	6.1	t = 120°C, τ = 3 ч	–	90	85
10	1 : 1	8.1	t = 120°C, τ = 3 ч	–	79	96
			Естественные условия		–	96
11	2 : 1	8.1	t = 120°C, τ = 3 ч	–	137	100
			Естественные условия		–	93
12	4 : 1	8.1	t = 120°C, τ = 3 ч	–	115	101
			Естественные условия		–	99
13	1 : 0	2.0	t = 120°C, τ = 3 ч	–	141	65

**Таблица 3.** Состав композитов SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> (номера образцов соответствуют табл. 2)

Образец	Данные элементного анализа, %				Содержание, %	
	C	H	N	(Si + Zr)	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
1	0.56	3.38	1.53	41.51	2.05	30.42
2	0.25	3.60	1.63	42.82	0.91	31.32
3а	0.44	3.19	1.57	45.11	1.61	28.70
3б	0.24	3.14	1.28	45.05	0.88	28.26
4	0.70	2.90	1.00	45.01	3.08	26.10
5а	0.66	3.15	1.60	44.19	2.42	28.35
5б	0.67	2.93	1.88	44.57	2.46	26.37

индуктору – трифторацетату (2*S*,4*R*)-4-гидрокси-пролил-(*S*)-1-фенилэтиламина в асимметрической реакции Биджинелли (табл. 5). В присутствии всех исследованных соосажденных композитов SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> наблюдается повышение эффективности действия хирального индуктора – значения *ee* (энан-

тиомерного избытка) повышаются с 39 до 56–68%, при этом степень увеличения энантиоселективности реакции наиболее существенно зависит от соотношения Si : Zr. Исследованные композиты различаются величиной удельной поверхности, которая изменяется от 130 до 288 м<sup>2</sup>/г, мало отличаются по



**Рис. 1.** ИК-спектры образцов:  $\text{SiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 1 : 1$ , ГТО 3 ч (1); золь  $\text{SiO}_2$  : золь  $\text{ZrO}_2 = 2 : 1$  (2), ядро  $\text{SiO}_2$  /оболочка  $\text{ZrO}_2 = 2 : 1$  (3),  $\text{ZrO}_2$ , ГТО 3 ч (4).

суммарному содержанию активных центров – 68–83 мкмоль/г. Следует отметить, что для композита, наиболее активно проявившего функции гетерогенного промотора в реакции Биджинелли, характерно самое высокое содержание углекислого газа (по данным элементного анализа, табл. 3), что иногда связывают с существованием брэндстедовских основных центров, образованных атомами кислорода адсорбированного углекислого газа. Величина удельной поверхности практически не влияет на значения  $\eta_e$ , что можно объяснить тем, что в отличие от исходных реагентов хираль-

ный индуктор непосредственно с поверхностью оксида не взаимодействует. В пользу этого предположения свидетельствует отсутствие заметных изменений в ИК-спектре хирального индуктора, сорбированного на поверхности оксидов  $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ . Значительное увеличение выхода продукта реакции Биджинелли (с 29 до 55%) было отмечено с ростом соотношения Si : Zr в оксидах  $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ . Наиболее высокий выход продукта получен в присутствии оксида  $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ , с соотношением Si : Zr = 9 : 1, полученного из золя  $\text{SiO}_2$  (образец 4,

**Таблица 4.** Свойства диоксида циркония и композитов  $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ , приготовленных с использованием золя диоксида циркония

№	$\text{SiO}_2 : \text{ZrO}_2$	Условия обработки	$S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	pH	$\Sigma C$ , мкмоль/г
1	0 : 1	Естественные условия	170*	0.7	141
2	0 : 1	$t = 120^\circ\text{C}$	92	8.1	–
3	2 : 1 (золь-золь)		248	8.1	90
4	2 : 1 (ядро/оболочка)		127	5.1	–
		Естественные условия	–		98
5	2 : 1 (ядро/оболочка)	$t = 120^\circ\text{C}$	116	6.1	154
		Естественные условия	–		162

\*  $S_{\text{уд}}$  определена после сушки образца при  $120^\circ\text{C}$ .

**Таблица 5.** Результаты асимметрической реакции Биджинелли в присутствии хирального индуктора и гетерогенного промотора SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>

Образец	Характеристики гетерогенного промотора			ee (R), %	Выход, %
	SiO <sub>2</sub> : ZrO <sub>2</sub>	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	ΣС, мкмоль/г		
4	9 : 1	138	71	68	55
5б	3 : 1	140	83	58	27
3в	2.5 : 1	288	68	60	16
5а	1.4 : 1	130	73	56	12
—	Без катализатора			39	29

Примечание. Номера образцов соответствуют табл. 2; хиральный индуктор:

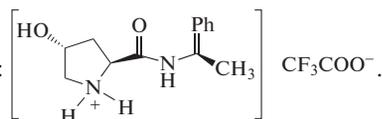


табл. 2), который обеспечивает и лучшую энантиоселективность реакции (ee 68%).

