

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ

УДК 542.97

DOI: 10.17223/24135542/7/6

К.Н. Макарова¹, М.Е. Малышев²,
В.Н. Панченко^{1,2}, А.Б. Аюпов², М.Н. Тимофеева^{1,2}

¹Новосибирский государственный технический университет (г. Новосибирск, Россия)

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, Россия)

Железосодержащие мезопористые мезофазные силикатные материалы как эффективные катализаторы синтеза 1,5-бензодиазепина из о-фенилендиаминa и ацетона

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН
(проект № 0303-2016-0007).

Изучены каталитические свойства железосодержащих мезопористых мезофазных силикатных материалов (Fe-МММ-2) в реакции конденсации о-фенилендиаминa с ацетоном в 1,5-бензодиазепин. Показано, что в присутствии Fe-МММ-2 реакция эффективно протекает при 50°C с максимальным выходом 1,5-бензодиазепина 86–88%.

Ключевые слова: 1,5-Бензодиазепин; о-Фенилендиамин; ацетон; железосодержащие мезопористые мезофазные силикатные материалы; кислотный катализ.

Бензодиазепины – гетероциклические системы, содержащие два атома азота в семичленном кольце, являются важным классом биологически активных соединений, широко применяемых в медицине в качестве успокаивающих и гипнотически действующих средств, а также для снятия мышечных спазмов [1]. Одним из методов получения соединений данного класса является реакция конденсации о-фенилендиаминa (**I**) с кетонами. В качестве катализаторов в литературе предложено использовать кислотные катализаторы Бренстедовского и Льюисовского типа ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ [2], $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ [3], $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ [4], Amberlyst-15 [5], ZnCl_2 [6], YbCl_3 [7], $\text{InBr}_3/\text{InCl}_3$ [8] и др.). Однако многие из них имеют свои недостатки. Поэтому поиск новых каталитических систем является важной задачей.

В данной работе представлены результаты исследования каталитических свойств железосодержащих мезопористых мезофазных силикатных

материалов (Fe-МММ-2) в реакции конденсации (I) с ацетоном в 1,5-бензодиазепин (рис. 1).

Эти материалы могут представлять интерес для катализа благодаря своим уникальным текстурным и физико-химическим свойствам [9], таким как высокая удельная поверхность, однородное распределение мезопор диаметром 3–4 нм, наличие кислых центров и др. Недавно высокая эффективность данных систем как катализаторов кислотного типа была показана в реакции изомеризации эпоксида α -пинена в камфоленовый альдегид [10].

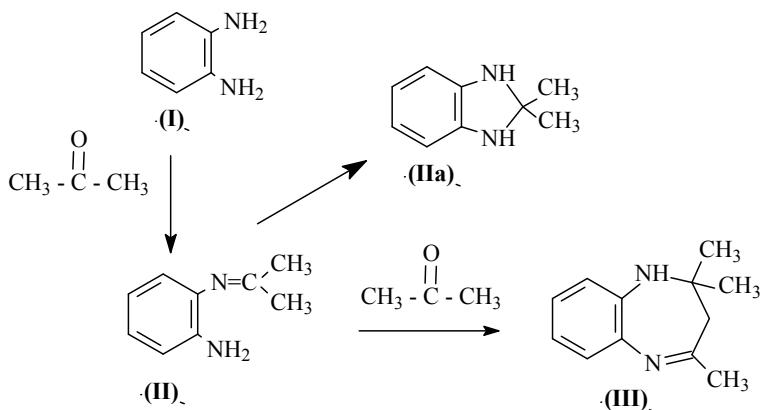


Рис. 1. Реакция конденсации о-фенилендиамина с ацетоном

Целью данной работы было исследование каталитических свойств Fe-МММ-2 с содержанием железа 1,0–5,9 масс. % и установление зависимости скорости реакции и выхода 1,5-дибензодиазепина (III) от его содержания в силикатной матрице.

Экспериментальная часть

В работе использовали о-фенилендиамин (99,0%, Sigma-Aldrich), ацетон (Sigma-Aldrich), метанол (Acros Organics). Железосодержащие мезопористые мезофазные материалы (Fe-МММ-2) с содержанием железа 1,0–5,9 масс. % были получены золь-мезофазным способом с использованием цетилтриметиламмоний бромида (СТАВ), $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck), описанным в [9]. Химический состав и текстурные характеристики приведены в табл. 1.