Таким образом, применение наноразмерных оксидов SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> в качестве гетерогенных промоторов хирального индуктора в асимметрической реакции Биджинелли оказалось оправданным и позволило увеличить значение ee с 39 до 68%, а выход с 29 до 55%.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы композиты SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> с соотношением SiO<sub>2</sub> : ZrO<sub>2</sub> = (1–9) : 1, обладающие развитой удельной поверхностью, возрастающей при увеличении доли кремнийсодержащего компонента. С использованием методики адсорбции индикаторов Гаммета оценена величина кислотно-основных центров в интервале рК = 1.3–9.6, изменяющаяся от 68 до 160 мкмоль/г. С помощью элементного анализа и ИК-спектроскопии установлено наличие на поверхности образцов кроме воды нитрат-ионов и диоксида углерода. Показано, что наноразмерные композиты SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> обладают более высокой концентрацией активных центров по сравнению с индивидуальными оксидами.

Определен режим сушки композитов, обеспечивающий сохранение высокой концентрации активных центров поверхности и предельно гидратированного состояния образцов. В присутствии композитов SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> наблюдается повышение эффективности действия хирального индуктора (ee с 39 до 68%, выход с 29 до 55%), при этом соотношение Si : Zr является определяющим фактором.

Наноразмерные композиты SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> могут представлять интерес в качестве гетерогенных катализаторов других асимметрических реакций.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 18-53-00026-Бел\_а, 16-29-10757-офи\_м), БРФФИ (№ X18P-032).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хахалкин В.В. Формирование структуры и свойства горячепрессованной керамики ZrO<sub>2</sub>–MgO: дис. ... канд. техн. наук по специальности 05.16.09 – материаловедение. Томск. 2011. 178 с.
2. Haw J.F., Zhang J., Shimizu K., Venkatraman T. N., Luigi D.P., Song W., Barich D.H., Nicholas J.B. NMR and Theoretical Study of Acidity Probes on Sulfated Zirconia Catalysts // J. Am. Chem. Soc. 2000. V. 122. P. 12561–12570.
3. Badwal S.P.S. Ytria Tetragonal Zirconia Polycrystalline Electrolytes for Solid State Electrochemical Cells // Appl. Phys. A. 1990. V. 50. P. 449–462.
4. Mansour N., Mansour K., Stryland E.W.V., Soileau M.J. Diffusion of Color Centers Generated by Two Photon Absorption at 532 nm in Cubic Zirconia // J. Appl. Phys. 1990. V. 67. P. 1465–1477.
5. Li J., Hastings G.W. Oxide Bioceramics: Inert Ceramic Materials in Medicine and Dentistry. L., N.Y.: Chapman & Hall, 1998. P. 340.
6. Ward A.J., Pujari A.A., Costanzo L., Masters A.F., Maschmeyer T. The One-Pot Synthesis, Characterisation and Catalytic Behavior of Mesoporous Silica-Sulfated Zirconia Solids // Catal. Today. 2011. V. 178. P. 187–196.
7. Chen X.-R., Ju Y.-H., Mou C.-Y. Direct Synthesis of Mesoporous Sulfated Silica-Zirconia Catalysts with High Catalytic Activity for Biodiesel via Esterification // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. P. 18731–18737.
8. Zhuang Q., Miller J.M. ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Mixed Oxides as Catalysts for Alcohol Dehydration // Appl. Catal. A. 2001. V. 209. P. 1–6.
9. Gomez R., Lopez T., Tzompantzi F., Garciafigueroa E., Acosta D.W., Novaro O. Zirconia/Silica-Gel Catalysts: Effect of the Surface Heterogeneity on the Selectivity of