Текстурные характеристики исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора Quantachrome Quadrasorb EVO. Природа кислотных центров была исследована методом ИК спектроскопии с использованием пиридина в качестве молекулы-зонда. ИК спектры регистрировали на приборе Shimadzu FTIR-8400S.

Т а б л и ц а 1

Содержание железа и текстурные характеристики Fe-МММ-2 материалов

Показатель	Fe, масс. %	Текстурные свойства			
		a_s , м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	D, нм
1,0% Fe-МММ-2	1,0	925	0,52	0,44	3,0
1,7% Fe-МММ-2	1,7	941	0,51	0,45	3,0
3,9% Fe-МММ-2	3,9	925	0,47	0,45	3,0
5,9% Fe-МММ-2	5,9	917	0,49	0,43	3,0

Примечание. a_s – удельная поверхность; $V_{\text{мезо}}$ – объем мезопор; V_{Σ} – общий объем пор; D – диаметр пор.

Реакцию конденсации (I) с ацетоном проводили в стеклянном термостатированном реакторе, снабженном мешалкой и обратным холодильником. Катализаторы перед каждым экспериментом активировались прокаливанием при 200°C в течение 2 ч для удаления адсорбированной воды. В реактор загружали 0,1 ммоль (I), 0,25 ммоль ацетона, 0,01 г декана (в качестве стандарта), 4 мл метанола и смесь нагревали до 50°C. При перемешивании в реактор добавляли 0,015 г катализатора. Момент прибавления катализатора считали за начало реакции катализатора. Через определенные интервалы времени отбирали пробы и анализировали методом ГЖХ. Хроматографический анализ проводили на хроматографе Agilent 7820 с пламенно-ионизационным детектором (капиллярная колонка HP-5 25 м).

Результаты и их обсуждение

Согласно полученным данным Fe-МММ-2 с содержанием железа 1,0–5,9 масс. % являются эффективными катализаторами реакции конденсации (I) с ацетоном. Реакция протекает с высокой скоростью в растворе метанола при 50°C и мольном соотношении ацетон/(I) 2.5 (табл. 2). Реакция протекает гетерогенно. Визуально отмечено, что катализатор представляет собой отдельную фазу. Реакция не идет в отфильтрованной от катализатора реакционной массе. Согласно данным МС-ГЖХ основными продуктами реакции были (II), (IIa) и (III) (рис. 1).

Типичные кинетические кривые накопления продуктов реакции (II), (IIa) и (III) и расходования (I) в ходе реакции показаны на рис. 2. Хорошо видно, что реакция протекает в две стадии. На первой стадии образуется продукт (II) в результате присоединения одной молекулы ацетона к (I). Отметим, что в результате протекания побочной реакции циклизации (II) в реакционной смеси наблюдается незначительное количество побочного продукта (IIa). В течение первых 20–40 мин реакции выход (II) возрастает до 75–85%, а затем снижается. Такая зависимость обусловлена протеканием реакции взаимодействия (II) со второй молекулой ацетона с образова-

нием основного продукта (III). Максимальный выход (III) 86–88% наблюдается через 180 мин.

Т а б л и ц а 2

**Кислотные и каталитические свойства Fe-MMM-2
в реакции конденсации (I) с ацетоном**

Показатель	Каталитические свойства *		Кислотные свойства		
	Конверсия (I), %	Выход (III), %	Σ (ЛКЦ + БКЦ), $\mu\text{моль/г}$	БКЦ	
				Н _{БКЦ} , $\mu\text{моль/г}$	РА, кДж/моль
1,0% Fe-MMM-2	75,0	68,2	6,2	0,5	1185
1,75% Fe-MMM-2	92,4	71,8	13,2	2,8	1175
3,9% Fe-MMM-2	91,7	75,4	23,6	6,2	1180
5,9% Fe-MMM-2	85,5	77,6	20,7	5,9	1188

*Условия реакции: 0,1 ммоль (I); 0,25 ммоль ацетона; 0,015 г катализатора; 4 мл MeOH, 50°C, 150 мин.

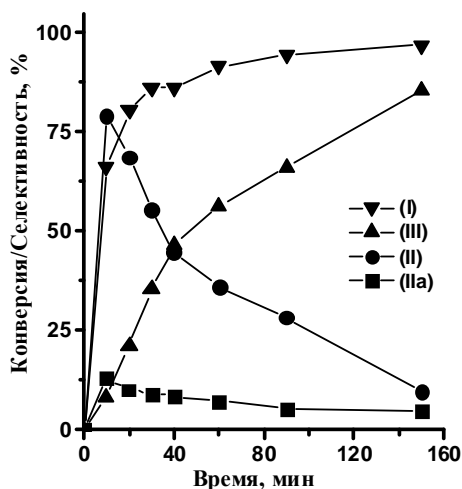


Рис. 2. Кинетика реакции конденсации (I) с ацетоном в присутствии 3,9%Fe-MMM-2
(Условия реакции: 0,1 ммоль (I); 0,25 ммоль ацетона; 0,015 г 3,9%Fe-MMM;
4 мл MeOH; 50°C)

Экспериментальные данные указывают на то, что конверсия (I) и выход (III) зависят от количества встроенного железа в силикатную матрицу Fe-MMM-2 (табл. 2). С увеличением количества железа выход продукта (III) линейно возрастает. В то же время зависимость «конверсия (I) – количество железа в Fe-MMM-2» имеет вулканообразный характер с максимумом в области 2,1–2,5 масс. %. Такую зависимость можно объяснить несколькими причинами. Прежде всего, это может быть связано с

изменением природы кислых мест с увеличением содержания железа в Fe-МММ-2 (табл. 2). Стоит отметить, что как льюисовские (ЛКЦ), так и бренстедовские (БКЦ) кислотные центры могут катализировать данную реакцию. Согласно данным ИК спектроскопии с использованием пиридина в качестве молекулы-зонда количество железа в Fe-МММ-2 слабо влияет на силу БКЦ (РА) (1175–1188 кДж/моль) (табл. 2). В то же время изменение количества Fe с 1,0 до 5,9 масс. % сопровождается ростом числа БКЦ и ЛКЦ (табл. 2). Можно предположить, что общее количество кислотных мест ($\Sigma(\text{ЛКЦ} + \text{БКЦ})$) в Fe-МММ-2 является одним из факторов, влияющих на активность Fe-МММ-2. Как видно из данных, представленных в табл. 2, выход (III) возрастает с увеличением общего количества кислотных центров. В то же время конверсия (I) слабо зависит от их числа, что вероятно, связано с изменением олигомерного состояния ионов железа в силикатной матрице. Ранее методом УФ-ДО [9] было показано образование олигомерных частиц Fe_2O_3 в образцах Fe-МММ-2 с содержанием железа выше 1,7 масс. %.

Изменение эффективности одного активного центра (TON) (формула (1)) с увеличением содержания железа позволяет оценить влияние олигомерного состояния ионов железа в силикатной матрице на каталитические свойства Fe-МММ-2:

$$\text{TON} = \frac{\Delta(\text{III})}{N_{\Sigma(\text{ЛКЦ} + \text{БКЦ})}}, \quad (1)$$

где TON – эффективность кислотного центра, $\Delta(\text{III})$ – выход (III), ммоль; $N_{\Sigma(\text{ЛКЦ} + \text{БКЦ})}$ – количество кислотных центров, ммоль/г. Для 1% Fe-МММ-2 и 1,7% Fe-МММ-2 за 150 мин реакции величины TON равны 733 и 364 соответственно. Это указывает на снижение активности одного активного центра с увеличением содержания железа в системе. Отметим, что аналогичное влияние изменения олигомерного состояния железа в силикатной матрице на каталитические свойства Fe-МММ-2 было показано в реакции изомеризации эпоксида α -пинена в камфоленовый альдегид [10].

В табл. 3 показаны результаты сравнения каталитических свойств самой активной системы 1,7% Fe-МММ-2 с цеолитными системами, представленными в работе [11]. Хорошо видно, что в присутствии этого катализатора выход (I) составляет 81–88% за 3–6 ч. За 5 ч проведения реакции в отсутствие растворителя при 50°C и мольном соотношении ацетон/(I) 4,0 выход (I) достигает 86% (опыт 3). При проведении реакции в растворе метанола время достижения 86% снижается до 3 ч (опыт 1). Кроме того, заметим, что катализатор позволяет получать (I) с высоким выходом и при 25°C (опыт 2). В целом 1,7% Fe-МММ-2 по своим каталитическим свойствам не уступает цеолитам Heulandite и HY (опыты 6 и 7) и существенно превосходит H-ZSM-5 и β -Zeolite (опыты 4 и 5), что, вероятно, обусловлено их низкой кислотностью.