- 2-propanol Decomposition // *Langmuir*. 1997. V. 13. P. 970–973.
10. *Krivtsov I.V., Titova Yu. A., Ilkaeva M.V., Avdin V.V., Fedorova O.V., Khainakov S.A., Garcia J.R., Rusinov G.L., Charushin V.N.* Catalysts for Enantioselective Biginelli Reaction Based on the Composite Silica-Zirconia Xerogels, Prepared Using Different Zirconium Sources // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2014. V. 69. P. 448–452
11. *Titova Yu.A., Gruzdev D.A., Fedorova O.V., Alisienok O.A., Murashkevich A.N., Krasnov V.P., Rusinov G.L., Charushin V.N.* New Chiral Proline-Based Catalysts for Silicon and Zirconium Oxides-Promoted Asymmetric Biginelli Reaction // *ChHC*. 2018. V. 54. № 4. P. 417–427.
12. *Bosman H.J.M., Kruissink E.S., J. Van der Spoel, F. Van der Brink.* Characterization of the Acid Strength of  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  Mixed Oxides // *J. Catal.* 1994. V. 148. P. 660–672.
13. *Santos M.A.F., Lôbo I.P., Cruz R.S.* Synthesis and Characterization of Novel  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  Mixed Oxides // *Mater. Res.* 2014. V. 17. № 3. P. 700–707.
14. *Siddiquey I.A., Furusawa T., Sato M., Bahadur N.M., Uddin Md.N., Suzuki N.* A Rapid Method for the Preparation of Silica-Coated  $\text{ZrO}_2$  Nanoparticles by Microwave Irradiation // *J. Ceram. Int.* 2011. № 37. P. 1755–1760.
15. *Zhan Z., Zeng H.C.* A Catalyst-Free Approach for Sol-Gel Synthesis of Highly Mixed  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$  Oxides // *J. Non-Cryst. Solids*. 1999. V. 243. P. 26–38.
16. *Krivtsov I.V., Ilkaeva M.V., Avdin V.V., Zherebtsov D.A.* Properties and Segregation Stability of the Composite Silica-Zirconia Xerogels Prepared via “Acidic” and “Basic” Precipitation Routes // *J. of Non-Cryst. Solids*. 2013. V. 362. P. 95–100.
17. *Soled S., McVicker G.B.* Acidity of Silica-Substituted Zirconia // *Catal. Today*. 1992. V. 14. P. 189–194.
18. *Слинкин А.А., Клячко А.Л., Шпиро Е.С., Капустин Г.И., Кучерова Т.Н., Стахеев А.Ю., Ермолов Л.В.* Текстура, структура, поверхностные и каталитические свойства силикагеля, модифицированного методом химического смешения // *Кинетика и катализ*. 1991. Т. 32. Вып. 3. С. 725–732.
19. *Клячко А.Л., Бруева Т.Р., Капустин Г.И., Кучеров А.В., Ермолов Л.В., Слинкин А.А.* Текстура, структура, поверхностные и каталитические свойства силикагеля, модифицированного методами химического смешения // *Кинетика и катализ*. 1991. Т. 32. Вып. 3. С. 733–739.
20. *Слинкин А.А., Харсон М.С., Дергачев А.А., Удальцова Е.А., Ермолов Л.В.* Текстура, структура, поверхностные и каталитические свойства силикагеля, модифицированного методом химического смешения // *Кинетика и катализ*. 1991. Т. 32. Вып. 4. С. 934–939.
21. *Кондратенко Н.Е., Барвинок Г.М., Сычев М.М., Шуров А.Ф., Малыгин Н.Д.* Исследование материалов системы  $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ , полученных золь-гель-методом // *Неорган. материалы*. 1991. Т. 27. № 2. С. 300–305.
22. *Дьяконов С.С., Лыгин В.И., Шалумов Б.С., Шеналин К.Л., Кузнецов А.И., Костина В.М., Расторгуев Ю.И.* ИК-спектроскопическое исследование высокодисперсного силикагеля, легированного диоксидом циркония // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. 1984. Т. 20. № 1. С. 97–101.
23. *Miki Niwa, Naonobu Katada, Yuichi Murakami* Generation of Acid Sites by  $\text{SiO}_2$  Deposition on Groups IVB Metal Oxides // *J. Catal.* 1992. V. 134. P. 340–348.
24. *Murashkevich A.N., Alisienok O.A., Maksimovskikh A.I., Fedorova O.V.* Synthesis and Thermoanalytical Study of  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  Composites Modified with Macrocyclic Endoreceptors // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. № 3. P. 336–343.
25. *Murashkevich A.N., Alisienok O.A., Zharskii I.M.* Physicochemical and Photocatalytic Properties of Nanosized Titanium Dioxide Deposited on Silicon Dioxide Microspheres // *Kinet. Catal.* 2011. V. 52. № 6. P. 809–816.
26. *Fedorova O.V., Titova Yu.A., Vigorov A.Yu., Toporova M.S., Alisienok O.A., Murashkevich A.N., Krasnov V.P., Rusinov G.L., Charushin V.N.* Asymmetric Biginelli Reaction Catalyzed by Si, Ti and Al Oxides // *Catal. Lett.* 2016. V. 146. № 2. P. 493–498.