Т а б л и ц а 3

Реакция конденсации (I) с ацетоном в присутствии 1,7% Fe-МММ-2 и цеолитов *

№	Показатель	T, °C	Время, ч	Выход (III), %	Ссылка
1	1,7%Fe-МММ-2 ²	50	3	88	Данная работа
2	1,7%Fe-МММ-2 ³	25	6	86	Данная работа
3	1,7%Fe-МММ-2	50	5	86	Данная работа
4	β -Zeolite	50	5	39	Данная работа
5	H-ZSM-5	50–55	7	52	[11]
6	Heulandite	50–55	5	81	[11]
7	HY	50–55	3	82	[11]

*0,1 ммоль (I); 4,0 ммоль ацетона; 0,02 г катализатора; ²0,1 ммоль (I); 4,0 ммоль ацетона; 4 мл MeOH; ³0,1 ммоль (I); 4,0 ммоль ацетона; 0,10 г катализатора.

Заключение

Изучена возможность применения железосодержащих мезопористых мезофазных силикатных материалов (Fe-МММ-2) в качестве катализаторов реакции конденсации о-фенилендиамина с ацетоном в 1,5-бензодиазепин. Полученные данные показывают, что скорость реакции и выход продукта можно целенаправленно регулировать, изменяя количество встроенного в силикатную матрицу ионов железа. В присутствии Fe-МММ-2 систем с содержанием железа не более 1,5–2,0 масс. % наблюдаются максимальная скорость реакции и выход 1,5-бензодиазеина. Такие системы с преимущественно изолированными и/или слабо олигомеризованными ионами железа имеют наибольшее количество кислотных центров.

Авторы выражают благодарность канд. хим. наук С.А. Приходько за анализ образцов методом масс-спектрометрии.

Литература

1. Kaur R.J., Gagandeep K. Silicotungstic acid in organic synthesis: Synthesis of 1, 5-benzodiazepines and β -amino carbonyl compounds // Res. J. Chem. Sci. 2013. Vol. 3. № 4. P. 59–64.
2. Schutz H. In benzodiazepines. Springer: Heidelberg, Germany, 1982. Landquist JK // Comprehensive Heterocyclic Chemistry / eds. Katritzky A.R. & Rees C.W. UK, Oxford : Pergamon, 1984. Vol. 1, № 66.
3. Reddy B.M., Sreekanth P.M. An efficient synthesis of 1,5-benzodiazepine derivatives catalyzed by a solid superacid sulfated zirconia // *Tetrahedron Lett.* 2003. Vol. 44. P. 4447–4449.
4. Joshi Y.C., Kavita S.S., Joshi P., Rajeshkumar. Silica sulfuric acid as a mild and efficient reagent for the synthesis of 1, 4-diazepine and 1, 5-benzodiazepine derivatives // J. Korean Chem. Soc. 2011. Vol. 55, № 4. P. 638–643.
5. Yadav J.S., Reddy B.V.S., Eshwaraian B., Anuradha K. Amberlyst-15®: a novel and recyclable reagent for the synthesis of 1, 5-benzodiazepines in ionic liquids // *Green. Chem.* 2002. Vol. 4. P. 592–594.
6. Pasha M. A., Jayashankara V. P., Synthesis of 1, 5-benzodiazepine derivatives catalysed by zinc chloride // *Heterocycles.* 2006. Vol. 68. P. 1017–1023.

7. Balakrishna M.S., Kaboundin B. A simple and new method for the synthesis of 1,5-benzodiazepine derivatives on a solid surface // *Tetrahedron*. 2001. Vol. 42. P. 1127–1129.
8. Yadav J.S., Reddy B.V.S., Praveenkumar S., Nagaigh K. Indium (III) bromide: A novel and efficient reagent for the rapid synthesis of 1, 5-benzodiazepines under solvent-free conditions // *Synthesis*. 2005. Vol. 3. P. 480–484.
9. Timofeeva M.N., Mel'gunov M.S., Kholdeeva O.A., Malyshev M.E., Shmakov A.N., Fenelonov V.B., Full phenol peroxide oxidation over Fe-MMM-2 catalysts with enhanced hydrothermal stability // *Appl. Catal. B: Environ.* 2007. Vol. 75. № 3–4. P. 290–297.
10. Timofeeva M.N., Panchenko V.N., Hasan Z., Khan N.A., Mel'gunov M.S., Abel A.A., Matrosova M.M., Volcho K.P., Jung S.H. Effect of iron content on selectivity in isomerization of alpha-pinene oxide to campholenic aldehyde over Fe-MMM-2 and Fe-VSB-5 // *Appl. Catal. A: Gen.* Vol. 469, № 17. P. 427–433.
11. Tajbakhsh M., Heravi M.M., Mohajerani B., Ahmadi A.N., Solid acid catalytic synthesis of 1,5-benzodiazepines: A highly improved protocol // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006. Vol. 247. P. 213–215.

Авторский коллектив:

Макарова Кристина Николаевна, студентка кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: kristina-kristina-makarova@mail.ru

Малышев Михаил Евгеньевич, инженер Института катализа СО РАН (г. Новосибирск, Россия). E-mail: mem@catalysis.ru

Панченко Валентина Николаевна, канд. хим. наук, н.с. ИК СО РАН; доцент кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: panchenko@catalysis.ru

Аюпов Артем Борисович, м.н.с. Института катализа СО РАН (г. Новосибирск, Россия). E-mail: artem@catalysis.ru

Тимофеева Мария Николаевна, д-р хим. наук, в.н.с. ИК СО РАН; профессор кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета (г. Новосибирск, Россия). E-mail: timofeeva@catalysis.ru

Tomsk State University Journal of Chemistry, 2017, 7, 62-70. DOI: 10.17223/24135542/7/6

K.N. Makarova¹, M.E. Malushev², V.N. Panchenko^{1,2}, A.B. Ayupov², M.N. Timofeeva^{1,2}

¹ *Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia)*

² *Boriskov Institute of Catalysis SB RAS (Novosibirsk, Russia)*

Fe-containing mesoporous mesophase silica materials as effective catalysts for synthesis of 1,5-benzodiazepine from o-phenylenediamine and acetone

Benzodiazepines and their derivatives are a very important class of nitrogen-containing heterocyclic compounds with biological activity. They are widely used in medicine as antidepressants and in analgesic and sedative compounds. Currently, condensation of o-phenylenediamine (I) with ketones is one of the methods for synthesizing 1.5 benzodiazepine. Here we demonstrated synthesis of 1.5 benzodiazepine from o-phenylenediamine and acetone in the presence of Fe-containing mesoporous mesophase silica materials (Fe-MMM-2).

Fe-MMM-2 materials have been synthesized by a sol-mesophase route under mild acidic conditions at pH 2. These materials were characterized by a combination of physicochemical methods, such as XRD, N₂ adsorption measurements, and IR spectroscopy.

Fe-MMM-2 possesses a hexagonal structure with uniform mesopores (a diameter of 3.75–3.85 nm and silicate wall thickness of 1.3–1.4 nm) and does not have micropores. This material also has high internal and low external surface areas (900–950 m²/g). According to IR spectroscopy using pyridine as the probe molecule, Fe-MMM-2 materials have acid sites (proton affinity (PA) 1175–1188 kJ/mol) and therefore can have potential in acid-type reactions.

Reaction was carried out at 50°C, with aceton/(I) mol/mol ratio of 2.5 in methanol as the major reaction medium. It was found that in the presence of Fe-MMM-2, the main product was 1.5 benzodiazepine with 68–88% yield. The maximum yield of (III) was 85–88% in presence of 1.7% Fe-MMM for 180 min.

Fe content affected the performance of Fe-MMM-2. The yield of 1.5 benzodiazepine increases linearly with the increase of Fe content. At the same time, correlation between conversion of (I) and Fe content in Fe-MMM-2 is dome-shaped, with maximum conversion at 2–3 wt% of Fe. This phenomenon was related to effects of the Fe oligomeric state and surface acidity, which vary with Fe content. The high reaction rate and yield of 1.5 benzodiazepine are achieved with isolated iron sites in framework of Fe-MMM-2. The maximum yield of 1.5 benzodiazepine was 86–88% under the condition investigated in the presence of 1.7% Fe-MMM-2.

The catalytic performance of the most active Fe-MMM-2 sample with 1.7 wt% was compared with that of H-ZSM-5, zeolite- β , and zeolites under solvent-free conditions, with a 4/1 molar ratio of acetone/(I) at 50 °C. In the presence of 1.7% Fe-MMM, an 86% yield of (III) was observed after 5 h. Activity of 1.7% Fe-MMM-2 was comparable to that of zeolites such as zeolite HY (Si/Al 2.5, framework type FAU) and zeolite Heulandite (Si/Al 5, framework type HEU). At the same time, zeolites such as zeolite H-ZSM-5 (Si/Al 28, framework type MFI) and β -Zeolite (Si/Al 30, framework type BEA) show lower activity than 1.7% Fe-MMM-2 that can be explained by the difference in surface acidity.

References

1. Kaur R. J., Gagandeep K. Silicotungstic acid in organic synthesis: Synthesis of 1, 5-benzodiazepines and β -amino carbonyl compounds. *Res. J. Chem. Sci.* 2013;3(4):59–64
2. Schutz H., In benzodiazepines. Springer: Heidelberg, Germany, (1982). Landquist JK. In Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Katritzky AR & Rees CW., Eds., Vol.1, Pergamon, Oxford, UK, 166, (1984)
3. Reddy B. M., Sreekanth P. M. An efficient synthesis of 1,5-benzodiazepine derivatives catalyzed by a solid superacid sulfated zirconia. *Tetrahedron Lett.* 2003;44:4447–4449
4. Joshi Y. C., Kavita S. S., Joshi P., Rajeshkumar Silica sulfuric acid as a mild and efficient reagent for the synthesis of 1, 4-diazepine and 1, 5-benzodiazepine derivatives. *J. Korean Chem. Soc.* 2011;55(4):638–643
5. Yadav J. S., Reddy B. V. S., Eshwaraian B., Anuradha K. Amberlyst-15®: a novel and recyclable reagent for the synthesis of 1, 5-benzodiazepines in ionic liquids. *Green. Chem.* 2002;4:592–594
6. Pasha M.A., Jayashankara V.P. Synthesis of 1,5-benzodiazepine derivatives catalysed by zinc chloride. *Heterocycles.* 2006;68:1017–1023
7. Balakrishna M. S., Kaboundin B. A simple and new method for the synthesis of 1,5-benzodiazepine derivatives on a solid surface. *Tetrahedron.* 2001;42:1127–1129
8. Yadav J. S., Reddy B. V. S., Praveenkumar S., Nagaigh K. Indium (III) bromide: A novel and efficient reagent for the rapid synthesis of 1, 5-benzodiazepines under solvent-free conditions. *Synthesis.* 2005;3:480–484

9. Timofeeva M. N., Mel'gunov M. S., Kholdeeva O. A., Malyshev M. E., Shmakov A. N., Fenelonov V. B. Full phenol peroxide oxidation over Fe-MMM-2 catalysts with enhanced hydrothermal stability. *Appl. Catal. B: Environ.* 2007;75(3-4):290-297
10. Timofeeva M. N., Panchenko V. N., Hasan Z., Khan N. A., Mel'gunov M. S., Abel A. A., Matrosova M. M., Volcho K. P., Jhung S.H. Effect of iron content on selectivity in isomerization of alpha-pinene oxide to campholenic aldehyde over Fe-MMM-2 and Fe-VSB-5. *Appl. Catal. A: Gen.* 2014;469(17):427-433
11. Tajbakhsh M., Heravi M. M., Mohajerani B., Ahmadi A. N., Solid acid catalytic synthesis of 1,5-benzodiazepines: A highly improved protocol. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2006;247:213-215

Information about authors:

Makarova Kristina N., student of Department of Ecological Problems of Technosphere Safety Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia). E-mail: kristina-kristi-makarova@mail.ru

Malushev Mikhail E., workman of Boreskov Institute of Catalysis SB RAS (Novosibirsk, Russia). E-mail: mem@catalysis.ru

Panchenko Valentina N., Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher of Boreskov Institute of Catalysis SB RAS; associate professor of Department of Ecological problems of Technosphere Safety Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia). E-mail: panchenko@catalysis.ru.

Ayupov Artem B., research assistant of Boreskov Institute of Catalysis SB RAS (Novosibirsk, Russia). E-mail: artem@catalysis.ru.

Timofeeva Maria N., Doctor of Chemical Sciences, Leading Research Fellow of Boreskov Institute of Catalysis SB RAS; Professor of Department of Ecological problems of Technosphere Safety Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia). E-mail: timofeeva@catalysis.ru